

Волинський національний університет імені Лесі Українки  
Факультет хімії, екології та фармації  
Кафедра хімії та технологій

**О. М. Строк,  
І. А. Іващенко**

# **ЗАГАЛЬНА ХІМІЯ**

**Конспект лекцій**

Луцьк – 2020

УДК 54(042.4)  
3-14

*Рекомендовано до друку науково-методичною радою Волинського національного університету імені Лесі Українки (протокол № 2 від 21 жовтня 2020 р.)*

**Рецензенти:**

**Лавринюк З. В.**, кандидат хімічних наук, доцент кафедри екології та охорони навколишнього середовища Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**Шемет В. Я.**, кандидат хімічних наук, доцент кафедри матеріалознавства Луцького національного технічного університету.

**О. М. Строк, І. А. Іващенко**

**3-14 Загальна хімія:** Конспект лекцій для студ. спеціальностей – 014 Середня освіта (Хімія), 102 Хімія, 161 Хімічні технології та інженерія. Видання перше. / Укладачі: Оксана Мар'янівна Строк, Інна Алімівна Іващенко. – Луцьк: П “Зоря–плюс” ВОО ВОІ СОІУ, 2020. – 166 с.

Конспект лекцій містить тематичний план лекційних занять, текст лекцій та список рекомендованої літератури. Видання перше.

Для студентів I курсу спеціальностей – 014 Середня освіта (Хімія), 102 Хімія, 161 Хімічні технології та інженерія.

УДК 54(042.4)

3-14

© Строк О. М, Іващенко І. А., 2020

## ЗМІСТ

<i>Пояснювальна записка</i>	4
<b><i>Змістовий модуль 1. Класи неорганічних сполук. Основні поняття та закони хімії</i></b>	5
Тема 1. Класифікація неорганічних сполук. Комплексні сполуки	5
Тема 2. Основні поняття та закони хімії.	24
Тема 3. Агрегатний стан речовин. Закони газуватого стану	29
<b><i>Змістовий модуль 2. Будова атома. Періодичний закон</i></b>	37
Тема 4. Будова атома Гідрогену	37
Тема 5. Квантово-механічні моделі атома. Стан електрону у багатоелектронних атомах	42
Тема 6. Атомні ядра	50
Тема 7. Періодичний закон та періодична система хімічних елементів.	57
<b><i>Змістовий модуль 3. Хімічний зв'язок. Будова речовини</i></b>	58
Тема 8. Загальна характеристика хімічного зв'язку	58
Тема 9. Ковалентний зв'язок	66
Тема 10. Інші типи хімічної взаємодії	82
<b><i>Змістовий модуль 4. Закономірності перебігу хімічних реакцій</i></b>	89
Тема 11. Основи хімічної термодинаміки. Термохімія	89
Тема 12. Хімічна кінетика	101
Тема 13. Хімічна рівновага. Каталіз	109
<b><i>Змістовий модуль 5. Дисперсні системи</i></b>	115
Тема 14. Класифікація дисперсних систем. Розчини.	115
Тема 15. Колігативні властивості розчинів.	122
Тема 16. Властивості розчинів електролітів.	126
Тема 17. Водневий показник. Йонні рівноваги Гідроліз солей.	132
<b><i>Змістовий модуль 6. Електрохімічні процеси</i></b>	140
Тема 18. Електрохімічні властивості металів. Хімічні джерела струму.	140
Тема 19. Електроліз. Корозія металів.	150
Тема 20. Окисно-відновні реакції.	157
<b><i>Бібліографія</i></b>	164

### **Пояснювальна записка**

Навчальна дисципліна «Загальна хімія» читається студентам галузей знань – 10 «Природничі науки» та 01 «Освіта», спеціальностей – 014 Середня освіта (Хімія), 102 «Хімія», освітньої програми «Хімія» протягом I-го року навчання в першому семестрі. Згідно з навчальним планом на вивчення дисципліни відводиться 118 аудиторних годин – 46 лекційних, 48 лабораторних та практичних.

Щоб оволодіти хімічними знаннями, систематичне вивчення відомих істин хімічної науки повинно поєднуватися із засвоєнням методики хімічного експерименту та навичок самостійного виконання експериментальних хімічних досліджень.

Тому, **метою** викладання навчальної дисципліни «Загальна хімія» є:

1) загально-виховна і розвиваюча функції, що полягають у формуванні наукового світогляду і моральних якостей студента, у розвитку сучасних форм теоретичного мислення, у здатності аналізувати явища;

2) практична функція, що пов'язана із засвоєнням провідних ідей, понять і законів хімії, з формуванням умінь і навичок для застосування хімічних законів і процесів, використання хімічних речовин і матеріалів у сучасній техніці.

При викладанні дисципліни постійно підкреслюється конкретний зв'язок питань, що розглядаються за програмою курсу, з питаннями, які можуть виникнути у практичній діяльності хіміка.

**Основними завданнями** вивчення дисципліни «Загальна хімія» є:

- розвинути у студентів хімічне мислення і діалектичний світогляд;
- домогтись твердого засвоєння основних теорій і законів загальної та неорганічної хімії;
- навчити студентів поводитись і працювати у хімічній лабораторії, засвоїти правила техніки безпеки;
- виробити у студентів навички хімічного експерименту;
- навчити студентів співставляти теоретично набуті знання з експериментально одержаними;
- навчити студентів розв'язувати хімічні задачі з усіх розділів курсу;
- показати взаємозв'язок неорганічної хімії з виробництвом, побутом, живою та неживою природою.

Конспект лекцій відповідає програмі навчальної дисципліни «Загальна хімія» і є необхідним навчально-методичним виданням. У конспекті лекцій послідовно викладений теоретичний матеріал згідно змістових модулів дисципліни, що допоможе студентам у підготовці до лабораторних та практичних занять, модульних контрольних робіт та іспиту.

# ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 1.

## КЛАСИ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ЗАКОНИ ХІМІЇ

### ТЕМА 1

#### КЛАСИФІКАЦІЯ ТА НОМЕНКЛАТУРА НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК. КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ

#### 1. Класифікація неорганічних сполук

Неорганічні сполуки за схожістю властивостей та будови поділяють на певні класи, що визначаються як кількісним і якісним складом, так і природою хімічного зв'язку.

Хімічні сполуки класифікують:

- 1.) *За відношенням щодо законів стехіометрії – постійного та змінного складу;*
- 2.) *за ефектом теплоутворення – екзо– та ендотермічні;*
- 3.) *за кількістю елементів, що входять до її складу, – бінарні, тернарні, тетрарні, пентарні тощо;*
- 4.) *за функціональними ознаками – кислоти, основи, солі.*

Однак жоден з принципів класифікації не може претендувати на абсолютність. Тому кожним з принципів користуються при розгляді тих властивостей, які покладені в основу даної класифікації.

Більш глобально речовини поділяють на *прості (гомосполуки) та складні (гетеросполуки).*

*Прості* речовини складаються з атомів одного елемента (метали, неметали, металоїди). Їх склад завжди постійний. Однак явища алотропії, поліморфізму та наявність дефектів у реальних кристалах роблять залежними властивості простих речовин від їх хімічної та кристалохімічної будови. (З 110 хімічних елементів: 88 – метали, 22 – неметали; межа переходу – діагональ Цинтля нечітка).

*Гетеросполуки* – продукти взаємодії атомів різних хімічних елементів. Найпростіші, що складаються з атомів двох елементів, – *бінарні*. Це проміжні фази в двохкомпонентних системах, утворених простими речовинами. Серед них зустрічаються сполуки як сталого, так і змінного складу. Сталий склад мають сполуки переважно молекулярної будови. Сполуки з координаційною будовою завжди змінного складу (дальтоніди, бертоліди).

#### 1.2. Бінарні сполуки

До *бінарних* сполук належать:

- гідриди (сполуки, у яких Н (-1): LiH, CaH<sub>2</sub>);
- галогеніди (флуориди, хлориди тощо);
- халькогеніди (оксиди, сульфіді, (-2));
- пніктогеніди (нітриди, фосфіді тощо (-3));
- карбіді, силіциди, бориди.

Особливе місце серед бінарних сполук займають сполуки з Оксигеном. За складом і властивостями їх поділяють на **оксиди, пероксиди, супероксиди, субоксиди і озоніди**.

**Оксиди** – бінарні сполуки, які складаються з двох елементів, один з яких обов'язково є Оксиген зі ступенем окиснення  $-2$  ( $O^{-2}$ ), причому ні атоми Оксигену, ні атоми елемента, який утворює оксид, безпосередньо між собою не зв'язані. Лише в оксидах співвідношення компонентів відповідає правилам валентності, а Оксиген має ступінь окиснення  $-2$ . Усі інші сполуки з Оксигеном не підлягають правилам валентності:

- пероксиди; ст. ок.  $-1$  ( $K_2O_2$ );
- супероксиди, ст. ок.  $-1/2$  ( $KO_2$ );
- озоніди, ст. ок.  $-1/3$  ( $KO_3$ );
- субоксиди, для яких поняття ступеня окиснення позбавлене сенсу (вважається  $= 0$ ,  $Ti_6O$ ).

Сполуки Оксигену з Флуором належать до флуоридів (ст. ок.  $O = +2$ ,  $OF_2$ ).

### 1.2.1. Оксиди

Враховуючи, що ступені окиснення хімічних елементів в оксидах можуть змінюватись в межах від  $+1$  до  $+8$ , загальні формули оксидів можна записати так ( $E$  – елемент):  $E_2O$ ,  $EO$ ,  $E_2O_3$ ,  $EO_2$ ,  $E_2O_5$ ,  $EO_3$ ,  $E_2O_7$ ,  $EO_4$ .

#### 1.2.1.1. Структурні формули оксидів

Для кращого розуміння будови та властивостей хімічних сполук важливо вміти писати їх структурні формули, тобто формули будови, які показують порядок сполучення атомів у молекулах. У структурних формулах кожна риска вказує на валентний зв'язок між атомами (дві риски – подвійний зв'язок, три риски – потрійний). Для написання структурної формули оксиду необхідно спочатку визначити ступінь окиснення елемента в оксиді. Після цього, якщо ступінь окиснення елемента парний ( $+2$ ,  $+4$ ,  $+6$  або  $+8$ ), записують символ елемента і сполучають його з відповідною кількістю символів атомів Оксигену подвійними зв'язками.

Наприклад, в  $SO_2$  ступінь окиснення Сульфуру дорівнює  $+4$ ;  $=S=$ ;  $O=S=O$ . Якщо ступінь окиснення елемента в оксиді непарний ( $+1$ ,  $+3$ ,  $+5$  або  $+7$ ), то записаний двічі символ елемента сполучають одинарними зв'язками з одним атомом Оксигену, а решта атомів Оксигену (при ступенях окиснення  $+3$ ,  $+5$  та  $+7$ ) дописують через подвійні зв'язки.

Наприклад:  $Al_2O_3$ , ступінь окиснення алюмінію дорівнює  $+3$ . При написанні структурних формул оксидів слід пам'ятати, що в молекулі оксиду **атоми Оксигену між собою безпосередньо не зв'язані**, і атоми елемента, який утворює оксид, в більшості випадків також між собою безпосередньо не зв'язані.

#### 1.2.1.2. Класифікація оксидів

За хімічними властивостями оксиди поділяють на **солетвірні** (основні, кислотні, амфотерні) та **несолетвірні** ( $NO$ ,  $N_2O$ ,  $SiO$ ,  $CO$ ).

Несолетвірні оксиди – такі, які не здатні сполучатись з іншими оксидами, кислотами або основами з утворенням солей. Несолетвірні оксиди називають індиферентними, що в перекладі з латинської мови означає байдужі.

Солетвірні оксиди – здатні при взаємодії з деякими іншими оксидами, кислотами або основами утворювати солі. Таких оксидів переважна більшість.

### **1.2.1.3. Основні оксиди**

**Основними** називаються оксиди, гідрати яких є основами. Основні оксиди можна визначити як оксиди, не здатні взаємодіяти між собою та з основами і можуть реагувати з речовинами кислотного характеру (кислотними оксидами та кислотами) та амфотерного характеру (останні поводять себе в даному випадку як кислотні) з утворенням солей. Таке визначення є найбільш загальним.

До основних оксидів відносять:

1. Оксиди елементів головних підгруп першої та другої груп, за винятком  $\text{BeO}$ ,  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ .

2. Переважна більшість оксидів елементів побічних підгруп, в яких елементи проявляють нижчі ступені окиснення (більшість елементів побічних підгруп здатна проявляти різні ступені окиснення). Наприклад:  $\text{TiO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{Hg}_2\text{O}$ ,  $\text{HgO}$ .

3. Більшість оксидів лантанодів загальної формули  $\text{E}_2\text{O}_3$  (для церію  $\text{CeO}_2$ ) і більшість оксидів актиноїдів.

Зі сказаного можна зробити висновок, що всі без винятку основні оксиди – оксиди металів (тобто неметали не утворюють основних оксидів), але не всі оксиди металів – основні; серед них є також амфотерні і кислотні.

В основних оксидах метали проявляють звичайно ступінь окиснення +1, +2 або +3, рідше +4 ( $\text{ThO}_2$ ).

Всі основні оксиди за звичайних умов – тверді речовини. З водою добре взаємодіють оксиди лужних металів, лужноземельних металів ( $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$  та  $\text{Ra}$ ) та РЗМ з утворенням розчинних основ – лугів.

### **1.2.1.4. Кислотні оксиди**

**Кислотними** називаються оксиди, гідрати яких є кислотами, тому їх ще називають **ангідридами** кислот. Кислотні оксиди можна визначити як оксиди, не здатні реагувати між собою та з кислотами, можуть взаємодіяти з речовинами основної природи (основними оксидами та основами) та амфотерної природи (останні поводять себе в даному випадку як основні) з утворенням солей. Таке визначення більш загальне.

До кислотних оксидів належать:

1. Переважна більшість оксидів неметалів (за винятком несолетвірних). Наприклад:  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{SeO}_3$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{TeO}_3$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ .

2. Оксиди металів побічних підгруп, в яких метали проявляють вищі ступені окиснення (+5, +6, або +7). Наприклад:  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ .

Більшість кислотних оксидів за звичайних умов – *тверді речовини*:  $B_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $N_2O_5$ ,  $P_2O_5$ ,  $P_2O_3$ ,  $SeO_2$ ,  $TeO_2$ ,  $CrO_3$ ,  $V_2O_5$ ; деякі – *рідини*:  $N_2O_3$ ,  $SO_3$ ,  $Cl_2O_7$ ,  $Mn_2O_7$ , деякі – *гази*:  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $Cl_2O$ .

Більшість кислотних оксидів добре розчиняється у воді з утворенням відповідних оксигеновмісних кислот. Деякі кислотні оксиди у воді нерозчинні:  $SiO_2$ ,  $V_2O_5$  і відповідні кислоти можна одержати непрямим шляхом, наприклад, взаємодією їх водорозчинних солей з кислотами.

#### **1.2.1.5. Амфотерні оксиди**

*Амфотерними* називаються оксиди, гідрати яких здатні проявляти як основні, так і кислотні властивості. Саме амфотерні оксиди, залежно від того, з якими речовинами вони взаємодіють, також здатні проявляти властивості як основних, так і кислотних оксидів.

До амфотерних оксидів відносять:

1. Оксиди деяких елементів головних підгруп:  $BeO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $In_2O_3$ ,  $GeO$ ,  $GeO_2$ ,  $SnO$ ,  $SnO_2$ ,  $PbO$ ,  $PbO_2$ ,  $As_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$  та деякі інші.

2. Оксиди металів побічних підгруп, частіше такі, в яких метали проявляють проміжні ступені окиснення, наприклад:  $Cr_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $ZnO$ . У переважній більшості амфотерних оксидів елементи проявляють ступені окиснення +2, +3, рідше вищий.

Амфотерні оксиди, як і основні, – тверді речовини, у воді нерозчинні. Деякі з них стійкі проти дії різних реагентів: не розчиняються ні у кислотах, ні у лугах ( $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ). Перевести їх у розчини можна лише сплавленням з твердими лугами, карбонатами, дисульфатами тощо.

#### **1.2.1.6. Номенклатура оксидів**

Назви оксидів елементів утворюються переважно таким чином: назва елемента в називному відмінку + (ступінь окиснення) + оксид. Наприклад,  $Sb_2O_3$  – стибій (III) оксид, чи стибій (+3) оксид,  $N_2O_5$  – нітроген (V) оксид, чи нітроген (+5) оксид. Кислотні оксиди називають ще ангідридами відповідних кислот. Наприклад:  $CO_2$  – карбонатний ангідрид,  $SO_3$  – сульфатний ангідрид. Як синоніми для деяких оксидів ще зберігаються давно поширені назви:  $CO_2$  – вуглекислий газ,  $SO_2$  – сірчистий газ.

Окрім того, оксиди ще розрізняють за допомогою префіксів (грецьких числівників), які вказують на кількість атомів Оксигену, що припадає на один атом елемента (гемі- (половина), моно-, сескві- (півтора), ди-, геміпента-, три-, гемігепта-, тетра-). Наприклад,  $N_2O$  – нітроген геміоксид,  $NO$  – нітроген моноксид,  $N_2O_3$  – нітроген сесквіоксид,  $N_2O_4$  – нітроген диоксид,  $N_2O_5$  – нітроген геміпентаоксид,  $OsO_4$  – осмій тетроксид.

#### **1.2.1.7. Хімічні властивості оксидів**

Оксиди здатні взаємодіяти як між собою, так і з основами, амфотерними гідроксидами та кислотами за такими загальними правилами. Позначимо: Основний оксид, основа – [о], Кислотний оксид, кислота – [к], Амфотерний оксид, амфотерний гідрат оксиду – [а], несолетвірний оксид – [нсо].

За кислотно-основною взаємодією реакція відбувається з утворенням солі та води (вода утворюється при використанні основи чи кислоти): [о] +



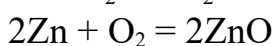
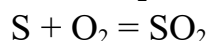
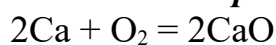
$[к] \rightarrow \text{сіль} + (\text{H}_2\text{O}); [о] + [а] \rightarrow \text{сіль} + (\text{H}_2\text{O}); [а] + [к] \rightarrow \text{сіль} + (\text{H}_2\text{O}); [а] + [а] \rightarrow \text{сіль} + (\text{H}_2\text{O})$ . Реакція не відбувається, якщо:  $[к, о, а] + [нсо] \neq [к] + [к] \neq [о] + [о]$ .

Амфотерні оксиди взаємодіють як з речовинами основного характеру (основними оксидами, основами), проявляючи при цьому властивості кислотних оксидів, так і з речовинами кислотного характеру (кислотними оксидами, кислотами), проявляючи при цьому властивості основних оксидів. В результаті таких реакцій також утворюються солі. Амфотерні оксиди здатні взаємодіяти також між собою та з амфотерними гідроксидами, при цьому одна з речовин проявляє основні (нижчий ступінь окиснення), а друга – кислотні властивості.

#### **1.2.1.8. Одержання оксидів**

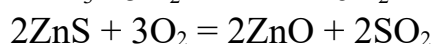
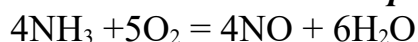
Найпоширенішими методами одержання оксидів є:

##### **1. Взаємодія простих речовин з киснем:**

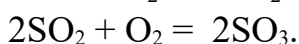
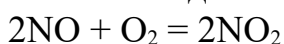


Безпосередньо здатні окиснюватись більшість простих речовин, за винятком благородних газів, галогенів та деяких металів (Au, Ag та ін.). Цим способом на практиці одержують ряд оксидів, наприклад: CuO, PbO, SnO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>2</sub>, тощо.

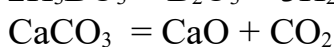
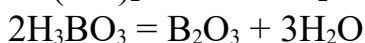
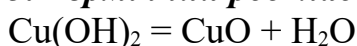
##### **2. Окиснення складних речовин:**



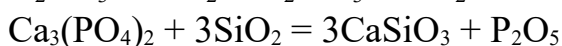
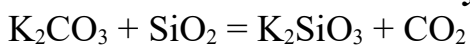
Часто таким чином одержують оксиди з вищим ступенем окиснення елемента з оксидів з нижчим ступенем окиснення:



##### **3. Термічний розклад деяких основ, кислот, солей:**



##### **4. Витіснення одного оксиду іншим, менш летким, при нагріванні:**



#### **1.2.2. Гідроксиди**

**Складні гетеросполуки** містять три і більше компонентів. Якщо бінарні є продуктами взаємодії простих речовин, то складні можна розглядати як продукти взаємодії бінарних.

Важливу групу серед складних гетеросполук складають **гідроксиди** – продукти прямої чи опосередкованої взаємодії оксидів з водою. *Основним оксидам* відповідають *основні гідроксиди (основи)*, *кислотним оксидам* – *кислотні гідроксиди (кислоти)*, *амфотерним* – *амфотерні гідроксиди*

(амфоліти). Склад гідроксидів виражається загальною формулою  $\text{EO}_m(\text{OH})_n$ , де  $m = 0 \dots 4$ , а  $n = 1 \dots 6$  у реально існуючих гідроксидів. Якщо  $m = 0$ , гідроксиди можуть мати як основний, так і кислотний характер ( $\text{H}_3\text{BO}_3$  або  $\text{B}(\text{OH})_3$ ), при чому із збільшенням ступеня окиснення елемента основні властивості послаблюються, а кислотні наростають. Якщо  $m \neq 0$ , гідроксиди носять виключно кислотний характер, і зі зростанням  $m$  сила кислот зростає.

#### 1.2.2.1. Основи

**Основи** – це речовини, до складу яких входять позитивно заряджені йони металу або деякі складні катіони (наприклад, амоній-йон  $\text{NH}_4^+$ ) та негативно заряджені гідроксид-йони  $\text{OH}^-$  і жодних інших аніонів.

Згідно з теорією електролітичної дисоціації **основи** – це електроліти, які у водному розчині дисоціюють з утворенням одного типу аніонів – йонів  $\text{OH}^-$  (та позитивно заряджених йонів металу (або деяких складних катіонів)).

Число гідроксид-йонів  $\text{OH}^-$  визначає **кислотність основи**. За **кислотністю** основи поділяються на: однокислотні (наприклад,  $\text{KOH}$ ,  $\text{TiOH}$ ); двокислотні (наприклад,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ); трикислотні (наприклад,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_3$ ); чотирикислотні (наприклад,  $\text{Th}(\text{OH})_4$ ).

##### 1.2.2.1.1. Структурні формули основ

Для написання структурної формули основи необхідно до символу атому металу приписати через риски таке число груп  $-\text{OH}$ , яке дорівнює ступеню окиснення металу.

##### 1.2.2.1.2. Номенклатура основ

Назви основ утворюються наступним чином: назва елемента в називному відмінку + (ступінь окиснення) + гідроксид. Наприклад,  $\text{NaOH}$  – натрій гідроксид,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – кальцій гідроксид,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  – манган (II) гідроксид,  $\text{Mn}(\text{OH})_3$  – манган (III) гідроксид. Як виняток, розчин аміаку в воді не є гідроксидом, так як він практично не дисоціює за схемою:  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ , тому в цьому випадку більш доцільно давати назву сполуці  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – амоніак гідрат.

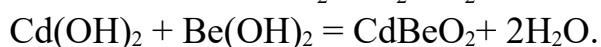
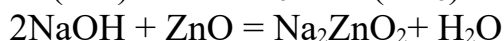
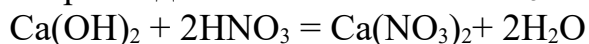
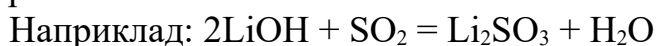
##### 1.2.2.1.3. Властивості основ

Основи за звичайних умов – тверді речовини (за винятком амоній гідроксиду, який існує тільки у водному розчині). У воді добре розчинні основи лужних металів ( $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$ ,  $\text{Fr}$ ), лужноземельних металів ( $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Ra}$ ) а також талій (I) гідроксид  $\text{TiOH}$ . Розчини цих основ у воді (а інколи самі основи) називають лугами. Розчинні у воді основи практично повністю дисоціюють на йони, тобто є сильними електролітами.

Надлишок гідроксид-йонів  $\text{OH}^-$ , який утворюється при розчиненні у воді основ, зумовлює лужне середовище і викликає зміну забарвлення деяких речовин – індикаторів. Так, наприклад, *лакмус у лужному середовищі забарвлюється в синій колір, фенолфталеїн – малиновий*.

Для деяких основних оксидів відповідні основи не існують. Так, наприклад, невідомі:  $\text{AgOH}$ ,  $\text{AuOH}$ ,  $\text{HgOH}$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ . Основна загальна хімічна особливість усіх основ полягає в їх здатності реагувати з речовинами кислотної природи (кислотними оксидами, кислотами) та з речовинами

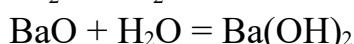
амфотерної природи (останні поводять себе в даному випадку як кислотні) з утворенням солей.



Основи не здатні вступати в реакції солеутворення з речовинами основного характеру (основами та основними оксидами).

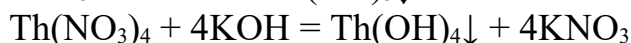
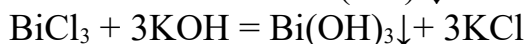
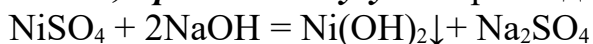
#### **1.2.2.1.4. Одержання основ**

1. Деякі основи можна одержати при **взаємодії основних оксидів з водою**. Наприклад:

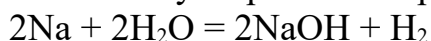


Так можна одержати луги та нерозчинні у воді гідроксиди лантану та лантанодів.

2. Найбільш загальний метод одержання нерозчинних у воді основ полягає у взаємодії **розчинної солі металу, основу якого необхідно одержати, з розчином лугу**. Наприклад:



3. Основи утворюються при **взаємодії деяких металів з водою**.



При кімнатній температурі з водою взаємодіють тільки найбільш активні метали (лужні та лужноземельні), при температурі кипіння води взаємодіють магній, лантан та лантанодиди. Деякі менш активні метали здатні взаємодіяти при високих температурах з водяною парою.

4. Серед інших методів одержання основ слід назвати **електроліз водних розчинів деяких солей**.

#### **1.2.2.2. Кислоти**

**Кислотами** називаються гідрати кислотних оксидів. Деякі кислоти можна одержати при безпосередній взаємодії відповідного оксиду з водою. Наприклад:  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3$   $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CrO}_4$ . Але не всі кислотні оксиди взаємодіють з водою (наприклад, нерозчинний і не взаємодіє з водою  $\text{SiO}_2$ ), а також не всяку кислоту можна розглядати як гідрат кислотного оксиду (наприклад, не є гідратами кислотних оксидів хлоридна  $\text{HCl}$  та сульфідна  $\text{H}_2\text{S}$  кислоти).

**Кислоти** – це речовини, які мають у своєму складі Гідроген, який може заміщуватись на катіони металу з утворенням солей, і не містять ніяких інших катіонів.

Згідно з теорією електролітичної дисоціації **кислоти** – це електроліти, здатні при дисоціації давати позитивно заряджені йони одного різновиду – **гідроген-йони**.

### 1.2.2.2.1. Класифікація кислот

1. Кількість атомів Гідрогену, що здатні заміщуватись на катіони металу, визначають *основність* кислоти. Бувають одноосновні (наприклад,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ), двоосновні (наприклад,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ), триосновні (наприклад,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), та в рідкісних випадках більш багатоосновні.

У деяких кислотах не всі атоми Гідрогену здатні заміщуватись на катіони металу. Це стосується всіх органічних кислот. Наприклад, ацетатна кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$  є одноосновною: В органічних кислотах основність визначається не загальною кількістю атомів Гідрогену (в ацетатній кислоті їх чотири), а числом кислотних функціональних груп – карбоксильних груп (в ацетатній кислоті – одна).

У переважній більшості неорганічних кислот усі катіони Гідрогену здатні заміщуватись на катіони металу. Як приклад неорганічної кислоти, для якої основність не збігається з загальним числом атомів Гідрогену в молекулі, можна привести *одноосновну гіпофосфітну кислоту*  $\text{H}_3\text{PO}_2$ : лише один атом Гідрогену, зв'язаний з атомом Оксигену, здатний заміщуватися на катіон металу.

2. За силою кислоти поділяються на *сильні* ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ), *середньої сили* ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNCS}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) та *слабкі* ( $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ).

3. За хімічним складом усі кислоти поділяються на два типи: *безоксигенні та кисноксигеновмісні прості, ізополікислоти* ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ), *гетерополікислоти* ( $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ ), *тіокислоти* ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), *галогенокислоти* ( $\text{H}_2\text{PF}_6$ ) та *пероксокислоти* ( $\text{H}_2\text{SO}_5$ ).

### 1.2.2.2.2. Структурні формули кислот

Для написання структурних формул більшості безкисневих кислот потрібно сполучити рисками відповідну кількість символів атому Гідрогену з символом атому кислотоутворюючого елемента. Наприклад:  $\text{HCl}$   $\text{H}-\text{Cl}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$   $\text{H}-\text{Se}-\text{H}$ .

В оксигеновмісних кислотах Гідроген-катіони, здатні заміщуватись на катіони металу, зв'язані з кислотоутворюючим елементом не безпосередньо, а через атоми Оксигену. Це необхідно враховувати при написанні їх структурних формул. Для написання структурної формули оксигеновмісної кислоти необхідно визначити ступінь окиснення кислотоутворюючого елемента, приєднати до нього всі атоми Гідрогену через атоми Оксигену, а решту атомів Оксигену приписати через подвійні зв'язки.

### 1.2.2.2.3. Номенклатура кислот

1. Назви *безоксигенних* кислот складаються з назви аніону з додаванням суфікса *-ідн*, *-идн* та слова кислота:  $\text{H}_2\text{Se}$  – селенідна кислота,  $\text{H}_2\text{S}$  – сульфідна кислота,  $\text{HF}$  – флуоридна кислота. До безоксигенних кислот належать також ціанідна  $\text{HCN}$ , тіоціанідна  $\text{HNCS}$  та деякі інші.

2. Якщо кислотоутворюючий елемент проявляє в кислотах тільки один ступінь окиснення, то у назвах *оксигеновмісних* кислот до кореня латинської

назви відповідного елемента додають суфікс **-am**. Наприклад:  $C^{+4}$ ,  $H_2CO_3$  – карбонатна кислота.

3. Якщо елемент здатний проявляти два ступені окиснення, то у вищому ступені окиснення в назві кислоти застосовується суфікс **-am**, а у нижчому – **-um** або **-im**. Наприклад:  $N^{+3}$ ,  $HNO_2$  – нітритна кислота,  $N^{+5}$ ,  $HNO_3$  – нітратна кислота,  $S^{+4}$ ,  $H_2SO_3$  – сульфитна кислота,  $S^{+6}$ ,  $H_2SO_4$  – сульфатна кислота.

4. Якщо елемент здатний проявляти більшу кількість ступенів окиснення, то до кореня латинської назви елемента додають: при найнижчому ступені окиснення – префікс „*gino*“ та суфікс „*um*“ або „*im*“, при дещо вищому ступені окиснення – суфікс „*um*“ або „*im*“, при ще вищому ступені окиснення – суфікс „*am*“, при найвищому ступені окиснення – префікс „*per*“ та суфікс „*am*“. Наприклад:  $Cl^{+1}$ ,  $HClO$  – гіпохлоритна кислота,  $Cl^{+3}$ ,  $HClO_2$  – хлоритна кислота,  $Cl^{+5}$ ,  $HClO_3$  – хлоратна кислота,  $Cl^{+7}$ ,  $HClO_4$  – перхлоратна кислота.

5. У назві *ізополікислоти* для позначення кількості атомів кислотоутворюючого елемента застосовують префікс – відповідний грецький числівник. Наприклад:  $H_2Cr_2O_7$  – дихроматна кислота,  $H_4P_2O_7$  – дифосфатна кислота,  $H_2V_4O_7$  – тетраборатна кислота. (Ізополікислота – від грецьких слів „іzos“ – однаковий та „полі“ – багато)

6. При утворенні назв *гетерополікислоти* вказують кількість і назву залишків іншої кислоти, які заміщують атоми Оксигену у вихідній простій кислоті, та назву простої кислоти. Наприклад,  $H_3[P(Mo_3O_{10})_4]$  – тримолібдатоортофосфатна кислота.

7. Назви *тіо-* і *пероксокислот* утворюють від назв відповідних оксокислот, похідними яких вони є, додаючи префікси *тіо-* чи *пероксо-*. Наприклад,  $H_2S_2O_3$  – тіосульфатна,  $H_2SO_5$  – пероксомоносульфатна,  $H_2SiF_6$  – гексафлуоросилікатна.

8. Для двох кислот того ж ангідриду, які відрізняються вмістом води, назви утворюють так: до назви аніону кислоти з меншим вмістом води додається префікс „*meta*“, з більшим вмістом води – префікс „*ortho*“. Наприклад:  $HPO_3$  – метафосфатна кислота,  $H_3PO_4$  – ортофосфатна кислота,  $HVO_2$  – метаборатна кислота,  $H_3BO_3$  – ортоборатна кислота. Ступінь окиснення кислотоутворюючого елемента в мета- та ортокислотах однаковий (вони походять від одного ангідриду).

Для того, щоб вивести формулу метакислоти з формули ортокислоти в більшості випадків потрібно від останньої відняти молекулу води:

$H_3PO_4 - H_2O = HPO_3$ . І, навпаки, щоб вивести формулу ортокислоти з формули метакислоти до останньої необхідно додати молекулу води.

#### 1.2.2.2.4. Властивості кислот

Деякі кислоти за звичайних умов є *рідинами* (наприклад,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ), інші – *твердими речовинами* (наприклад,  $H_3BO_3$ ,  $H_2SiO_3$ ,  $H_3PO_4$ ). Багато кислот, наприклад,  $H_2CO_3$ ,  $H_2SO_3$ ,  $HMnO_4$  існують тільки у водних розчинах і у вільному стані їх одержати не вдається. Водні розчини кислот кислі на смак, змінюють колір деяких індикаторів (наприклад, лакмус у кислому

розчині приймає червоне забарвлення, метилоранж – червоне). За ступенем дисоціації кислоти можна умовно поділити на сильні (наприклад,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ), середньої сили (наприклад,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HF}$ ) та слабкі (наприклад,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ).

Кислоти дисоціюють на Гідроген-йони та кислотний залишок, наприклад:  $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ .

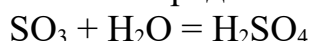
Багатоосновні кислоти дисоціюють ступінчато.

Найбільш загальною хімічною властивістю кислот є їх здатність взаємодіяти з речовинами основного характеру (основними оксидами, основами) та амфотерного характеру, з утворенням солей.

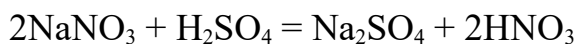
#### **1.2.2.2.4. Одержання кислот**

Найбільш загальними методами одержання кислот є:

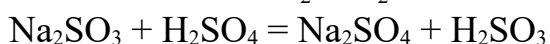
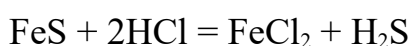
1. Безпосередня взаємодія ангідриду з водою:



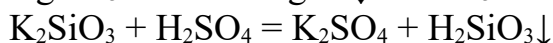
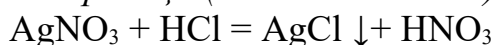
2. Витіснення більш легкої кислоти з солі менш легкою:



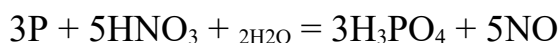
3. Витіснення більш слабшої кислоти сильнішою кислотою з розчину її солі:



4. Реакції подвійного обміну в розчині солі з кислотою, якщо один з продуктів реакції (кислота або сіль) випадає в осад:



5. Окиснення деяких неметалів кислотами – сильними окисниками:



6. Перетворення однієї кислоти в іншу (звичайно при нагріванні):



#### **1.2.3. Солі**

**Солі** можна розглядати як продукти повного чи часткового заміщення атомів Гідрогену в кислоті на атоми металу або гідроксильних груп в основі на кислотні залишки. За властивостями та складом усі солі можна розділити на: середні чи нормальні, кислі, основні, подвійні, змішані та комплексні.

**Середні** солі можна розглядати як продукти повного заміщення Гідроген-катионів в кислоті на катіони металу або як продукти повного заміщення гідроксид-йонів в основі на кислотні залишки.

##### **1.2.3.1. Структурні формули середніх солей**

При написанні структурних формул середніх солей слід враховувати, що катіон металу заміщує Гідроген-йон в кислоті. Зручно користуватись такою послідовністю: структурна формула кислоти  $\rightarrow$  структурна формула кислотного залишку (його слід записати стільки разів, скільки він входить до складу молекули солі)  $\rightarrow$  структурна формула солі.

### 1.2.3.2. Номенклатура середніх солей

Назви середніх солей утворюють із двох слів у називному відмінку, з яких перше – назва катіону, а друге – назва кислотного залишку. Наприклад:  $\text{Na}_2\text{S}$  – натрій сульфід,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  – натрій сульфит,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – натрій сульфат,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  – алюміній нітрат,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  – кальцій ортофосфат,  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  – кальцій метафосфат,  $\text{KCl}$  – калій хлорид,  $\text{KClO}_3$  – калій хлорат,  $\text{KClO}_4$  – калій перхлорат,  $\text{FeSO}_4$  – ферум (II) сульфат,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  – ферум (III) сульфат.

Для деяких солей вживають ще іноді тривіальні назви, наприклад:  $\text{KClO}_3$  – бертолетова сіль,  $\text{NaNO}_3$  – натрієва селітра тощо.

### 1.2.3.3. Властивості середніх солей

Солі за звичайних умов – це тверді речовини, для яких характерна йонна кристалічна ґратка. Розчинність солей у воді різноманітна: від дуже добре розчинних ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) до практично нерозчинних ( $\text{AgCl}$ ,  $\text{BaSO}_4$ ). Багато солей здатні кристалізуватись з певною кількістю молекул води, утворюючи кристалогідрати. Наприклад:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – купрум (II) сульфат пентагідрат,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – натрій сульфат декагідрат. В назвах кристалогідратів після назви солі, в якій обидва слова ставляться в називному відмінку, записують третє слово, складене з грецького числівника, який вказує кількість молекул води, та слова „гідрат“.

Для деяких кристалогідратів вживають іноді тривіальні назви. Так, наприклад, кристалогідрати загальної формули  $\text{Me}^{2+}\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , де  $\text{Me}^{2+} = \text{Zn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$  та інші називають купоросами.

Кристалогідрати загальної формули  $\text{Me}^+\text{Me}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (або  $24\text{H}_2\text{O}$ ), де  $\text{Me}^+ = \text{K}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{NH}_4^+$  та  $\text{Me}^{3+} = \text{Fe}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$  та інші називають галунами. Наприклад:  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  – хром–калій сульфат додекагідрат або хромокалієві галуни.

### 1.2.3.4. Подвійні солі

Деякі солі здатні сумісно кристалізуватись з водних розчинів, утворюючи подвійні солі, наприклад:  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – калій-магній хлорид гексагідрат.

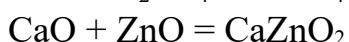
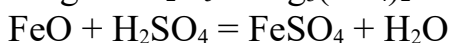
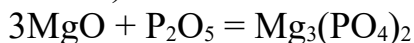
Подвійні солі отримують шляхом заміщення атомів Гідрогену кислоти на атоми двох металів, наприклад:  $\text{KNaSO}_4$  – натрій-калій сульфат.

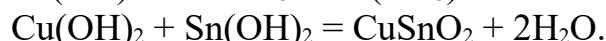
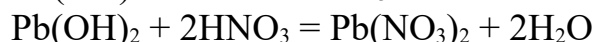
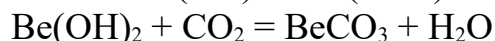
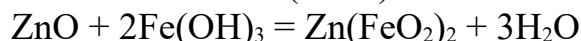
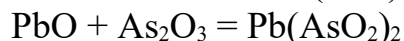
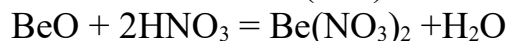
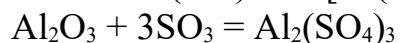
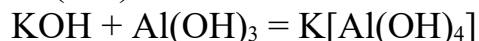
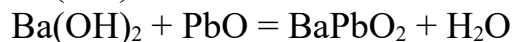
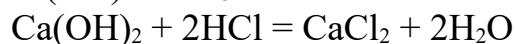
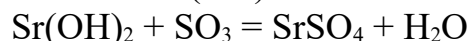
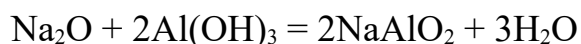
Переважна більшість солей є сильними електролітами, тобто практично повністю дисоціюють на йони у водному розчині. Подвійні солі дисоціюють:  $\text{KNaSO}_4 \rightarrow \text{K}^+ + \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ .

### 1.2.3.5. Одержання середніх солей

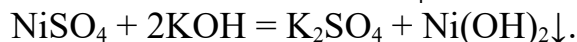
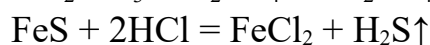
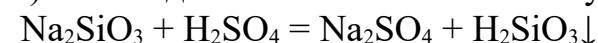
Найбільш загальними методами одержання середніх солей є:

1) Взаємодія речовин основного характеру (основні оксиди, основи, амфотерні оксиди, амфотерні гідроксиди) з речовинами кислотного характеру (кислотні оксиди, кислоти, амфотерні оксиди, амфотерні гідроксиди).

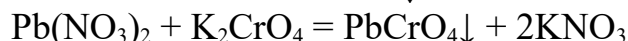
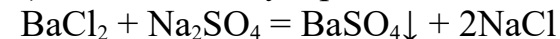




2) Взаємодія солей з кислотами та лугами:

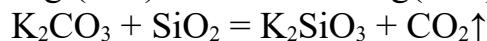
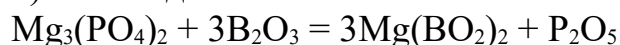


3) Реакції обміну в розчині між солями:



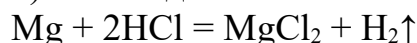
При одержанні солей цим та попереднім методами один з продуктів реакції повинен бути нерозчинним або газоподібним.

4) Взаємодія солей з кислотними оксидами:

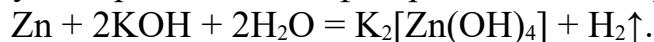


Реакція відбувається звичайно при нагріванні кристалічних речовин при високій температурі. Той ангідрид, який витісняється, повинен бути більш летким.

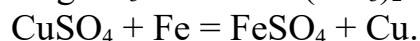
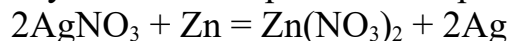
5) Взаємодія металів з кислотами:



6) Взаємодія деяких простих речовин (частіше металів, які в своїх сполуках проявляють амфотерні властивості) з лугами:



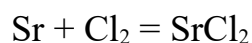
7) Взаємодія розчину солі з металом, більш активним за метал, що входить до складу солі (для визначення активності металів необхідно користуватись електрохімічним рядом металів):



8) Взаємодія деяких активних неметалів з лугами:



9) Взаємодія металів з неметалами (при цьому утворюються солі безкисневих кислот):





### 1.2.3.6. Кислі солі

Кислі солі можна розглядати як продукти неповного заміщення Гідроген-катионів у багатоосновній кислоті на катіони металу. Іншими словами, кислі солі – це речовини, до складу молекул яких входять аніони кислоти та два різновиди позитивних йонів – катіони металу та Гідроген-катион. Наприклад:  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ .

Для полегшення написання хімічних формул кислих солей необхідно пам'ятати, що в складі кислої солі Гідроген-катиони та аніони кислоти складають єдине ціле – аніон кислої солі.

### 1.2.3.7. Структурні формули кислих солей

Структурні формули кислих солей складаються таким же чином, як і структурні формули середніх солей, тобто можна скористатись такою послідовністю: структурна формула кислоти → структурна формула кислотного залишку кислої солі → структурна формула кислої солі.

### 1.2.3.8. Номенклатура кислих солей

Назви кислих солей утворюються таким чином: назва металу + гідроген (дигідроген, якщо в аніоні кислої солі міститься два атоми Гідрогену) + кислотний залишок. Наприклад,  $\text{KHCO}_3$  – калій гідрогенкарбонат;  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  – натрій гідрогенортофосфат,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  – натрій дигідрогенортофосфат.

### 1.2.3.9. Властивості кислих солей

Кислі солі, завдяки наявності в їх молекулах Гідроген-йонів, проявляють деякі властивості кислот – здатні взаємодіяти з речовинами основного характеру з утворенням середніх солей, взаємодіяти з металами та ін. Наприклад:  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,



У воді кислі солі практично повністю дисоціюють на катіони металу та аніони кислотного залишку:  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$ .

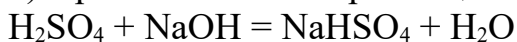
### 1.2.3.10. Одержання кислих солей

Кислі солі можна одержати:

1) При дії кислоти на середню сіль:



2) При неповній нейтралізації кислоти основою:



### 1.2.3.11. Основні солі

Основні солі (*гідроксосолі*) можна розглядати як продукти неповного заміщення гідроксид-йонів багатокислотної основи або амфотерного гідроксиду на кислотні залишки. Наприклад:  $\text{MgOHCl}$ ,  $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Cl}$ . Для полегшення написання хімічних формул основних солей необхідно пам'ятати, що в складі основної солі гідроксид-йони та катіони металу складають єдине ціле – катіон основної солі, валентність якого визначають як алгебраїчну суму валентностей катіону металу та гідроксид-йонів. До основних солей також відносять і *оксосолі*, утворені дегідратацією гідроксосолей, наприклад,  $\text{BiOCl}$ .

### 1.2.3.12. Структурні формули основних солей

Структурні формули основних солей складають, виходячи з структурних формул відповідних основ та кислот: зв'язують рисками залишок основи (після відщеплення відповідної кількості груп –ОН) та аніон кислоти.

### 1.2.3.13. Номенклатура основних солей

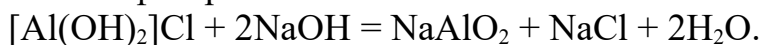
Назви основних солей утворюють, до назви катіону металу дописуючи слово гідроксо, якщо до складу основної солі входить одна група –ОН, та дигідроксо, якщо їх є дві (MgOH)Cl – магнійгідроксо хлорид або гідроксомагній хлорид,

### 1.2.3.14. Властивості основних солей

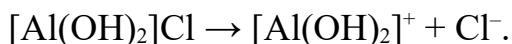
Основні солі, завдяки наявності в їх молекулах гідроксид-йонів, проявляють деякі властивості основ. Наприклад, вони взаємодіють з речовинами кислотного характеру з утворенням середніх солей



Якщо гідроксид амфотерний, то і основна сіль, яка походить від нього, проявляє амфотерні властивості:



Переважає більшість основних солей, як і основи, від яких вони походять, нерозчинна у воді. Розчинена у воді частина солі дисоціює на катіон основної солі та кислотний залишок. Наприклад:



Дальша дисоціація катіону основної солі практично не відбувається.

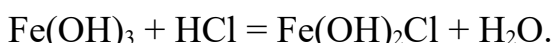
### 1.2.3.15. Одержання основних солей

Основні солі можна одержати:

1) При дії основи на середню сіль цієї ж основи:



2) При неповній нейтралізації основи або амфотерного гідроксиду кислотою:



**1.2.3.16. Змішані солі** – продукти заміщення гідроксогруп багатокислотної основи різними кислотними залишками, наприклад, Ca(OC)Cl – кальцій хлорид–гіпохлорид. Дисоціюють на усі складові іони.

До складу **комплексних солей** входить комплексний катіон або комплексний аніон.

## 1.3. Правила номенклатури неорганічних сполук

Хімічна номенклатура складається з формул та назв, при цьому назва повинна адекватно описувати формулу, тобто склад і певною мірою будову. Згідно з номенклатурними правилами Міжнародної спілки чистої та прикладної хімії (IUPAC) назви неорганічних сполук складають з назв хімічних елементів, що їх складають.

Прості речовини називають, як правило, як і відповідні їм хімічні елементи. Однак, згідно з постановою ДСТУ від 1.01.1995 року, у новій

українській номенклатурі назви деяких хімічних елементів походять від латинських. Приклади.

Назви одноатомних катіонів носять назви відповідних елементів із зазначенням їх заряду. Назви складних катіонів будують з назв даної групи атомів, додаючи суфікс –оній:  $\text{NH}_4^+$  – амоній,  $\text{H}_3\text{O}^+$  – гідроксоній.

При складанні формул сполук символи елементів записуються у порядку зростання їх електронегативності. Для металів цей порядок базується на послідовності елементів у довгоперіодичному варіанті періодичної системи, наприклад  $\text{KNaSO}_4$ , а не навпаки. Розміщення неметалів повинно відповідати такому ряду:

**Ge, Si, B, Sb, As, P, C, H, Te, Se, S, I, Br, Cl, N, O, F.**

Наприклад, потрібно записувати  $\text{NF}_3$  – нітроген (III) флуорид, але  $\text{Cl}_3\text{N}$  – хлор (I) нітрид,  $\text{PCl}_3$  – фосфор (III) хлорид,  $\text{PBrCl}_2$  – фосфор хлорид-бромід. Формулу амоніаку  $\text{NH}_3$  слід писати  $\text{H}_3\text{N}$ .

#### **1.4. Комплексні сполуки**

Комплексні сполуки становлять найбільш поширену і неоднорідну групу речовин. Певні представники цього класу речовин мають значне біологічне значення, інші широко застосовуються в аналітичній хімії. Серед причин, які визначають цінність знань про склад, будову і властивості комплексних сполук, слід зазначити наступні: по-перше, розгляд комплексів дає можливість поглибити знання про просторову будову молекул та залежність властивостей речовин від їх будови, по-друге, комплексні сполуки використовуються для отримання нових матеріалів (карбоніл заліза – для отримання заліза високого ступеня чистоти, фероцен – як каталізатор у реакціях полімеризації тощо).

##### **1.4.1. Склад і будова комплексних сполук. Основні положення координаційної теорії**

Вже у першій половині XIX ст. вчені помітили, що деякі сполуки, в яких атоми начебто вичерпали свої валентні можливості, здатні до подальшого сполучення між собою. Так, у разі додавання аміаку до купрум (II) сульфату утворюється складніша сполука  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ . Реакція супроводжується зміною забарвлення реакційної суміші від синього до значно інтенсивнішого синьо-фіолетового. Прикладів сполучення «простих», або «звичайних», речовин з утворенням складніших сполук було вивчено дуже багато. Оскільки такі сполуки є складними, їх назвали **комплексними**.

Для пояснення будови та властивостей **комплексних сполук** видатний швейцарський учений Альфред Вернер у 1893 р. запропонував **координаційну теорію**, в основі якої – положення стереохімії та теорії електrolітичної дисоціації. Він припустив, що більшість елементів, крім звичайної, або головної валентності, можуть проявляти ще й додаткову – **побічну, або координаційну**.

Головною ознакою комплексних сполук є координація, тобто приєднання до центрального атома більшого числа інших частинок, ніж це впливає з його звичайної валентності, тому комплексні сполуки називають також **координаційними**.

**Комплексоутворювачем** вважають центральний атом чи іон, до якого приєднуються нейтральні молекули або аніони.

Оскільки комплексні сполуки утворюються за донорно-акцепторним механізмом, то комплексоутворювачі здебільшого мають бути акцепторами електронів і мати вільні електронні орбіталі. Зазвичай роль комплексоутворювачів виконують малі за розміром атоми металів (значно рідше – неметалів) або катіони металів. Найчастіше комплексоутворювачами є *d*-елементи: метали VIII групи, підгрупи Купруму, Цинку; найгірше – лужні та лужноземельні елементи.

Нейтральні молекули або іони, які координуються навколо комплексоутворювача, називаються **лігандами**. Разом з останнім вони утворюють **координаційну (внутрішню) сферу або комплекс**.

Роль лігандів виконують нейтральні молекули, до складу яких входять найбільш електронегативні атоми Оксигену (H<sub>2</sub>O, спирти, кислоти, ефіри тощо), Нітрогену (аміак, аміни), СО або аніони (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> тощо).

Для характеристики просторового розміщення атомів, молекул чи іонів у кристалічних ґратках і в комплексних сполуках застосовують поняття координаційного числа (КЧ).

**Координаційне число в кристалохімії** – число атомів, іонів чи молекул, найближчих сусідів даного атома, іона чи молекули в кристалічній ґратці.

**Координаційне число або лігандність у комплексній сполуці** визначається числом місць у просторі, які може надавати комплексоутворювач для приєднання лігандів, тобто число атомів лігандів безпосередньо зв'язаних з комплексоутворювачем. Іншими словами, **координаційне число відповідає числу хімічних зв'язків між комплексоутворювачем і лігандами**.

Воно залежить як від природи комплексоутворювача, ступеня окиснення та розмірів центрального атома, так і від характеру лігандів, кратності зв'язку стеричного ефекту, температури. Так, Al<sup>3+</sup> з меншим за розміром йоном F<sup>-</sup> утворює комплекс [AlF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, КЧ якого дорівнює 6, а з більшим йоном Cl<sup>-</sup> – комплекс [AlCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, КЧ якого дорівнює 4. Для більшості комплексних сполук (майже 95 %) КЧ дорівнює 4 або 6, однак може набувати значень від 2 до 12.

**Внутрішню координаційну сферу** комплексної сполуки складають комплексоутворювач разом з лігандами, які приєдналися відповідно до координаційного числа комплексоутворювача. Внутрішню координаційну сферу позначають у квадратних дужках. Вона може бути нейтральною або мати певний позитивний чи негативний заряд. Заряд внутрішньої координаційної сфери визначається сумою зарядів комплексоутворювача й усіх лігандів: наприклад, K[CuCl<sub>2</sub>], K<sub>2</sub>[HgI<sub>4</sub>], K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl.

Заряд внутрішньої координаційної сфери дорівнює сумарному заряду всіх іонів зовнішньої сфери, взятому з протилежним знаком. Коли ліганди є нейтральними молекулами, заряд внутрішньої координаційної сфери збігається із зарядом комплексоутворювача. Якщо внутрішня координаційна сфера має негативний заряд, комплекс виявляє аніонний характер, якщо позитивний — катіонний, якщо нейтральний — комплекс є неелектролітом.

**Протиіони** — це іони зовнішньої сфери (катіони або аніони), які компенсують заряд внутрішньої координаційної сфери, щоб речовина загалом була електронейтральною. У наведених вище прикладах протиіонами є катіони  $K^+$  та аніони  $Cl^-$ . Протиіони не входять до складу внутрішньої координаційної сфери, їх можна легко замінити на інші подібні іони. Якщо замінити зовнішні іони, властивості речовини змінюються мало, якщо ж змінити один з компонентів у внутрішній координаційній сфері комплексу, то утвориться нова сполука із зовсім іншими властивостями.

**Число місць, які займає кожен ліганд у координаційній сфері, називають його координаційною ємністю або дентантністю.** Наприклад, молекула  $NH_3$  займає лише одне координаційне місце, і тому цей ліганд є *монодентатним*. Етилендіамін  $NH_2C_2H_4NH_2$  координується двома атомами Нітрогену і тому є *бі-, або дводентатним*. Ліганди, які займають три або більше місць, називаються *три- або полідентатними*.

Деякі ліганди можуть координуватися різними способами, такі ліганди називають **амбідентатними**. Наприклад, іон  $NCS^-$  може координуватися одним з двох кінцевих атомів — атомом Нітрогену або Сульфуру.

#### 1.4.2. Номенклатура комплексних сполук

Назву комплексній сполуці дають за переліченими нижче правилами.

1. У комплексних сполуках першим називають катіон у називному відмінку, а потім аніон.

2. Називаючи комплексні іони, насамперед вказують ліганди – аніонні, нейтральні та катіонні, а потім центральний іон. Перелік лігандів ведуть в алфавітному порядку. Формули комплексів записують у зворотному порядку:  $[M(L)^+(L)^0(L)^-]$

Назви лігандів одержують сполучну букву *о*, наприклад:  $H^-$  – гідридо,  $F^-$  – флуоро,  $O^{2-}$  – оксо,  $S^{2-}$  – тіо,  $OH^-$  – гідроксо,  $CN^-$  – ціано,  $NCO^-$  – ціанато,  $SCN^-$  – тіоціанато,  $NCS^-$  – ізотіоціанато,  $NO_2^-$  – нітро;  $ONO^-$  – нітрито,  $CO$  – карбоніло;  $NO$  – нітрозило,  $NH_4^+$  – амоно,  $H_2O$  – аква,  $NH_3$  – амін.

3. Число лігандів кожного виду (якщо їх число перевищує одиницю) вказують грецькими числівниками: ди– (2), три– (3), тетра– (4), пента– (5), гекса– (6).

Якщо у назві ліганду уже є числівник (діетилентриамін, етилендіамін), то назви лігандів беруть у дужки, а перед ними ставлять префікси іншого типу: біс– (2), тріс– (3), тетракіс– (4), пентакіс– (5), гексакіс– (6). Наприклад:  $[Cr(En)_3]Cl_3$  – тріс(етилендіамін)хром (III) хлорид.

Якщо ліганд є містком між двома центрами координації, перед його назвою ставлять грецьку літеру  $\mu$ . Місткові ліганди називають першими. Наприклад,  $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{OH})(\text{NH}_2)\text{Co}(\text{NH}_3)_4](\text{SO}_4)_2$  –  $\mu$  – амідо –  $\mu'$  – гідроксооктааміндікобальт (III) сульфат.

4. У назві комплексного аніону до латинської назви комплексоутворювача додають суфікс –ат.

5. Комплексний катіон чи нейтральна молекула не мають закінчення.

6. Ступінь окиснення комплексоутворювача вказують у дужках римською цифрою відразу за назвою комплексоутворювача.

$\text{K}[\text{CuCl}_2]$  – калій дихлорокупрат (II),  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NH}_3\text{Br}_2](\text{NO}_3)_2$  – дибромоміантріаквахром (III) нітрат.

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{ClBr}]$  – бромохлородіамінплатина (II)

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$  – хлороакватетраамінкобальт (III) хлорид

### 1.4.3. Класифікація комплексних сполук

1. **За належністю до певного класу сполук** розрізняють комплексні кислоти ( $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ ), основи ( $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ ), солі ( $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ).

2. **За природою лігандів:** аквакомплекси ( $[\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ), амінокомплекси ( $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$ ), ацидокомплекси ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ), гідроксокомплекси ( $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ ) тощо.

Між ними є перехідні ряди, які містять комплекси з різними лігандами. Наприклад,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ ,  $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ ,  $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$ ,  $\text{K}_3[\text{CoCl}_6]$ .

3. **За характером сумарного електростатичного заряду** розрізняють катіонні, аніонні та нейтральні комплекси. Існують також бікомплексні сполуки, наприклад,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ .

За природою центрального атома та характером його зв'язку з лігандами класифікують:

1. **Моноядерні** комплекси з позитивним ступенем окиснення центрального атома. До них належать аква-, ацидо-, аміно-комплекси.

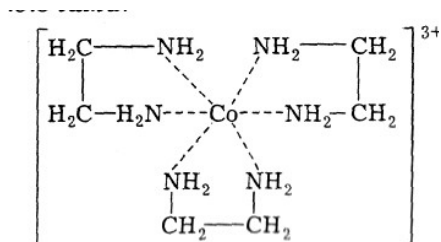
2. **Полядерні** сполуки, які містять два або більше центральних іонів того самого чи різних елементів з позитивним ступенем окиснення. Для них характерне утворення місткових зв'язків через один, два або три ліганди. Тому моноядерні комплекси можуть з'єднуватись між собою вершинами, ребрами або гранями (зобразити на прикладі октаедрів). Зв'язувальними містками можуть бути атоми чи групи атомів –Cl, –O–, –O–O–, –OH, –NH, –NH<sub>2</sub>. Наприклад,  $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_4$ .

До полядерних координаційних сполук також належать ізо- та гетерополікислоти та їхні солі, наприклад  $\text{H}_3[\text{O}_3\text{P}-\text{O}-\text{MoO}_3]$ .

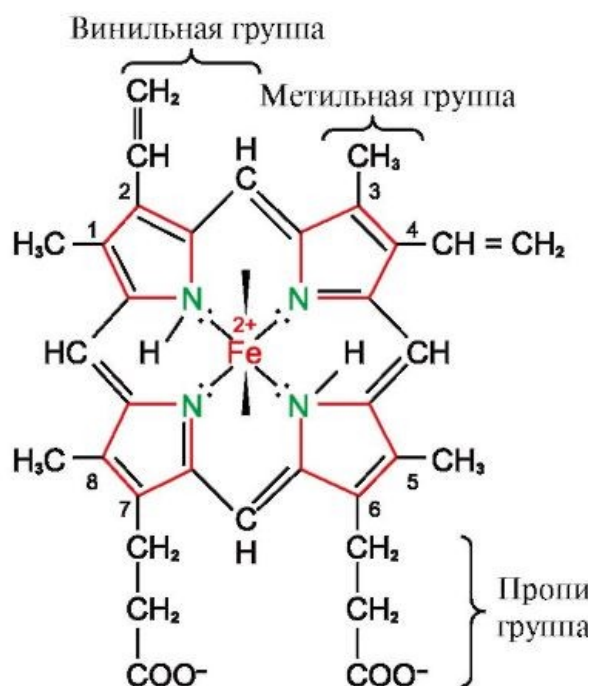
3. **Сполуки з негативним ступенем окиснення центрального атома.** Це – полігалогеніди ( $\text{Cs}[\text{I}(\text{I}_2)_4]$ ), полісульфіди ( $\text{Na}_2[\text{S}_4]$ ) тощо.

4. **Хелатні та внутрішньокмплесні** сполуки містять бі- чи полідентатний ліганд, який ніби захоплює центральний атом як клешні рака, утворюючи цикл.

Прикладами інших хелатів можуть бути комплекси з етилендіаміном  $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ , етилендіамінтетраацетатною кислотою, щавлевою кислотою:



Серед хелатів необхідно виділити таку різновидність, як внутрішньокомплексні сполуки. До них належать такі хелати, у яких один і той же ліганд зв'язаний з комплексоутворювачем як звичайним, так і побічним зв'язком. До них належать глікоколят купруму, ЕДТА купрат тощо. Сполуки на основі ЕДТА та інших амінокарбонових кислот, які називають комплексонами, широко використовують для визначення багатьох металів – метод комплексометрії. До хелатних сполук належать і такі важливі для життя ферменти як гемоглобін та хлорофіл.



5. Сполуки з нульовим ступенем окиснення центрального атома. До цієї групи відносять полікарбонілометали  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ , нітрозилі металів  $[\text{Ni}(\text{NO})_4]$ , деякі ціаніди, аміакати.

6. Сендвічеві сполуки. Будова цих сполук нагадує бутерброд (сендвіч), оскільки центральний атом розміщується між площинами двох лігандів. Прикладами сендвічевих сполук можуть бути: дибензенохром  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ , біс(циклопентадієніло)ферум  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ , трикарбонілобензенохром  $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$ .

7. Кластерні сполуки, що містять угруповання з двох чи кількох атомів металів, безпосередньо зв'язаних між собою в оточенні лігандів. Цим

кластерні (гроноподібні) сполуки відрізняються від багатоядерних, у яких центральні атоми з'єднані містками. Найчастіше кластерні сполуки утворюють нижчі галогеніди та оксиди перехідних металів, деякі полікарбоніли:  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ ,  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ .

**8. Клатрати, або сполуки включення.** Вони утворені заглибленням молекули або атомів однієї речовини (гість) у вільні порожнини кристала або у порожнину великої молекули іншої речовини. Матрицями для утворення клатратів можуть служити лід, фенол, гідрохінон тощо. Прикладами клатратів може бути гідрат ксенону  $4\text{Xe}\cdot 23\text{H}_2\text{O}$ . Клатрати мають змінний склад, який визначається ступенем заповнення порожнин у структурі основної речовини. До клатратів слід віднести і *тектогідрати* – кристалогідрати, що містять значні кількості води (наприклад,  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , галуни  $\text{M}^+\text{M}^{3+}(\text{SO}_4)_2\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ). Вони являють собою лід, у порожнинах якого знаходяться протилежно заряджені іони. за рахунок сил притягання структура льоду стабілізується.

**9. Аддукти** – комплексні сполуки, що утворені в результаті реакцій приєднання двох нейтральних молекул, одна з яких є донором, а інша – акцептором електронної пари. Наприклад, кислотно–основна взаємодія за Льюїсом:  $\text{BF}_3 + \text{NH}_3 = \text{F}_3\text{B} : \text{NH}_3$ .

**10. Надкомплексні сполуки.** У цих сполуках кількість лігандів перевищує КЧ комплексоутворювача. Прикладами можуть бути кристалогідрати – купороси –  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Так, для  $\text{Cu}$  (+2) КЧ = 4, і у внутрішній сфері координується 4 молекули води, а п'ята приєднується до комплексу за допомогою водневих зв'язків. У координаційній формулі вона записується після внутрішньої та зовнішньої сфери:  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ .

## ТЕМА 2 ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ЗАКОНИ ХІМІЇ

### **1. Положення атомно-молекулярної теорії**

Наукову основу хімія отримала після утвердження атомно-молекулярного вчення (кінець XVIII – початок XIX ст.) Ломоносова – Дальтона.

Згідно атомно-молекулярної теорії (у сучасному трактуванні):

– **Речовини** складаються з молекул або атомів, які рухаються хаотично і між ними відбувається взаємне притягання та відштовхування;

– **Молекула** – це найменша частинка речовини, яка має сталий склад і зберігає її хімічні властивості. Молекули складаються з атомів, що характеризуються певними розмірами і масами і при хімічних реакціях не зазнають жодних якісних змін;

– молекули різних речовин відрізняються між собою за складом, розмірами, фізичними та хімічними властивостями;

– склад молекул при фізичних явищах залишається незмінним, а при хімічних – зазнає якісних і кількісних змін;



– **Атом** – це найменша хімічно неподільна електронейтральна частинка, що складається з позитивно зарядженого ядра і негативно заряджених електронів і є носієм хімічних властивостей елемента.

Продовженням та розвитком атомно-молекулярного вчення стала **теорія хімічної будови Бутлерова** (1861), яка пов'язувала хімічні властивості речовин не лише з якісним та кількісним складом, але й з їх взаємним розміщенням (будовою).

### **1.1 Основні поняття хімії**

Слід розуміти, що молекула є носієм тільки фізичних властивостей речовини, більшість з яких проявляються лише при об'єднанні величезної кількості молекул. Тому не можна говорити про температуру, колір чи густину однієї молекули. Молекули здатні до самостійного існування і складаються з однакових або різних атомів, сполучених між собою в одне ціле хімічним зв'язком. Проте не всі речовини складаються з молекул. Відомо багато речовин немалекулярної будови. Це інертні гази, а також речовини, утворені атомними чи йонними кристалічними ґратками.

Якщо речовина утворена однаковими атомами, то її називають **простою речовиною**, якщо ж різними – **складною** речовиною. Наприклад,  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $O_3$ , Fe, Au, Zn – прості речовини,  $H_2O$ , CuO, NaOH,  $H_2SO_4$ , KCl – складні речовини.

#### **Хімічний елемент.**

Основою сучасного поняття хімічного елемента є заряд ядра. **Хімічним елементом** називають сукупність атомів, що мають однакові хімічні властивості, заряд ядра і певне усереднене значення атомної маси. З іншого боку, під **хімічним елементом** розуміють ті матеріальні складові частинки простих і складних речовин, що зумовлюють їх фізичні та хімічні властивості.

Між поняттями **хімічний елемент** і **проста речовина** існує принципова різниця, оскільки перше – абстрактне, а друге – реальне. Якщо під елементом розуміють окремі атоми, хімічно не сполучені між собою, то проста речовина є системою хімічно зв'язаних між собою атомів одного і того ж елемента. Тому речовина має багато ознак (фізичні константи, колір, запах тощо), непридатних окремим атомам.

Елемент у вільному стані може існувати у вигляді декількох простих речовин – **алотропних видозмін**. Здатність елемента утворювати прості речовини з різними фізичними і хімічними властивостями називається **алотропією** (Якоб Берцеліус, 1841). Це явище зумовлене в одних випадках тим, що молекули різних алотропних видозмін складаються з різної кількості атомів ( $O_2$  і  $O_3$ ), в інших – тим, що їх кристали мають різну будову (алмаз і графіт, моноклінна і ромбічна сірка).

Другою важливою характеристикою атома, окрім його заряду, є його **маса**. Абсолютні маси атомів та молекул дуже малі і перебувають у межах  $10^{-24}$  ...  $10^{-22}$  г (маса атома Гідрогену –  $1,66 \cdot 10^{-24}$  г), тому для розрахунків використовують не абсолютні, а відносні значення мас.

За одиницю маси прийнято 1/12 частину маси атома ізотопу Карбону  $^{12}\text{C}$  (IUPAC, 1961). Ця одиниця називається вуглецевою одиницею (в.о.) або атомною одиницею маси (а.о.м.).

$$1 \text{ а.о.м.} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ з}$$

**Відносна атомна маса  $A_r$**  (або молекулярна  $M_r$ ) – середня маса атома чи молекули  $m_o$ , виражена в а.о.м. Вона є безрозмірною величиною. Вона є безрозмірною величиною. Молекулярні маси сполук дорівнюють сумі мас атомів, що утворюють молекулу.

$$M_r = \frac{m_o}{\frac{1}{12} m_o(\text{C})}$$

У хімії користуються фізичною величиною, яка називається **кількістю речовини ( $v$ )**.

**Кількість речовини** – це число структурних одиниць (атомів, молекул, йонів, електронів тощо), що утворюють дану речовину. За одиницю кількості речовини прийнято **моль**.

**Моль** – це така кількість речовини, що містить стільки структурних одиниць, скільки атомів містить 0,012 кг ізотопу Карбону–12, а саме  $6,02 \cdot 10^{23}$  (**число Авогадро**, було визначене на початку ХХ ст. Жаном Батистом Перреном та Робертом Маллікеном).

**Мольна (молярна) маса ( $M$ )** – це маса 1 моля речовини, яка виражається в г/моль. Мольна маса речовини в г/моль чисельно дорівнює молекулярній масі.

$$M = m_o \cdot N_A$$

Слово *молярний* перед назвою фізичної величини завжди означає поділений на кількість речовини. Наприклад, *молярний об'єм*  $V_m = V/v$ .

## 2. Фундаментальні закони. Основні закони хімії

**Закони хімії** – це знання, що відображають об'єктивні закони природи з певною точністю, а тому їх розглядають в історичному розвитку.

### 2.1. Фундаментальні закони.

#### 2.1.1. Закон збереження маси та енергії

У 1756 р. М. В. Ломоносов експериментально довів положення про збереження маси речовин, висловлене у вигляді філософської концепції у 1748 р., здійснюючи досліди з прожарювання металів у запаяній реторті. Незалежно від Ломоносова, **закон збереження маси** було відкрито і введено в хімію французьким ученим Антуаном Лавуазьє у 1789 р:

**маса речовин, що вступили в реакцію, дорівнює масі речовин, що утворились внаслідок реакції.**

На підставі закону збереження маси складаються рівняння хімічних реакцій і здійснюються практично важливі розрахунки.

#### 2.1.2. Закон збереження та перетворення енергії (Майєр, 1842):

**енергія не створюється ні з чого і не зникає безслідно, а лише перетворюється з однієї форми в іншу в еквівалентних кількостях.**

Лебедєв (1899) експериментально довів, що світло чинить тиск і його можна розглядати як матеріальні частинки. Це наштовхнуло А. Ейнштейна на думку, що між масою та енергією існує зв'язок:

$$E = mc^2$$

Цей математичний вираз закону Ейнштейна (1905), згідно з яким кожне тіло, яке змінює енергію ( $\Delta E$ ), одночасно змінює в еквівалентній кількості і масу ( $\Delta m$ ):

$$\Delta m = \Delta E/c^2$$

Оскільки швидкість світла надзвичайно велика ( $3 \cdot 10^8$  м/с), то незначні зміни маси повинні викликати значні енергетичні ефекти.

Наприклад, при наданні тілу енергії в 1 Дж його маса збільшується всього на  $1,1 \cdot 10^{-24}$  г (перебуває за межею чутливості сучасних вимірювальних приладів). Якщо ж відбулося зменшення маси на 1 г (в ядерних реакціях), то виділяється енергія  $9 \cdot 10^{13}$  Дж.

**2.1.3. Закон збереження кількості руху або імпульсу (Ейлер, 1746) та заряду (Франклін, 1750):**

**алгебраїчна сума імпульсів або зарядів будь-якої ізольованої системи залишається сталою:  $\Sigma p_i = \text{const}$  або  $\Sigma Z_i = \text{const}$**

**Усі ці закони вважають фундаментальними.**

### **3. Закони стехіометрії**

**Стехіометрією** називають розділ хімії, що стосується кількісних співвідношень між елементами у сполуках або при хімічних реакціях.

#### **3.1. Закон сталості складу**

Закон був сформульований французьким ученим Ж. Прустом (1801 р.) після тривалої суперечки (майже 10 років) між ним та Бертолле. У сучасному трактуванні:

**Кожна хімічно чиста речовина молекулярної будови має сталий склад, незалежно від умов і способів її добування.**

Наприклад, воду можна добути будь-яким з наведених способів: а) спалюванням водню:  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$  б) термічним розкладом деяких основ:  $2\text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  в) за реакцією нейтралізації:  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  г) термічним розкладом деяких кислот:  $\text{H}_2\text{SiO}_3 = \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Співвідношення атомів Гідрогену та Оксигену в молекулі води завжди 2 : 1, а масове співвідношення 2:16 або 1:8 (зважаючи на те, що  $A_r(\text{H}) = 1$ , а  $A_r(\text{O}) = 16$ ). Масові частки Гідрогену й Оксигену в хімічно чистому зразку води відповідно дорівнюють 11,12 і 88,88 %. Отже, якщо речовина є індивідуальною хімічною сполукою (без домішок), то її склад сталий і не залежить від способу добування. Відхилення від зазначеного складу свідчить про наявність домішок.

**Речовини із сталим складом називаються дальтонідами, із змінним – бертолідами.**

### 3.2. Закон кратних відношень

Англійський хімік Дж. Дальтон, вивчаючи сполуки, утворені одними і тими ж елементами, сформулював у 1803 р. закон кратних відношень:

**Якщо два елементи утворюють між собою декілька сполук, то маси одного з елементів у цих сполуках, що припадають на одну й ту ж саму масу іншого елемента, відносяться між собою як невеликі цілі числа.**

Даний закон справедливий також виключно для речовин молекулярної будови (проілюструвати на прикладі утворення оксидів Нітрогену).

### 3.3. Закон еквівалентів

Закон сталості складу сприяв тому, що в хімію згодом були введені поняття еквівалент і молярна маса еквівалента. Згідно закону сталості складу елементи сполучаються один з одним у строго визначених вагових співвідношеннях.

**Еквівалентом** називають реальну або умовну частинку речовини, яка в даній кислотно-основній реакції рівноцінна (еквівалентна) одному йону Гідрогену або в даній окисно-відновній – одному електрону.

Еквівалент може бути рівним або меншим відповідній формульній одиниці речовини, що бере участь у певній реакції.

**Формульна одиниця** – це хімічна частинка або сукупність частинок, що виражається її хімічною формулою. Наприклад, Na, H<sub>2</sub>O, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

Число, що показує частку формульної одиниці речовини, еквівалентної одному йону Гідрогену чи одному електрону в даній реакції, називається **фактором еквівалентності**. Фактор еквівалентності ( $f \leq 1$ ) обернений еквівалентному числу ( $z \geq 1$ ) речовини.

**Еквівалентне число** в обмінних реакціях дорівнює сумарному заряду іонів, які обмінює дана речовина. А в окисно-відновних – числу електронів, які приймає (чи віддає) окисник чи відновник.

Формульна ( $\nu$ ) та еквівалентна ( $\nu_{ек}$ ) кількості речовини взаємопов'язані:

$$\nu_{ек} = \nu / f_{ек}$$

**Молярна маса еквівалента**  $E_m$  – маса 1 моля еквівалента речовини, дорівнює добутку молярної маси речовини на фактор еквівалентності:

$$E_m = f_{ек} \cdot M$$

Для розрахунків молярних мас еквівалентів речовин:

$$E_m = \frac{M}{\text{числоатомів} \cdot \text{валентність}}$$

$$E_m (\text{кислоти}) = \frac{M}{\text{основність}}$$

$$E_m (\text{основи}) = \frac{M}{\text{кислотність}}$$

( $E_m$  водню = 1, кисню – 8)

Для газуватих речовин застосовують поняття молярного об'єму еквівалента  $E_v$  ( $E_v$  водню – 11,2 л/моль, кисню – 5,6 л/моль).

**Закон еквівалентів** був встановлений Ріхтером (1793) і остаточно сформульований Далтоном (1803):

*хімічні елементи сполучаються, а речовини взаємодіють і утворюються в еквівалентних кількостях*

або

*маси речовин, що реагують одна з одною, пропорційні молярним масам (об'ємам) їх еквівалентів:*

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_{m1}}{E_{m2}} \quad \text{або} \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{E_{v1}}{E_{v2}} \quad \text{або} \quad \frac{m_1}{V_2} = \frac{E_{m1}}{E_{v2}}$$

### ТЕМА 3

#### АГРЕГАТНИЙ СТАН РЕЧОВИН. ЗАКОНИ ГАЗУВАТОГО СТАНУ

##### 1. Агрегатні стани речовин

Атоми, йони та молекули становлять лише частину більш високої організації речовини, що практично бере участь у хімічних перетвореннях, – так званого **агрегатного стану**.

Залежно від зовнішніх умов речовина може перебувати у 3-х основних агрегатних станах: *твердому, рідкому та газуватому*. Існують і інші стани: рідкокристалічний, плазмовий, нейтронний тощо.

Кожен агрегатний стан відрізняється від іншого характером руху частинок і типом взаємодії між ними. Стійкість агрегатного стану пов'язана зі співвідношенням кінетичної та потенціальної енергій взаємодіючих частинок. Тому залежно від температури (характеризує кінетичну енергію) та тиску (потенціальну) будь-яку речовину можна одержати у будь-якому агрегатному стані.

Таблиця 1.

Характеристика агрегатних станів речовини

Агрегатний стан	Співвідношення кінетичної та потенціальної енергії частинок (потенціальна енергія взаємодії під час притягання від'ємна)	Основні ознаки агрегатного стану
Твердий	$E_k \ll  E_p $	Зберігає форму і об'єм
Рідкий	$E_k \approx  E_p $	Зберігає об'єм, але не форму
Газуватий	$E_k \gg  E_p $	Не зберігає ні форми, ні об'єму

### **1.1. Твердий стан речовини**

*Твердий стан речовини*, як і рідкий, називають *конденсованим*. Він характеризується значними силами притягання між частинками. Більшість речовин (95%) за звичайних умов перебувають у твердому стані. У твердому стані частинки не рухаються, а тільки коливаються біля положень рівноваги. Твердий стан може реалізуватися у вигляді *кристалічної* та *аморфної* структури.

**Кристалічна структура** – *впорядкована*, характеризується точно визначеним розміщенням частинок одна відносно одної (*ближній порядок*). Така періодичність повторюється і у всьому об'ємі речовини (*дальній порядок*). Це визначає зовнішню форму кристалічних речовин – у вигляді многогранників. Мають сталі температури плавлення та анізотропію властивостей.

**Аморфна структура** відзначається частковою неупорядкованістю у розташуванні частинок (*ближній порядок*), дальній порядок відсутній. Властивості аморфних тіл характеризуються *ізотропністю* (однаковістю у всіх напрямках) і відсутністю сталої температури плавлення. Аморфні речовини зустрічаються у вигляді двох форм: *компактної* (скло, смоли) та *дисперсної* (сажі, тонкі порошки). Компактна аморфна форма є переохолоджена рідина з великою в'язкістю. На відміну від кристалічних тіл стекла при нагріванні поступово розм'якшуються і переходять у рідкий стан у деякому інтервалі температур. При тривалому зберіганні та при наявності сприятливих умов для утворення центрів кристалізації вони частково або повністю переходять у кристалічний стан. Частково закристалізовані стекла називаються *ситалами*.

### **1.2. Рідкий та рідкокристалічний стан речовини**

**Рідкий стан** виникає тоді, коли сили взаємодії між частинками перешкоджають їх безладному рухові. Подібно до твердих тіл мають певну структуру (*ближній порядок*), яка обмежується невеликими агрегатами, безладно орієнтованими один до одного. Ці агрегати нестабільні, зв'язки між ними постійно руйнуються і виникають нові. За структурою рідини займають проміжне положення між твердими тілами і газами. На відміну від кристалів рідини *ізотропні*. Вони існують у певному температурному інтервалі (температура плавлення – критична точка) і легко змінюють форму (текучі).

Відомо багато речовин, перехід яких із кристалічного в рідкий стан відбувається через проміжний – *мезоморфний* (*рідкі кристали*). Область його існування обмежена двома температурами – *плавлення* і *просвітлення* – при якій мутні утворення стають прозорими:

Твердий стан ↔ Рідкий кристал ↔ Ізотропна рідина  
Температура                      Температура  
плавлення                              просвітлення

Рідкі кристали мають властивості як рідин (*текучість*), так і твердих кристалів (*анізотропія*). У рідкокристалічному стані речовина може набувати форми посудини, у якій вона міститься. Рідкі кристали були відкриті у 1888 р. Рейнітцером (холестерилбензоат і холестерилацетат) і Отто Леманом у результаті спостережень за процесами плавлення.

### **1.3. Газуватий та інші агрегатні стани**

Характерна особливість *газуватого стану* – вільний рух частинок у об'ємі, що значно перевищує розміри самиз частинок. Сили міжмолекулярної взаємодії виявляються лише тоді, коли молекули наближаються одна до одної на достатньо близьку відстань. Це зумовлює невелику густину газів та їхні особливі властивості – здатність до безмежного розширення і створення тиску на стінки посудини. Істотні відмінності, пов'язані з природою частинок газу, особливо сильно виявляються при високих тисках і низьких температурах.

Найбільш хаотичнішим є рух частинок у речовині, що перебуває у стані *плазми*. Плазма виникає при температурах порядку  $10^5 \dots 10^7$  °С і являє собою іонізований газ – суміш атомів, іонів, електронів і ядер. У плазмі енергія взаємодії електронів з ядром менша від кінетичної енергії електронів.

При дуже високих тисках зменшуються відстані між частинками у кристалах, створюючи умови для виникнення нових зв'язків, змінюються фізичні властивості речовин. Так, графіт переходить в алмаз, деякі ізолятори стають напівпровідниками. Напівпровідники при  $10^{10}$  Па можуть переходити в металічний стан. Подальше підвищення тиску металізує усі речовини.

## **2. Закони газуватого стану. Кінетична теорія газів**

### **2.1. Закон об'ємних відношень**

Відомо, що маса речовин під час хімічних реакцій зберігається незмінною. На відміну від маси, об'єм реагентів може суттєво змінюватись. Це відбувається тоді, коли в реакції беруть участь газоподібні речовини або утворюються газоподібні продукти реакції. Вимірюючи об'єми газів, що вступають у реакцію та утворюються внаслідок неї, французький учений Ж. Гей-Люссак у 1808 р. сформулював **закон об'ємних відношень**, відомий як „хімічний“ закон Гей-Люссака:

***об'єми газів, що вступають у реакцію, відносяться один до одного і до об'ємів газоподібних продуктів як невеликі цілі числа (коефіцієнти у рівняннях реакцій).***

### **2.2. Закон Авогадро**

Виявлену Ж. Гей-Люссаком закономірність пояснює закон, сформульований у 1811 р. італійським ученим Амедео Авогадро спочатку як гіпотеза:

***В однакових об'ємах різних газів за однакових умов (температури та тиску) міститься однакова кількість молекул.***

Для двох різних станів одного і того ж газу матимемо:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{V_1}{V_2} \quad (\text{при сталих } p \text{ та } T) \quad \text{або} \quad \frac{v_1}{v_2} = \frac{p_1}{p_2} \quad (\text{при сталих } V \text{ та } T).$$

Погляди Авогадро не відразу були прийняті хіміками, оскільки на той час в хімії панували погляди Берцеліуса про електрохімічний дуалізм речовин. Існувала думка, що сполучатись можуть тільки атоми з різними зарядами. І лише завдяки працям Каніцарро (1860) закон Авогадро був визнаний. Авогадро встановив зв'язок між емпіричним законом Гей-Люссака і атомною теорією Дальтона. Заслуга Авогадро полягає в тому, що, поряд з поняттям „атом“ ним було відновлено поняття „молекула“.

Із закону Авогадро випливають **три важливі наслідки**.

1. *Оскільки моль будь-якої речовини містить однакове число структурних частинок ( $6,02 \cdot 10^{23}$ ), то їхні об'єми у газуватому стані за однакових умов будуть однаковими.*

**За нормальних умов (н.у.):** (тиск: 1 атм = 760 мм рт.ст. = 101325 Па, температура  $0^\circ\text{C} = 273\text{ K}$ ) об'єм 1 моль будь-якого газу дорівнює 22,4 л/моль.

2. *Знаючи число Авогадро і молярну масу, можна обчислити абсолютні маси атомів і молекул:*

$$m_0 = M/N_A$$

3. *Маси однакових об'ємів різних газів за однакових умов відносяться як їхні молярні маси:*

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}$$

*Це відношення називається відносною густиною  $D$  одного газу за іншим.*

### 2.3. Кінетична теорія газів

Кінетична теорія газів дає змогу визначити поведінку газів і закони газуватого стану. Вона базується на ряді припущень.

– Будь-який газ складається з частинок, відстані між якими значно перевищують їх розміри (в  $10^3 \dots 10^4$  разів). Сумарний об'єм частинок набагато менший загального об'єму газу.

– Частинки газу безперервно рухаються, поки не зіткнуться одна з одною чи стінками посудини.

– **Температура і тиск** газів зумовлені рухом частинок. **Температура** газу є статистичним сумарним ефектом руху всіх частинок газу. **Тиск газу** є результатом зіткнень частинок газу зі стінками посудини. Він пропорційний числу зіткнень або кількості частинок в одиниці об'єму. З підвищенням температури зростає швидкість частинок, а, отже, і частота зіткнень, а з нею і тиск.

– **Повна енергія** речовини, точніше хімічної системи, складається з **внутрішньої енергії**, зумовленої рухом і взаємодією усіх мікрочастинок (ядер, електронів, атомів, молекул) та **кінетичної і потенціальної** енергії системи в цілому. Енергія хаотичного (поступального, коливального та обертального) руху частинок є **кінетичною енергією** і становить частину



внутрішньої енергії. *Потенціальна енергія* зумовлена силами притягання і відштовхування між частинками. Середня кінетична енергія частинок залежить лише від температури і не залежить від тиску, об'єму чи хімічної природи газу. Зі збільшенням температури зростає кінетична енергія, а, отже, і їх швидкість.

Розподіл енергії, а також різних імовірних швидкостей між частинками газу виражає **статистичний закон Максвелла-Больцмана** (1871). Криві на рисунку є графічним виразом закону розподілу молекул газу за швидкостями при сталому тиску та різних температурах Максвелл, 1859). Як видно, криві виходять з початку координат і проходять через максимум, який зміщується з підвищенням температури в бік вищих швидкостей (рис. 1.)

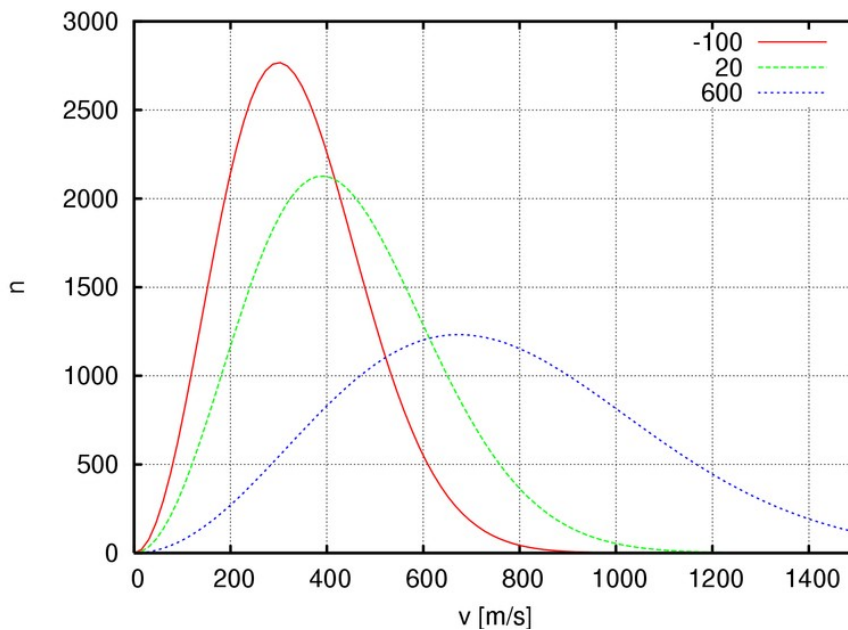


Рис. 1. Розподіл частинок газу за швидкостями

Максимуму відповідає найбільш ймовірна швидкість. Вона не збігається з середньою швидкістю частинок внаслідок несиметричного розміщення кривих.

Найбільш ймовірна швидкість  $v_i$  пов'язана з середньоарифметичною  $\bar{v}$

ар та середньоквадратичною  $\bar{v}_{кв}$ :

$$\bar{v}_{кв} = \sqrt{v_{ар}^2}$$

$$\bar{v}_{ар} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} v_i = 1,128 v_i \quad ; \quad \bar{v}_{кв} = \sqrt{\frac{3}{2}} v_i = 1,224 v_i$$

тобто  $v_i < \bar{v}_{ар} < \bar{v}_{кв}$

Середньоквадратична швидкість відіграє велику роль у кінетичній теорії газів, бо тиск газів та енергію поступального руху молекул виражають через  $v_{кв}$ .

**Основне рівняння кінетичної теорії газів** (Клаузіус, 1857) має вигляд:

$$pV = \frac{1}{3} Nm \overline{v^2}$$

Добуток тиску газу ( $p$ ) на об'єм ( $V$ ) рівний третині добутку маси частинки газу ( $m$ ) на число частинок ( $N$ ) та на квадрат середнього значення швидкості.

#### 2.4. Виведення законів ідеального газу

Для 1 моля газу  $N = N_A = \text{const}$  і  $N_A \cdot m = M$ ,

$$pV = \frac{1}{3} M \overline{v^2}$$

Оскільки молярна маса  $M$  і середньоквадратична швидкість частинок є сталі для даної температури, то

$$pV = \text{const} \quad (\text{при } T = \text{const})$$

Це рівняння виражає **закон Бойля–Маріотта**. Для порівняння тисків та об'ємів певної кількості того ж самого газу за різних умов (але при сталій температурі) зручно користуватись виразом закону у такій формі:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad (\text{при сталих } n \text{ і } T)$$

Перетворивши рівняння кінетичної теорії, одержимо:

$$pV = \frac{1}{3} Nm \overline{v^2} = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{2} Nm \overline{v^2} = \frac{2}{3} E_k$$

де  $1/2 m \overline{v^2}$  – середня кінетична енергія однієї частинки, а  $E_k$  – кінетична енергія всіх частинок.

Оскільки кінетична енергія газу пропорційна температурі  $E_k \sim T$ , то при постійному тиску  $p = \text{const}$

$$V = cT, \text{ де } c - \text{коефіцієнт пропорційності.}$$

Це вираз **закону Гей–Люссака** (1802):

$$V_1/T_1 = V_2/T_2 \quad (\text{при постійних } p \text{ і } n)$$

Аналогічно при  $V = \text{const}$  виводимо **закон Шарля** (1787)

$$p = cT \text{ або } p_1/T_1 = p_2/T_2 \quad (\text{при сталих } n \text{ і } V)$$

Для рівних об'ємів двох газів при однакових тиску та температурі ( $pV = \text{const}$ ):

$$1/3 N_1 m_1 v_1^2 = 1/3 N_2 m_2 v_2^2$$

Оскільки середні значення енергії частинок газів при цих умовах також однакові, то

$$N_1 = N_2.$$

Це вираз **закону Авогадро**.

**Рівняння Менделєєва–Клапейрона**

Загальним рівнянням стану ідеального газу є *рівняння Менделєєва–Клапейрона* (Клапейрон, 1834; Менделєєв, 1874), яке встановлює залежність між трьома величинами: тиском, об'ємом і температурою.

З кінетичної теорії випливає, що  $pV = cT$ .

Якщо кількість газу становить 1 моль, то при рівних тиску і температурі об'єми газів повинні бути рівними, бо вони містять однакову кількість частинок. Тому значення константи  $c$  буде однаковим для одного моля будь-якого газу.

Цю константу позначають літерою  $R$  (на честь *Реньо*) і називають *універсальною газовою сталою*.

**Фізичний зміст:**  $R$  – робота розширення одного моля газу при підвищенні температури на  $1\text{ K}$  за постійного тиску і має розмірність енергії.

Вона не є фундаментальною величиною, бо зі зміною умов змінюється і її значення. Залежно від одиниць вимірювання

$$R = 8,314 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль} = 62360 \text{ мм.рт.ст.}\cdot\text{мл/К}\cdot\text{моль} = 0,082 \text{ атм}\cdot\text{л/К}\cdot\text{моль} = 2 \text{ кал/К}\cdot\text{моль}$$

Рівняння стану газу має вигляд

$$pV = \nu RT$$

Рівняння стану можна подати у вигляді

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

зручному для порівняння параметрів газу при різних умовах. Його ще називають *об'єднаним законом Шарля–Гей–Люссака–Бойля–Маріотта*.

### 2.5. Швидкість і кінетична енергія частинок газу

Підставивши в рівняння кінетичної теорії газів значення  $pV$  з рівняння Менделєєва–Клапейрона для 1 моля газу  $pV = RT$ , отримаємо

$$1/3 Mv^2 = RT, \text{ звідки}$$

$$\overline{v^2} = \frac{3RT}{M}$$

Аналогічно отримаємо  $2/3E_k = RT$ , звідки

$$E_k = 3/2 RT$$

Для 1 частинки

$$E_k/N_A = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = 3/2 kT,$$

де  $k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$  – стала Больцмана.

### 3. Тиск газових сумішей

Якщо гази змішувати, зберігаючи зовнішні умови сталими, то загальний об'єм буде дорівнювати сумі об'ємів вихідних газів. Загальний тиск суміші буде складатись із парціальних (часткових) тисків кожного газу.

**Парціальний тиск** – це той тиск, який чинив би газ, якби займав увесь об'єм суміші при тій же температурі та за відсутності інших газів.

**Закон парціальних тисків** встановив *Дальтон* (1801):

**загальний тиск суміші газів, що хімічно не взаємодіють між собою, дорівнює сумі їх парціальних тисків**, тобто

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n = \sum_{i=1}^n p_i$$

У газовій суміші парціальний тиск кожного газу дорівнює добутку загального тиску на молярну частку:

$$p_i = p \cdot x_i$$

де  $x_i$  – молярна частка  $i$ -го компонента (позначається або  $x$  – ікс, або  $\chi$  – хі).

#### 4. Реальні гази

При високих тисках та низьких температурах поведінка реальних газів відрізняється від ідеальних, тому у рівняння стану доводиться вносити поправки, що враховують сили взаємодії між частинками та їхній власний об'єм. Одним з таких рівнянь є **рівняння Ван-дер-Ваальса** (1873):

$$(p + a/V^2)(V - b) = \nu RT,$$

де член  $a/V^2$  – враховує вплив сил притягання між частинками, а поправка  $b$  – власний об'єм частинок та їхнє відштовхування. Сталі  $a$  та  $b$  підбирають емпірично для кожного газу.

#### 5. Методи визначення молекулярних та атомних мас

Методи визначення молекулярних мас речовин базуються на законі Авогадро та рівнянні стану газів і можуть застосовуватись не лише для газів, а й для рідких чи твердих речовин, які в умовах вимірювання переходять у газоподібний стан без розкладу.

1. За законом Авогадро – через знаходження відносної густини речовини у газоподібному стані.

2. Користуючись поняттям "молярного об'єму", якщо відома маса певного об'єму газу за н.у.

3. Використовуючи рівняння Менделєєва–Клапейрона.

4. Серед експериментальних методів є:

– *метод Реньо* (1840) для важкозріджуваних газів (водень, кисень, азот тощо)

(При звичайних визначеннях кількості газів вимірюють об'єм, що займає газ в скляній посудині, звичайно розділеній на куб. см при 15°C, температуру газу і його тиск; потім, маючи за таблицями масу одного куб. см даного газу при спостережуваних температурі і тиску, знаходять масу газу за формулою: вага тіла в порожнечі дорівнює (в метричній мірі) добутку його об'єму на густину. Але під густиною газу розуміють відношення маси газу до маси рівного об'єму повітря, узятих при нормальних умовах);

– метод Дюма (1826) для рідин з помірними температурами кипіння (метод базується на спалюванні речовини і визначенні об'єму газоподібної речовини);

– метод Мейера (1878) для рідких і твердих речовин, які легко перетворюються в пари без розкладу (визначення густини газу шляхом вимірювання об'єму газу, отриманого з рідини з відомою масою. Для обчислення молярної маси, а отже, і відносної молекулярної маси, теж

використовується рівняння  $d = \frac{pM}{RT}$ );

– метод криоскопії та ебуліоскопії для речовин, які не переходять у газ за умов досліду.

Для визначення атомних мас використовують:

1. Метод Авогадро для газоподібних речовин (визначення атомного складу молекул простих газів і їхньої молекулярної маси);

2. Правило Дюлонга і Пті (1819) для визначення атомних мас нелетких простих речовин: **атомна теплоємність більшості простих речовин у твердому стані в середньому становить 26 Дж/К·моль**. Атомна теплоємність (кількість теплоти, потрібна для нагрівання 1 моль речовини на 1 К) є добутком питомої теплоємності на атомну масу речовини

$$A \cdot c \approx 26, \text{ звідси } A \approx 26/c$$

3. Для обчислення точних атомних мас визначені наближені значення порівнюють зі значеннями еквівалентів:

$$A = E_m \cdot V$$

4. Метод Канніццаро (1858), за яким спочатку за густиною знаходять молекулярні маси якнайбільшої кількості газуватих сполук, до складу яких входить даний елемент. Потім за даними аналізу обчислюють, скільки атомних одиниць маси припадає на визначуваний елемент. Найменше із значень приймають за атомну масу елемента.

## ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 2 БУДОВА АТОМА. ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН

### ТЕМА 4 БУДОВА АТОМА

Сучасне вчення про будову атомів стало розвиватися після відкриття і вивчення властивостей електрона (Джозеф Джон Томсон, 1897 – відкриття електрона; Стоні, 1891 – обчислив заряд електрона =  $1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл, експериментально його визначив Роберт Ендрюс Міллікен, 1910, 1923 – Нобелівська премія за це; маса електрона –  $9,109 \cdot 10^{-31}$  кг)). Було встановлено, що вільні електрони утворюються не лише при проходженні електричного струму крізь розріджені гази (катодні промені), але і при нагріванні багатьох речовин (термоелектронна емісія – Едісон, 1881), опроміненні їх видимим,

ультрафіолетовим та рентгенівським промінням (фотоелектричний ефект – Герц, 1887; Столетов, 1889; Рентген – 1895, 1901 – І-ша Нобелівська премія з фізики).

Велику роль у визначенні складної будови атома відіграло відкриття природної радіоактивності Анрі Беккерелем (1896) у сполуках урану. Пізніше (1898) М. Склодовська–Кюрі та П'єр Кюрі відкрили Po та Ra (перша жінка Нобелівський лауреат, двічі лауреат – з фізики (1903 за відкриття радіоактивності) та І-ша премія з хімії (1911 – за відкриття полонію і радію), у 1899 Андре–Луї Деб'єрн виявив актиній. У 1934 р. Ірен і Фредерік Жоліо-Кюрі відкрили штучну радіоактивність.

**Радіоактивність** – це здатність деяких елементів випромінювати невидиме проміння, яке проникає крізь речовини, іонізує газу, засвічує фотоплівку. Вона зумовлена спонтанним розпадом радіоактивних елементів і перетворенням атомів одних елементів у інші.

Першу наукову теорію будови атомів запропонував Ернест Резерфорд (1911), який встановив неоднорідність радіоактивного випромінювання (1899–1902). Воно під дією електричного чи магнітного поля розщеплюється на три пучки:  $\alpha$ -проміння, яке відхиляється до негативного полюсу і є потоком ядер Гелію  ${}^4_2\text{He}^{2+}$  з швидкістю 1/20 швидкості світла;  $\beta$ -проміння відхиляється до позитивного полюсу і є (подібно до катодних променів) потоком електронів з швидкістю світла;  $\gamma$ -проміння не відхиляється в електричному та магнітному полях, отже, не несе електричного заряду; є короткохвильовим випромінюванням і характеризується великою проникною здатністю, має швидкість світла.

Резерфорд вивчав проходження  $\alpha$ -частинок крізь металічні пластинки з олова або золота. Виявилось, що  $\alpha$ -промені проходять крізь пластинки практично без відхилень, незважаючи на кілька тисяч шарів важких атомів металу на їхньому шляху. Лише для небагатьох частинок спостерігалось відхилення від початкової траєкторії, а окремі (1 частинка на  $10^4$ ) були відкинуті назад. З цього було зроблено висновок, що практично уся маса атома зосереджена у невеликому об'ємі, названому ядром, а основний об'єм атома заповнений легкими частинками – електронами, які не можуть змінити траєкторії важкої  $\alpha$ -частинки. Ядро має позитивний заряд, його радіус становить  $10^{-5} \div 10^{-4}$  радіуса атома, тобто у  $10^4$  разів менший за розмір атома у цілому ( $10^{-1}$  нм). Під час руху навколо ядра відцентрова сила зрівноважується силою притягання електронів до ядра. рух електронів навколо ядра уявлявся аналогічним руху планет навколо Сонця. Тому запропоновану модель будови атома названо планетарною.

Згодом (1913) була висловлена *гіпотеза Ван ден Брука*, згідно з якою *заряд ядра чисельно дорівнює порядковому номеру елемента у періодичній системі*. Цю гіпотезу підтвердив Генрі Мозлі (1913), який встановив закон, згідно з яким *квадратний корінь із частоти певних ліній однакових серій характеристичного рентгенівського спектра пропорційний атомному номеру елемента*

$$\sqrt{\nu} = a(Z - b)$$

де  $a$  – змінний коефіцієнт пропорційності, особливий для кожної лінії спектра,  $b$  – поправка на екранування, яка залежить від лінії спектра і не змінюється від елемента до елемента; для К-серії  $b=1$ , для L-серії  $b=7,5$ . Закон Мозлі давав змогу визначати точні значення порядкових номерів елементів, а також передбачати положення ще не відкритих елементів.

Запропонована Резерфордом модель атома не конкретизувала, якими орбітами рухаються електрони та де ці орбіти знаходяться, деякі її положення суперечать висновкам класичної електродинаміки. Електрон, що обертається навколо ядра, повинен безперервно випромінювати електромагнітну енергію і по спіралі наближатись до ядра. Це невдовзі б припинило існування атома. До того ж постійне випромінювання енергії електронами під час їх обертання навколо ядра повинно привести до *утворення суцільного, а не лінійчатого, як це є насправді.*

### ***1. Атомні спектри. Постулати Бора***

Експериментальним обґрунтуванням будови атома служать спектри елементів. Усунув слабкі сторони гіпотези Резерфорда видатний датський вчений Н. Бор, який запропонував *теорію, що узгоджувала положення ядерної моделі будови атомів з характерними для них лінійчастими спектрами (квантова теорія світла).*

Під час пропускання світла, яке випромінюється розжареним тілом, що перебуває у твердому чи рідкому стані, крізь скляну чи кварцеву призму, на екрані, розміщеному за призмою, з'являється суцільний спектр, видима частина якого – смуга з усіма кольорами веселки. Це пояснюється тим, що випромінювання розжареного твердого чи рідкого тіла являє собою електромагнітні хвилі різних частот, які неоднаково заломлюються призмою і потрапляють на різні місця на екрані.

Лінійчасті спектри одержують дифракцією світла, випроміненого розжареними газами (дифракцією світла називається явище відхилення світла від прямолінійного напрямку поширення при проходженні поблизу перешкод). Кожному хімічному елементу відповідає свій атомний спектр випромінювання, який характеризується певним числом і розташуванням ліній. Наприклад, у видимій частині спектра атома Гідрогену, який одержують, пропускаючи світло, випромінене газоподібним воднем, крізь призму чи дифракційну ґратку, міститься чотири лінії, які позначаються  $H_\alpha$  – в червоній частині спектра,  $H_\beta$  – блакитній,  $H_\gamma$  – в синій і  $H_\delta$  – у фіолетовій – з відповідними довжинами та частотою, які разом із лініями УФ ділянки утворюють *серію Бальмера* (рис. 2). При переході від видимої частини спектра до УФ довжини хвиль скорочуються, інтервали між ними стають все меншими і, нарешті, лінії зливаються, утворюючи безперервний спектр – *континуум*

*(УФ – 1нм до 400 нм; видиме – 400 до 800 нм; ІЧ – 800 до  $5 \cdot 10^5$  нм).*

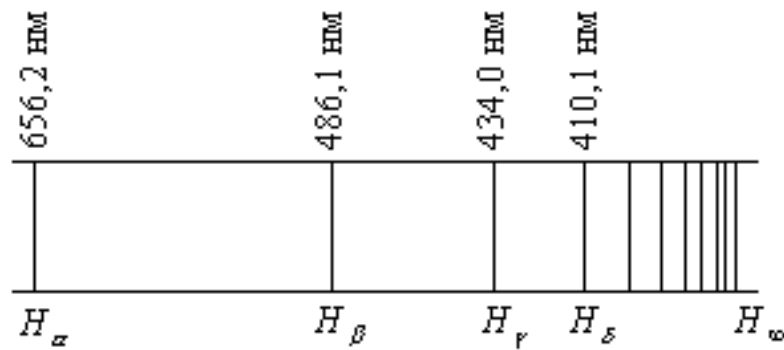


Рис. 2. Схема спектра атома Гідрогену у видимій ділянці

Швейцарський вчитель Бальмер (1885) емпірично встановив формулу для розрахунку частоти кожної лінії спектра:

$$\frac{1}{\lambda} = \nu = R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \text{ де}$$

$\nu$  – хвильове число,  $R = 1,0973 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$  – стала Рідберга,  $n$  – ціле число, більше за 2.

Спектральною серією називається сукупність переходів із спільним нижнім рівнем. Наприклад, серію Лаймана атома Гідрогену складають переходи на перший рівень ( $n > 1$ , УФ частина спектру), серію Бальмера — переходи  $n > 2$ , Пашена –  $n > 3$ , Брекета –  $n > 4$ , Пфунда –  $n > 5$ , Хемфрі –  $n > 6$ , Хансена–Стронга –  $n > 7$  (в ІЧ області).

Усі серії можна подати єдиною формулою Рідберга (1890):

$$\frac{1}{\lambda} = \nu = R \left( \frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

де  $n_j, n_i$  – цілі числа, причому  $n_j < n_i$ .

**Природу лінійчастих спектрів** пояснив Нільс Бор у 1913 році, запропонувавши теорію, що об'єднала ядерну модель будови атома з квантовою теорією світла, висунутою німецьким фізиком М. Планком, який у 1900 році довів, що світлова енергія випромінюється і поглинається тілами не безперервно, а окремими порціями – квантами. Енергія кванта залежить від частоти коливань:

$$E = h \cdot \nu,$$

де  $h$  – стала Планка, що дорівнює  $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ .

Бор висловив думку, що кванти випромінюються атомом, коли електрони переходять з однієї орбіти на іншу. Основні положення своєї теорії Бор сформулював двома постулатами:

**1) (Умова квантування орбіт) Електрон у атомі не випромінює енергію, якщо рухається особливими або квантовими орбітами, на яких його момент кількості руху становить**

$$mvr = n \cdot \frac{h}{2\pi}, \text{ де } n \text{ – номер орбіти.}$$



$\hbar = h/2\pi = 1,05 \cdot 10^{-34}$  Дж/Гц – стала Дірака.

Виходячи з цієї рівності, а також рівності відцентрової та доцентрової сил, Бор для атома Гідрогену розрахував радіуси орбіт і енергії електрона на цих орбітах.

Радіуси стаціонарних орбіт в атомі Гідрогену пропорційні  $n^2$  ( $r = kn^2 = 0,053n^2$  нм), тобто співвідносяться як квадрати простих цілих чисел:

$$r_1 : r_2 : r_3 : \dots : r_n = 1^2 : 2^2 : 3^2 : \dots : n^2.$$

$$k = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0,053$$

Борівський радіус для  $n = 1$  прийнято за *атомну одиницю довжини*.

Енергія при зростанні  $n$  збільшується стрибкоподібно і приймає значення  $E_n = -13,6 \cdot n^{-2}$  еВ. Швидкість руху електрона із збільшенням  $n$  зменшується:

$$v_1 : v_2 : v_3 : \dots : v_n = 1/1 : 1/2 : 1/3 : \dots : 1/n.$$

$$v = 2,19 \cdot 10^6 \cdot 1/n$$

**2) (Умова частот) Перехід електрона з одного стаціонарного стану на інший супроводжується випромінюванням чи поглинанням кванта енергії, яка дорівнює різниці енергій електрона на цих орбітах:**

$$\Delta E = E_j - E_i = h\nu$$

Стан атома, у якому електрон знаходиться на своїй стаціонарній орбіті, називається **основним або незбудженим**. Якщо електрон переходить на іншу орбіту, стан атома називається **збудженим**. Атоми в основному стані можуть лише поглинати енергію, переходячи у збуджений стан, у якому вони можуть як поглинати, так і випромінювати фотони.

Розраховані за цим рівнянням частоти ліній у спектрі атомарного Гідрогену збіглися з експериментальними.

Найважливішою заслугою теорії є те, що вона дозволила встановити зв'язок між характером розподілу електронів та лінійчастими спектрами елементів. Роль теорії Бора надзвичайно велика у вивченні електронних структур, оскільки точний опис було дано не тільки для атома Гідрогену, але й для одноелектронних йонів  $He^+$ ,  $Li^{2+}$ . Однак вона помилково допускала визначення положення та швидкості руху електрона навколо ядра.

Згодом було виявлено, що окремі спектральні лінії складаються з сукупності ліній, близько розміщених одна біля одної (тонка структура), які розщеплюються в магнітному (явище Зеємана, 1896) та електричному (явище Штарка, 1913) полях. Розщеплення ліній Арнольд Зоммерфельд (1916) обгрунтував можливістю руху електронів не тільки по колових, але й по еліптичних орбітах. Таким чином, електрон одержує два ступеня вільності, які зумовлюють існування двох квантових чисел – *головного*  $n$  і *побічного*  $l$ . Однак теорія Бора–Зоммерфельда не була досконалою. Вона не могла пояснити спектральні характеристики багатоелектронних атомів, причину різної інтенсивності ліній у атомному спектрі Гідрогену.

**ТЕМА 5**  
**КВАНТОВОМЕХАНІЧНА МОДЕЛЬ АТОМА.**  
**СТАН ЕЛЕКТРОНУ В БАГАТОЕЛЕКТРОННИХ АТОМАХ**

**1. Хвилі де Бройля**

Двоїсту корпускулярно–хвильову природу було встановлено спочатку для світла. Явища інтерференції (інтерференція світла — перерозподіл інтенсивності світла в результаті накладання (суперпозиції) декількох світлових хвиль) та дифракції пов'язані з хвильовими властивостями, а явища фотоефекту (вибивання електронів з поверхні металів під дією світла, Столетов, Герц, 1887) та тиск світла (Лебедев, 1901) – з його корпускулярними властивостями.

Енергію кванта можна визначити за рівнянням Планка  $E = h\nu$ , так і за рівнянням Ейнштейна  $E = mc^2$ , тобто  $h\nu = mc^2$ . Оскільки  $\nu = c/\lambda$ , то

$$h \cdot \frac{c}{\lambda} = mc^2, \quad \text{звідки} \quad \lambda = \frac{h}{mc}$$

Французький вчений Луї де Бройль припустив, що корпускулярно–хвильовий дуалізм властивий усім матеріальним частинкам, тобто будь-якій частинці з масою  $m$  і швидкістю руху  $v$  відповідає хвильовий процес, довжина хвилі якого визначається співвідношенням:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

Аналіз цього рівняння приводить до висновку, що для макрооб'єктів за вимірних значень  $m$  і  $v$  довжина хвилі  $\lambda$  буде настільки малою, що не піддається вимірюванню сучасною апаратурою. Для мікрочастинок можна дістати значення  $\lambda$ , які можна виміряти. Так, для електрона гіпотеза де Бройля була підтверджена у 1927 році американськими вченими Девіссоном і Джермером, англійським Томсоном та радянським Тартаковським, які встановили, що під час пропускання пучка електронів через дифракційну решітку спостерігається явище дифракції.

Нагадаємо з 1-го постулату Бора  $mvr = nh/2\pi$

$$2\pi r = nh/mv = n\lambda$$

Довжина дозволеної орбіти пропорційна  $\lambda$  – довжині хвилі електрона. Для  $n = 1$ ,  $\lambda = 0,333$  нм. Таким чином, **на стаціонарних орбітах довжина хвилі електрона вкладається ціле число разів.**

**2. Принцип невизначеності Гейзенберга**

У 1925 році німецький фізик Вернер Гейзенберг запропонував **принцип невизначеності**, згідно з яким **не можна одночасно встановити точне місце знаходження електрона у просторі і його швидкість або імпульс ( $p = mv$ ).**

Чим точніше визначено координати частинки, тим більш невизначеним є її імпульс, і, навпаки, чим точніше визначено імпульс, тим більш невизначеними є координати частинки. Математично можна записати:

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar, \text{ або } \Delta x \Delta v_x \geq \hbar/m,$$

де  $\Delta x$  – невизначеність координати,  $\Delta p$  та  $\Delta v$  – невизначеність імпульсу та швидкості,  $\hbar$  – стала Дірака =  $1,05 \cdot 10^{-34}$  Дж/Гц.

### 3. Рівняння Шредінгера

Оскільки електрон проявляє властивості хвилі, це дало змогу австрійському фізику Ервіну Шредінгеру, одному з основоположників квантової механіки, у 1925 році зробити припущення, що стан електрона в атомі можна описати за допомогою хвильової функції  $\psi(x, y, z)$  як функції координат. Він вивів рівняння, що пов'язує енергію системи з її хвильовим рухом, використавши відоме у фізиці рівняння стоячої електромагнітної хвилі:

$$\frac{\partial^2 A}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \cdot \frac{\partial^2 A}{\partial t^2}, \text{ A – амплітуда}$$

Рівняння Шредінгера – складне диференціальне рівняння. Для опису стану атома Гідрогену та подібних одноелектронних систем ( $\text{H}_2^+$ ,  $\text{He}^+$  тощо) воно має вигляд:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi + E_p \cdot \psi = E \cdot \psi$$

$E_p$  – потенціальна енергія електрона в даній точці,  $E$  – повна енергія електрона,  $\psi$  – хвильова функція.

Іноді суму других похідних від  $\psi$  позначають як  $\nabla^2 \psi$  – (набла) оператор Лапласа або лапласіан – символ операції подвійного диференціювання по координатах. Тоді рівняння набуває вигляду:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 \psi + E_p \cdot \psi = E \psi$$

Якщо усі математичні дії над хвильовою функцією лівої частини рівняння замінити оператором Гамільтона (гамільтоніан  $\hat{H}$ ), тоді воно набуде вигляду:

$$\hat{H}\psi = E \cdot \psi$$

Рівняння Шредінгера описує стаціонарні стани системи, які не залежать від часу, а, отже, не містять поняття швидкості руху електрона чи його траєкторії. Його називають координатним. Розв'язати рівняння – означає знайти енергію електрона та значення хвильової функції, що відповідають його різним станам.

Рівняння Шредінгера має розв'язання лише для атома Гідрогену та молекулярного іона Гідрогену. Для більш складних систем воно може бути розв'язаним лише приблизно, причому навіть для атомів з невеликим порядковим номером це дуже трудомістка математична задача. Її складність полягає в тому, що кожний електрон у багатоелектронному атомі рухається в електричному полі, яке створює ядро та інші електрони, що притягуються до ядра і взаємно відштовхуються.

#### 4. Хвильова функція

Хоча хвильова функція, подібно до амплітуди будь-якого хвильового процесу, може набувати як додатних, так і від'ємних значень, фізичний зміст має  $\psi^2 dv$  – ймовірність перебування електрона в даному об'ємі атомного простору.

Ймовірнісне трактування хвильової функції накладає на неї ряд обмежень – *вимог регулярності*. Хвильова функція повинна бути:

- 1) **скінченною** – тобто не перетворюватись на нескінченність ні за яких значень аргументів;
- 2) **однозначною** – тобто у будь-якій точці простору мати лише одне значення;
- 3) **неперервною** – оскільки стан квантової системи у просторі змінюється неперервно;
- 4) **граничною** – тобто перетворюватись на нуль у нескінченності;
- 5) **нормованою** – тобто підлягати залежності  $\int \psi^2 dv = 1$ , яка показує, що ймовірність перебування електрона у всьому об'ємі атома рівна одиниці.

#### 5. Стан електронів в атомі. Квантові числа

Дуалістичність властивостей електрона проявляється в тому, що він, з одного боку, володіє властивостями частинки (має певну масу спокою), а з іншого – його рух нагадує хвилю і може бути описаний певною амплітудою, довжиною хвилі, частотою коливань.

Тому не можна говорити про певну траєкторію руху електрона, можна судити лише про *ймовірність знаходження електрона в даній точці простору – його електронну орбіталь*.

Отже, *електронна орбіталь – це деяка частина простору навколо ядра, в межах якої ймовірність перебування електрона максимальна (90—95%)*.

У зв'язку з цим електрон зображають не у вигляді матеріальної точки, а ніби „розмазаним“ по всьому об'єму атома у вигляді так званої „електронної хмари“, густина якої в різних ділянках пропорційна ймовірності перебування електрона. Межу електронної хмари визначити неможливо, тому що хвильова функція та її квадрат перетворюються на нуль лише в нескінченності. Електронну хмару часто зображають у вигляді

граничної поверхні, яка охоплює 90% її об'єму. Для атома Гідрогену, який складається з одного протона і одного електрона на рис. 3 схематично зображено його „електронну хмару“.

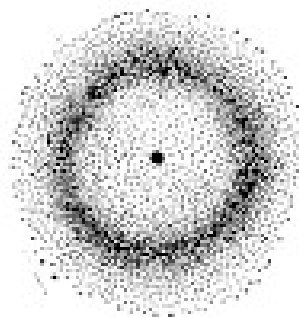


Рис. 3. Електронна хмара атома Гідрогену

Розв'язок хвильового рівняння дає нескінченне число значень функції  $\psi$  ( $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_n$ ), з яких потрібно вибрати ті, які дійсні, скінченні і відповідають цілком певним значенням енергії  $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$ . Кожний з вибраних таким чином розв'язків відповідає певній орбіталі. Найважливіші характеристики орбіталей (енергія, форма, розміщення у просторі) залежать від значень трьох квантових чисел – головного  $n$ , побічного (орбітального, азимутального)  $l$  та магнітного  $m_l$ .

Електрони у атомах розміщуються шарами, які перебувають на певній відстані від ядра і між собою. Електронні шари інакше називають **енергетичними рівнями** (оболонками).

Енергетичні рівні нумерують, починаючи від ядра – 1, 2, 3, 4, ...,  $n$ , або позначають великими латинськими літерами – **K, L, M, N**.

**1) Ціле число  $n$ , яке відповідає номеру рівня, називається головним квантовим числом.**

**Воно характеризує величину енергії електронів, які займають даний енергетичний рівень, а також визначає розмір електронної хмари.**

Число енергетичних рівнів у атомі дорівнює номеру періода, в якому знаходиться даний хімічний елемент.

Розглянемо будову окремо взятої оболонки. Починаючи з  $n = 2$ , енергетичні рівні розщеплюються на підрівні.

Число підрівнів дорівнює головному квантовому числу  $n$ .

**2) Енергію електрона на підрівні та форму електронної орбіталі відображає орбітальне (побічне) квантове число  $l$ .**

При певному головному квантовому числі  $n$  орбітальне квантове число  $l$  може приймати будь-які цілочисельні значення від 0 до  $n - 1$ .

Відповідні орбіталі позначаються буквами латинського алфавіту  $s$  ( $l = 0$ ),  $p$  ( $l = 1$ ),  $d$  ( $l = 2$ ),  $f$  ( $l = 3$ ). Число можливих підрівнів кожного енергетичного рівня співпадає з порядковим номером рівня. Так, першому енергетичному рівню відповідає  $s$ -підрівень, другому – два підрівня:  $s$ - і  $p$ -, третьому – три підрівні:  $s$ -,  $p$ - і  $d$ -, четвертому – чотири:  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - і  $f$ -орбіталі.

Електрони, що характеризуються значеннями побічного квантового числа 0, 1, 2, 3, називають відповідно  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - і  $f$ -електронами. При певному

значенні головного квантового числа найменшу енергію мають  $s$ -електрони, потім –  $p$ -електрони і т.д.

Стан електрона у атомі, що відповідає певним значенням  $n$  і  $l$ , записують так, наприклад,  $1s$ ,  $2p$ ,  $3d$ ,  $4f$ .

Кожна орбіталь характеризує певну об'ємну геометричну фігуру, орієнтовану у просторі, тобто сукупність положень електрона у атомі, що обмежена вузловими поверхнями, на яких хвильова функція перетворюється в нуль. Якщо  $\psi = 0$ , то й  $\psi^2 = 0$ , тому густина ймовірності локалізації електрона на вузловій поверхні дорівнює нулю. Вузлові поверхні бувають двох видів: сферичні, що не проходять через центр атома, та площинні або конічні, що проходять через нього. *Кожна орбіталь має  $n$  вузлових поверхонь і серед них  $l$  площинних.*

Електронна орбіталь  $s$ -електрона має кулясту форму,  $p$ -електрона – форму об'ємних вісімок,  $d$  – чотирипелюсткової розетки (рис. 3).

**3) Магнітне квантове число  $m_l$  визначає просторову орієнтацію електронних орбіталей та електромагнітні властивості електрона.**

При даному орбітальному квантовому числі  $l$  магнітне квантове число  $m_l$  може приймати будь-які цілочисельні значення від  $-l$  до  $+l$ , включаючи нуль.

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l.$$

*Кількість різних значень  $m_l$  залежить від величини побічного квантового числа і визначає кількість орбіталей на даному підрівні. Кожному значенню  $l$  відповідає  $(2l + 1)$  значень  $m_l$ .*

Для  $s$ -підрівня існує одна  $s$ -орбіталь ( $m_l = 0$ ); для  $p$  – три  $p$ -орбіталі ( $m_l = -1(p_x)$ ;  $0(p_y)$ ;  $+1(p_z)$ ), п'ять  $d$ -орбіталей ( $m_l = -2(d_{xy})$ ;  $-1(d_{yz})$ ;  $0(d_{xz})$ ;  $+1(d_{x^2-y^2})$ ;  $+2(d_{z^2})$ ) (рис. 4.), сім  $f$ -орбіталей.

**Орбіталі з однаковою енергією називають виродженими.** При відсутності зовнішнього магнітного поля  $p$ -орбіталі тричі вироджені,  $d$ -орбіталі — п'ятикратно.

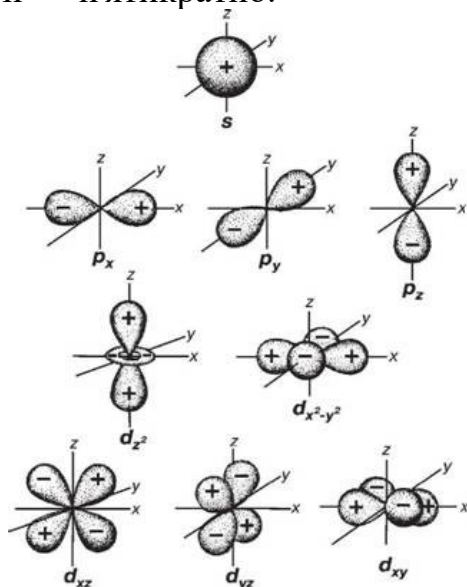


Рис. 4. – Форми граничних поверхонь  $s$ -,  $p$ - і  $d$ -орбіталей

Орбіталі іноді зображують у вигляді квантових (енергетичних) комірок.

4) Проте стан електрона в атомі, окрім квантових чисел  $n, l, m_l$  залежить і від його власного стану, не пов'язаного з обертанням навколо ядра. Цей стан характеризується *спіновим квантовим числом  $m_s$* . Спін визначає власний момент імпульсу та магнітний момент електрона. Останній можна уявити як обертання електрона навколо власної осі (Гіпотеза спіна – Поль Дірак).

Набуває значень  $-1/2$  або  $+1/2$ .

Таким чином, кожен електрон в атомі характеризується чотирма квантовими числами. Три з них  $n, l, m_l$  – характеризують орбіталь, на якій перебуває електрон, четверте  $m_s$  – орієнтацію вектора спіна.

## 6. Будова багатоелектронних атомів

У багатоелектронних атомах, на відміну від атома Гідрогену, на даний електрон діє не лише ядро, але й інші електрони, які притягаються до ядра і взаємно відштовхуються. Обертання електронів навколо ядра зумовлює утворення орбітального магнітного моменту. Наявність спіну призводить до виникнення власного магнітного моменту електрона. Взаємодія цих моментів (спін–орбітальна) істотно впливає на енергію орбіталей. Тому будова багатоелектронних атомів, їх енергетичні рівні та форми орбіталей залежать від дії трьох сил: електростатичного притягання електронів до ядра; електростатичного відштовхування електронів та магнітної спін–орбітальної взаємодії. Ускладнення природи сил, що діють у багатоелектронних атомах, зумовлює значне ускладнення рівняння Шредінгера:

$$\sum_{i=1}^{i=n} \left[ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 \psi - \left( \frac{z \cdot e^2}{r_i} - E_{pi} \right) \psi \right] = E \psi$$

де  $z$  – заряд ядра;  $r_i$  – віддаль  $i$ -го електрона до ядра;  $ze^2/r_i$  – енергія притягання  $i$ -го електрона до ядра;  $E_{pi}$  – енергія відштовхування його від інших електронів.

Рівняння розв'язують наближено. Найпростішим є *нульове наближення*, у якому повністю нехтують міжелектронним відштовхуванням, тобто допускають, що  $E_{pi} = 0$ . У цьому випадку електрони незалежні, тому повна енергія атома виражається сумою енергій кожного електрона, а хвильова функція – добутком хвильових функцій окремих електронів.

У *методі самоузгодженого поля Хартрі–Фока* (1928–1930), використовується одноелектронне наближення в межах моделі центрально-симетричного поля, тобто відшукують не загальну хвильову функцію, а окремі хвильові функції кожного електрона, який взаємодіє з ядром і усередненим електричним полем решти електронів.

У *методі констант екранування Слейтера* (1929) реальне силове поле, що діє на електрон у атомі, замінюють усередненим центрально-симетричним полем атомного кістяка, сумарний позитивний заряд якого називають *ефективним зарядом  $z_{ef}$* . Він менший за заряд ядра на сталу

екранування  $\sigma$ :  $Z_{ef} = Z - \sigma$ , яка залежить від числа електронів у атомі та характеру їх взаємодії.

## 7. Розподіл електронів на енергетичних рівнях і підрівнях

У багатоелектронних системах електронні оболонки формуються з обов'язковим дотриманням: *принципу мінімуму енергії, принципу виключення та принципу максимальної мультиплетності.*

Згідно з *принципом мінімуму енергії* найстійкішому стану  $\bar{\epsilon}$  в атомі відповідає мінімальна енергія, тобто електрон займає атомну орбіталь (АО) з найнижчою енергією (енергія залежить від значень двох квантових чисел  $n$  і  $l$ ). Цей принцип цілком узгоджується з уявленням про те, що система набуває мінімальної енергії.

Зростання енергій електронних орбіталей відбувається у такій послідовності:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f \approx 6d < 7p \dots$$

Швейцарський учений В. Паулі (1925) сформулював важливий принцип, який ще називають „заборонаю“ *Паулі: атом не може мати двох електронів з однаковими значеннями всіх чотирьох квантових чисел; на кожній орбіталі можливе перебування лише двох електронів, спіни яких протилежно напрямлені.*

Використовуючи принцип Паулі, можна розрахувати максимальне число електронів на енергетичних рівнях і підрівнях.

Однією з основних характеристик електронної структури атома є його *електронна конфігурація чи електронна формула* – розподіл електронів за різними квантовими станами.

Для цього спочатку треба визначити, скільки електронів одночасно може перебувати в різних квантових станах на одній орбіталі, підрівні та рівні.

На одній *спін-орбіталі* (стан електрона описується 4 квантовими числами) може перебувати на більше одного електрона.

На атомній орбіталі з певними значеннями  $n$ ,  $l$  і  $m_l$  може перебувати не більше двох електронів з протилежними спінами.

Два електрони, що перебувають на одній орбіталі і відрізняються напрямленістю спінів, називають *спареними* (електронною парою). *Одиночні електрони на орбіталях називаються неспареними.*

На електронному підрівні з даними  $n$  і  $l$  число електронів не може перевищувати  $2(2l + 1)$ , тобто два на  $s$ -орбіталі, шість на  $p$ -орбіталі, десять на  $d$ -орбіталі і чотирнадцять електронів на  $f$ -орбіталі.

На електронному рівні максимальне число електронів –  $2n^2$ , тобто 2, 8, 18, 32.

*Повністю забудований електронний рівень називають завершеним.* Зовнішній рівень вважається завершеним, коли він містить 2 (при  $n = 1$ ) або 8 (при  $n \geq 2$ ) електронів. Розподіл електронів на рівнях і підрівнях записують так: рівні позначають арабськими цифрами, підрівні – малими латинськими



літерами, а число електронів на підрівні – цифрою у верхньому правому індексі. Наприклад, атом Натрію має електронну конфігурацію  $1s^2 2s^2 3p^6 3s^1$ .

При побудові електронних конфігурацій атомів шляхом заповнення орбіталей за порядком зростання їх енергій та відповідно до принципу Паулі, необхідно враховувати ще й принцип максимальної мультиплетності – *правило*, сформульованим німецьким вченим Гундом, що регламентує розселення електронів на вироджених орбіталях: *найстійкішим для даної електронної конфігурації є стан з найбільшим абсолютним значенням сумарного спінового моменту, тобто електрони на орбіталях одного підрівня розподіляються так, щоб їх сумарне спінове число було максимальним*. Якщо атом має три електрони на  $p$ -підрівні, то вони розмістяться на  $p_x$ -,  $p_y$ - і  $p_z$ -орбіталях по одному.

Послідовність заповнення підрівнів електронами визначається правилом Клечковського–Ю–Га (1946): *послідовне заповнення електронних орбіталей відбувається відповідно до зростання суми головного і побічного квантових чисел ( $n+l$ ); якщо для двох підрівнів ця сума є однаковою, то нижчу енергію має підрівень з меншим значенням  $n$* . (Навести приклади: K;  $n+l=6$  ( $4f$ ,  $5d$ ,  $6s$ )).

Правило Клечковського суперечить реальній черговості у заповненні орбіталей у двох випадках:

1) Після заповнення 2-ма електронами  $6s$ - чи  $7s$ -орбіталей наступний електрон з'являється на  $5d$ - чи  $6d$ -підрівні, а не на  $4f$  чи  $5f$ .

2) Підрівні  $p$ ,  $d$  і  $f$  мають підвищену стійкість, якщо вони порожні, заповнені наполовину або повністю. Типовими прикладами таких конфігурацій є стани атомів Хрому і Купруму та їх аналогів, у яких один  $4s$ -електрон переходить у  $3d$ -стан. Це явище називається *провалом електрона*.

## 8. Способи зображення електронних структур атомів

Існує декілька способів зображення електронних структур атомів:

1) за допомогою формул Льюїса (електронно-крапкові символи), у яких зовнішні електрони позначають крапками, а ядро разом із внутрішніми електронами – символами хімічного елемента.

2) сумарною кількістю електронів на рівнях. Для  $s$ - і  $p$ -елементів на останньому рівні число електронів дорівнює номеру групи, а на передостанньому – 8 або 18 електронів. Для  $d$ -елементів на останньому рівні 2 електрони і на передостанньому –  $(8+d)$  електронів.

3) у вигляді електронних формул, які дають змогу врахувати послідовність заповнення рівнів. Іноді в електронних формулах завершені рівні позначають їхніми символами або символами атомів відповідних інертних газів. Наприклад, для Ti замість електронної формули  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$  пишуть KLM4s<sup>2</sup>3d<sup>2</sup> або [Ar]4s<sup>2</sup>3d<sup>2</sup>.

4) методом квантових комірок, який використовує всі чотири квантові числа (приклад).

## ТЕМА 6 АТОМНІ ЯДРА

### 1. Будова атомних ядер

Атом складається з ядра та електронної оболонки.

**Атомне ядро** – позитивно заряджена центральна частина атома, у якій зосереджена майже вся його маса. Ядра складаються з протонів та нейтронів, які є різними станами однієї частинки – нуклона.

**Нуклон** (від лат. *Nucleus* - ядро) – єдина назва протона і нейтрона – частинок, з яких складається атомне ядро. Протон і нейтрон в чомусь подібні частинки. Вони відносяться до одного типу елементарних частинок – баріонів, мають однаковий спінін  $1/2$  і однаково беруть участь в сильній (ядерній) взаємодії. Їх маси дуже близькі відрізняються лише на 0.14%. У сучасній фізиці протон і нейтрон розглядають як два стани (дві модифікації) однієї частинки – нуклона.

**Протон  $p$**  – стабільна елементарна частинка з позитивним електричним зарядом  $q = 1,602 \cdot 10^{-19}$  Кл, масою спокою  $m_p = 1,673 \cdot 10^{-24}$  г, відносною атомною масою  $A_r = 1,00728$  ( $1836,1 m_e$ ), спіном  $1/2$  та магнітним моментом  $\mu_p = 2,793 \mu_N$  (ядерного магнетона). Існування протона передбачив (1911) і дав йому назву Резерфорд.

**Нейтрон  $n$**  – електронейтральна елементарна частинка з масою  $m_n = 1,675 \cdot 10^{-24}$  г, відносною масою  $A_r = 1,00867$  ( $1838,6 m_e$ ), спіном  $s = 1/2$  і  $\mu_n = 1,913 \mu_N$ . Нейтрон у ядрі стійкий, проте у вільному стані він розпадається на три частинки – протон, електрон і антинейтрино. Відкрив нейтрон і визначив його масу Чедвік (1932).

**Протонно–нейтронну модель ядра** вперше запропонував Іваненко (1932) і розвинув Гейзенберг. Розмір ядра залежить від кількості нуклонів  $A$ , що в ньому містяться. Загальне число протонів  $Z$  і нейтронів  $N$  дорівнює цілочисловому, заокругленому значенню атомної маси, яке називають **масовим чи нуклонним числом**:  $A = Z + N$ .

Число протонів у ядрі характеризує його заряд і відповідає порядковому номеру хімічного елемента, або протонному числу, а число нейтронів – різниці  $N = A - Z$ . Нуклонне і протонне числа елемента позначають відповідно верхнім та нижнім лівим індексом біля його символу, наприклад,



Оскільки позитивний заряд протона та негативний заряд електрона однакові за абсолютним значенням і дорівнюють елементарному заряду, то в нейтральному атомі кількість електронів дорівнює кількості протонів. Отже, заряд ядра визначає число електронів в оболонці атома і є найважливішою характеристикою індивідуальності хімічного елемента. З послідовним зростанням порядкового номера елемента число протонів у ядрах атомів зростає на одиницю, а число нейтронів змінюється нерівномірно. Наприклад,

у ізоотопів легких елементів  $Z \approx N$ , а в атомі останнього стабільного елемента  $Bi - Z = 83, a N = 126$ .

Нуклони мають складну внутрішню будову. Маса нуклона здебільшого зосереджена в ядрі. Ядро оточують концентричні оболонки (*мантії*), утворені двома швидкими  $\pi$ -мезонами – частинками з масою, близькою до маси 270 електронів. Протони та нейтрони не є найдрібнішими частинками. До їх складу входять три субелементарні гіпотетичні частинки з дробовим електричним зарядом  $e/3$  – *кварки* (Гелл–Манн, Цвейг, 1964).

Ядра усіх атомів певного елемента містять однакове число протонів.

**Вид ядер і атомів з даним числом протонів та нейтронів називають нуклідом.**

**Нукліди одного елемента, що містять різне число нейтронів при однаковому числі протонів, називаються ізотопами.**

**Атоми з різним числом протонів і нейтронів, але з однаковим нуклонним числом, називаються ізобарами.**

**Атоми з однаковим числом нейтронів, але різним числом протонів, називаються ізотонами.**

Зокрема, **ізотопами** будуть  ${}^{40}_{20}\text{Ca}(20 p, 20 n), {}^{42}_{20}\text{Ca}(22 p, 20 n)$

**ізобари** –  ${}^{40}_{18}\text{Ar}(18 p, 22 n), {}^{40}_{19}\text{K}(19 p, 21 n), {}^{40}_{20}\text{Ca}(20 p, 20 n)$

**ізотони** –  ${}^{138}_{56}\text{Ba}(56 p, 82 n), {}^{139}_{57}\text{La}(57 p, 82 n)$

Більшість хімічних елементів ї сумішшю кількох ізоотопів, атоми яких відрізняються числом нуклонів. Саме цим пояснюється значне відхилення атомних мас елементів від цілочисельних значень. Вони відповідають природній суміші ізоотопів і є усередненими.

Ізотопи мають ті ж символи, що й самі елементи. Для деяких легких атомів прийнято спеціальні назви і позначення: Протій  ${}^1_1\text{H}$  (ядро – *протон*), Дейтерій  ${}^2_1\text{D}$  (ядро – *дейтрон*), Тритій  ${}^3_1\text{T}$  (ядро – *тритон*).

Маса ядра завжди менша суми мас нуклонів, з яких воно утворене, на величину, яку називають *дефектом маси*. Зокрема, маса нукліда Гелію становить 4,001506 а.о.м., тоді як сума мас двох протонів та двох нейтронів – 4,031882, тобто різниця становить 0,030376 а.о.м. Цьому дефекту маси відповідає енергія 28,26 МеВ. Звідси енергія зв'язку у ядрі на один нуклон становить 7 МеВ, що у мільйони разів перевищує енергію зв'язків атомів у молекулі (5 еВ). Тому атомні ядра в хімічних реакціях не зазнають змін.

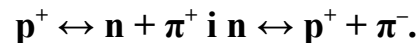
Згідно з *моделлю оболонкової структури ядер* (Гепперт–Майер, Йенсен, 1948) кожен нуклон перебуває у певному квантовому стані, який характеризується енергією, спіном, магнітним моментом тощо. Протони та нейтрони заповнюють ядерні оболонки подібно до електронів на енергетичних рівнях атомів. Особливо стійкими є ядра з заповненими шарами, які містять *магічні числа* протонів та нейтронів. Для протонів та нейтронів характерні *магічні числа: 2, 8, 20, 28, 50, 82*. До двічі магічних

належать:  ${}^{16}_8\text{O}$ ,  ${}^4_2\text{He}$ , за числом протонів  ${}^{59}_{28}\text{Ni}$ ,  ${}^{207}_{82}\text{Pb}$ , за числом нейтронів  ${}^{90}_{40}\text{Zr}$  (40 p, 50 n).

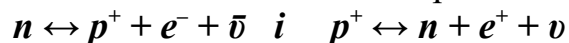
У краплинній моделі ядро розглядається як краплина рідини, що містить менші краплинки.

Природу сил, які, незважаючи на відштовхування однойменно заряджених протонів, утримують разом ядерні частинки, ще остаточно не вивчено. Але відомо, що ці сили діють між частинками на відстанях, сумірних з розмірами ядра, і мають обмінний характер. У ядрі відбувається постійне взаємоперетворення нуклонів, зумовлене обміном  $\pi$ -мезонів (виникненням і зникненням короткоживучих збуджень квантових полів). Основи теорії ядерних сил закладені Іваненком і Таммом (1934–1936).

З одного боку, протон і нейтрон перетворюються один в одного з утворенням  $\pi$ -мезонів:



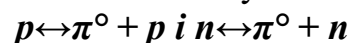
З іншого, перетворення відбувається з випромінюванням електрона чи позитрона з одночасним виникненням антинейтрино чи нейтрино:



**Позитрон** (від англ. *Positive* - позитивний) - античастинка електрона. Відноситься до антиречовини, має електричний заряд +1, спин 1/2, лептонний заряд -1 і масу, рівну масі електрона. При анігіляції позитрона з електроном їх маса перетворюється в енергію у формі двох (і набагато рідше - трьох і більше) гамма-квантів.

**Нейтрино  $\nu$  та антинейтрино  $\bar{\nu}$**  – елементарні частинки з масою спокою, що не перевищує 1/2000 маси електрона, але відрізняються між собою орієнтацією спінів.

Випущений одним нуклоном  $\pi$ -мезон негайно поглинається сусіднім. Обмін нейтральними  $\pi^0$ -мезонами також зумовлює притягання нуклонів



Отже, протони з нейтронами з'єднуються шляхом обміну зарядженими  $\pi$ -мезонами, а протони з протонами, як і нейтрони з нейтронами – обмінюються нейтральними  $\pi^0$ -мезонами.

## 2. Радіоактивність. Радіоактивні перетворення

У 1903 році Резерфорд і Фредерік Содді довели, що радіоактивне випромінювання виникає при розпаді атомів радіоактивних елементів з перетворенням їх в атоми інших елементів. Отже, **радіоактивність – це властивість атомних ядер, самочинне перетворення нестійких ядер атомів одного хімічного елемента в ядра атомів іншого елемента, яке супроводжується випусканням елементарних частинок або ядер.** Радіоактивність буває природна і штучна. Радіоактивність не пов'язана із взаємодією атомів, а є наслідком внутрішньоядерних процесів. Ядра атомів стійкі при співвідношенні числа нейтронів і протонів у межах  $1,1 \div 1,2$ . Відхилення від цього значення порушує рівновагу в ядрі і зумовлює його

спонтанний розпад. Усі елементи, розміщені у Періодичній системі після Бісмуту, а також Технецій і Прометій є радіоактивними.

Стійкість ядер можна характеризувати *параметром Бора* – значенням співвідношення  $Z^2/A$ . Якщо це співвідношення більше за 33, то ядро нестійке.

Швидкість радіоактивного розпаду залежить тільки від виду ядер та їх числа. *Основний закон радіоактивності* виражається кінетичним рівнянням першого порядку:

$$dN/dt = -\lambda N, \quad (1)$$

де  $dN/dt$  – кількість ядер, що розпалися за одиницю часу, тобто швидкість розпаду;  $\lambda$  – константа радіоактивного розпаду;  $N$  – число ядер, які не розпалися до моменту часу  $t$  із загального початкового числа  $N_0$  ядер.

Інтегрування рівняння (1) від початкового стану ( $t = 0, N = N_0$ ) до кінцевого дає

$$N = N_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (2)$$

Таким чином, зменшення числа ядер при радіоактивному розпаді підлягає експоненціальному закону. Зрозуміло, що  $N=0$  при  $t = \infty$ , тобто всі ядра розпадуться через нескінченно довгий час.

Тому для *характеристики швидкості розпаду вказують час, протягом якого число ядер зменшиться удвічі – період піврозпаду  $t_{1/2}$* , підставивши у рівняння (2)  $t_{1/2}$  замість  $t$  і  $N_0/2$  замість  $N$  одержимо співвідношення між періодом піврозпаду та константою розпаду:

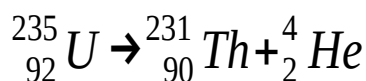
$$\lambda t_{1/2} = \ln 2 = 0,693$$

Періоди піврозпаду різних радіоактивних нуклідів перебуває у дуже широких межах: від  $10^{10}$  р. до  $10^{-11}$  с. Великий період піврозпаду у  $^{232}\text{Th}$  ( $1,4 \cdot 10^{10}$  р.),  $^{238}\text{U}$  ( $4,5 \cdot 10^9$  р.) і швидко зменшується зі зростанням  $Z^2/A$  у  $^{216}\text{At}$  ( $3 \cdot 10^{-4}$  с). При значенні  $Z^2/A = 45 - 50$  ( $Z = 120 - 125$ ) період піврозпаду повинен бути порядку ядерного часу  $10^{-23}$  с.

Число розпадів на одиницю часу називають *активністю даного виду ядер*. Одиницею активності нукліда, яка дорівнює одному розпаду за секунду, є *беккерель*. Беккерель пов'язаний з позасистемною одиницею радіоактивності *кюри* співвідношенням  $1 \text{ Ки} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Бк}$ .

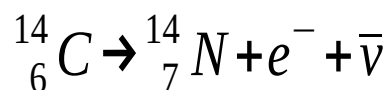
Атомні ядра радіоактивних елементів можуть зазнавати різних перетворень. Після відкриття радіоактивності були відомі перетворення ядер, пов'язані з випусканням  $\alpha$ - і  $\beta$ -частинок і випромінюванням квантів. Згодом були виявлені інші особливості радіоактивного розпаду і досліджені його види.

У процесі  *$\alpha$ -розпаду* ядро атома випускає  $\alpha$ -частинку, тобто ядро  $^4\text{He}$ , внаслідок чого заряд ядра вихідного елемента зменшиться на дві одиниці, а нуклонне число – на чотири. Цей вид розпаду особливо характерний для важких ядер, наприклад:



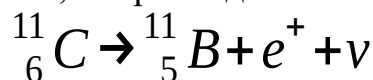
При  *$\beta$ -розпаді* ядро випускає електрон (*електронний* чи  *$\beta$ -розпад*), позитрон (*позитронний* або  *$\beta^+$ -розпад*) чи захоплює орбітальний електрон.

**Електронний розпад** супроводжується випромінюванням електрона та антинейтрино, що утворюються при перетворенні нейтрона на протон. При цьому заряд ядра збільшується на одиницю при незмінному нуклонному числі. Найбільш характерний цей розпад для ядер з надлишком нейтронів, наприклад:



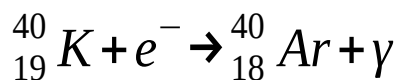
Отже, якщо ядро атома радіоактивного елемента випускає одну  $\alpha$ -частинку, то утворюється ядро нового елемента з протонним числом на дві одиниці меншим, а при випусканні  $\beta$ -частинки – на одиницю більшим, ніж у вихідного. У цьому полягає зміст закону зміщення Содді–Фаянса (1913).

**Позитронний розпад** спостерігається тоді, коли нестабільність ядра зумовлена надлишком у ньому протонів. Тоді один з протонів перетворюється на нейтрон, а позитрон і нейтрино, що виникають під час процесу, випромінюються. При цьому заряд ядра зменшується на одиницю, а нуклонне число не змінюється, наприклад:



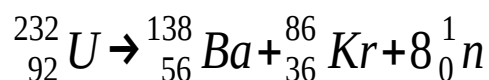
$e^{+}$  – позитрон – елементарна частинка з масою електрона і позитивним елементарним зарядом.

**Захоплення електронів** характерне для нейтронодефіцитних нуклідів і полягає у тому, що електрон, який перебуває на одному з найближчих до ядра шарів, захоплюється ядром. При цьому один протон ядра перетворюється на нейтрон і випускається нейтрино:  $p + e^{-} \rightarrow n + \nu$ . Місце, що звільнилось на електронній оболонці, одразу ж займає інший електрон з вищого рівня. Перерозподіл електронів супроводжується рентгенівським випромінюванням кванта  $\gamma$ -проміння. Захоплення електрона не змінює нуклонного числа, але заряд ядра утвореного елемента знижується на одиницю, наприклад:



Найбільш поширеним є захоплення електрона з найближчого до ядра K-шару, рідше – з L-шару і більш далеких шарів.

Для важких ядер ( $Z \geq 90$ ) окрім  $\alpha$ - і  $\beta$ -розпадів можливий спонтанний поділ ядер на два або більше ядер легших елементів середини періодичної системи, наприклад:



Ядра-уламки, що утворюються, є ізотопами різних елементів. Найчастіше відбуваються процеси несиметричного поділу на важкий і легкий уламки, заряди і маси яких становлять близько 60 і 40% заряду і маси вихідного ядра. Поділ супроводжується виділенням нейтронів. Уламки, що утворюються, найчастіше беруть участь у подальших радіоактивних

перетвореннях. Спонтанний поділ ядер відкрили Костянтин Петржак і Георгій Фльоров (1940).

При радіоактивному розпаді можливий і викид протонів. *Протонна і двопротонна радіоактивність* (Черни, 1970) властива лише для нейтронодефіцитних ядер і зумовлює зменшення заряду та маси ядра на одну або дві одиниці.

Взагалі ядра можуть розпадатись по-різному. Оскільки стійкість ядра залежить від відношення числа нейтронів до числа протонів, то при надлишку нейтронів частина їх перетворюється на протони і ядро радіоактивного ізотопу випускає електрон. Надлишок протонів, навпаки, спричинює викид позитрона. У результаті цих перетворень нестійке ядро стає відносно міцнішим.

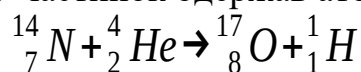
Усі радіоактивні нукліди виникають внаслідок послідовних перетворень природних ізотопів  ${}_{90}^{232}\text{Th}$  ( $t_{1/2} = 1,4 \cdot 10^{10}$  р.),  ${}_{92}^{238}\text{U}$  ( $t_{1/2} = 4,5 \cdot 10^9$  р.) і  ${}_{92}^{235}\text{U}$  ( $t_{1/2} = 7,1 \cdot 10^8$  р.), які утворюють три *радіоактивні ряди*: Торію, Урану та Актинію (Актиноурану). Перший член кожного ряду характеризується дуже великим, порівняно з віком Землі ( $4,6 \cdot 10^9$  р.) періодом піврозпаду. Перетворення в усіх трьох рядах закінчуються утворенням стійких ізотопів Плюмбуму  ${}^{208}\text{Pb}$ ,  ${}^{206}\text{Pb}$ ,  ${}^{207}\text{Pb}$  з магічним числом протонів (82). Оскільки в цих рядах відбувається тільки  $\alpha$ - або  $\beta$ -перетворення, то нуклонні числа в межах кожного ряду змінюються за законом зміщення. Тому для членів ряду Торію нуклонні числа можна виразити формулою  $A = 4n$ , ряду Урану –  $A = 4n + 2$ , ряду Актинію –  $A = 4n + 3$ .

Першим членом четвертого ряду з нуклонними числами  $A = 4n + 1$  є ізоотп штучного елемента Нептунію  ${}_{93}^{237}\text{Np}$  ( $2,2 \cdot 10^6$  р.). У всіх представників цього ряду періоди піврозпаду невеликі, тому у природі вони не зустрічаються. Ряд Нептунію закінчується ізоотпом Бісмуту  ${}_{83}^{209}\text{Bi}$  (магічне число нейтронів 126).

### 3. Ядерні реакції

Спонтанний розпад радіоактивних атомів являє собою *ядерну реакцію*, в якій вихідним є одне ядро. Проте ядра можуть взаємодіяти з елементарними частинками або з ядрами інших атомів. Реакції, в яких відбуваються перетворення елементів, тобто зміна ядер їх атомів, є предметом *ядерної хімії*.

Перша ядерна реакція була здійснена Резерфордом (1919), який дією на атоми Нітрогену потоком  $\alpha$ -частинок одержав атоми Оксигену:

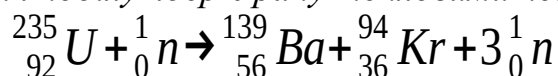


Скорочено записують:  ${}_{7}^{14}\text{N}(\alpha, p){}_{8}^{17}\text{O}$

Ядро Оксигену-17 стабільне, тому в даному процесі не виникає штучна радіоактивність.

Напрямок ядерних реакцій визначається енергетичним ефектом, який у мільйони разів більший, ніж теплові ефекти хімічних реакцій.

Ядерні реакції можуть відбуватися як з виділенням, так і з поглинанням енергії. Одним із найвідоміших прикладів екзотермічного ядерного перетворення є *реакція поділу ядер Урану тепловими нейтронами*:

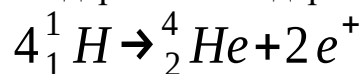


Поділ ядра Урану супроводжується виділенням величезної кількості енергії порядку 200 МеВ/атом або  $8,4 \cdot 10^7$  кДж/г, тобто стільки, скільки утворюється при спалюванні 2 т кам'яного вугілля. Ця реакція стала першим кроком на шляху до практичного використання ядерної енергії (Фермі, Ган, 1938). Таким чином, перетворення Урану може відбуватися одночасно за двома шляхами:  $\alpha$ -розпаду та поділу.

Під час поділу замість одного використаного нейтрона утворюються декілька нових, які в свою чергу можуть зумовлювати поділ інших ядер. Така розгалужена ланцюгова реакція відбувається практично миттєво і супроводжується вибухом. На цьому ґрунтується дія атомної бомби. Проте, якщо маса зразка урану надто мала (менша ніж 30 кг), то вихід нейтронів за його межі унеможливить розвиток ланцюгової реакції. *Масу, при якій швидкість вивільнення нейтронів в навколишнє середовище стає меншою від швидкості утворення нових нейтронів, називають критичною масою.*

Ізотопи Урану–235 та Плутонію–239 поділяються нейтронами будь-яких швидкостей, тому вони стали основним ядерним паливом. Щоб керувати реакцією, треба регулювати швидкість процесу зміною числа нейтронів. Тому застосовують спеціальні стержні, які поглинають зайві нейтрони.

Екзотермічний ефект ядерного перетворення може спостерігатися не тільки при поділі важких ядер, але й при синтезі їх з легких елементів. Такий вид реакцій називають *термоядерними реакціями*. Вони супроводжуються виділенням величезної кількості енергії, що пояснюється великим дефектом маси. Наприклад, при синтезі ядер Гелію з ядер Гідрогену



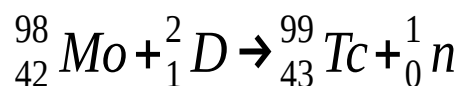
на 1 г водню вивільняються  $4,2 \cdot 10^8$  кДж, що у 8 разів більше, ніж при поділі 1 г урану–235. Однак термоядерні реакції можуть відбуватися лише у плазмі за дуже високої температури (понад  $10^7$  К). На цій реакції базується дія водневої бомби (Сахаров, 1953).

Отже, для добування атомної енергії можна використовувати як *ядерний синтез* елементів, розміщених на початку періодичної системи, так і *ядерний поділ* елементів, що містяться в її кінці.

При використанні прискорювачів заряджених частинок були здійснені численні реакції, добуто сотні нових ізотопів, у тому числі елементів, які не зустрічаються на Землі.

Першим синтезовано (Сегре і Перр'є, 1937) невідомий раніше елемент 43 – Технецій опроміненням Молібдену дейтонами за реакцією:





Згодом були добути Францій, Астат, Прометій і трансуранові елементи 93–103 (під керівництвом Глена Сіборга, 1940–1955), 102–107 (під керівництвом Фльорова, Дубни).

Період піврозпаду трансуранових елементів швидко зменшується із збільшенням заряду ядра. Наприклад, для найстійкішого ізотопу Плутонію–244 –  $8 \cdot 10^7$  р., для Менделевію–255 – 30 хв, для Нобелію–257 – 10 хв, Лоуренсію–257 – 8 с. Ізотопи наступних елементів повинні мати ще менші періоди, тому синтезувати їх надзвичайно складно. Однак є підстави вважати, що елементи з двічі магічними числами протонів і нейтронів 114, 126 і 184  ${}_{114}^{298}\text{E}$  (114р, 184 н) і  ${}_{126}^{310}\text{E}$  (126р, 184н) повинні мати періоди  $10^6 \div 10^7$  р.

Добування штучних радіоактивних ізотопів збагатило хімію новими методами дослідження, які дістали назву *ізотопних методів*, а ізотопи почали називати *міченими атомами* або *ізотопними індикаторами*. Основи методу радіоактивної індикації заклали Хевеші та Панет (1913).

#### 4. Дія радіоактивного випромінювання на організм людини

Радіоактивні частинки та радіоактивне випромінювання, що виникло у результаті їх перетворень, впливають на усі живі організми. Підвищені дози радіації можуть збільшити частоту мутацій будь-яких видів організмів і вірусів або викликати канцерогенні переродження клітин чи їх загибель. Рослини порівняно з тваринами більш радіаційностійкі.

З багатьох нуклідів, що утворюються під час ядерних вибухів, найнебезпечнішими для людини є Стронцій–90 і Цезій–137, які мають великий період піврозпаду (відповідно 28,4 і 30 років), при опадах затримуються у поверхневих шарах ґрунту і активно включаються у біологічні цикли.

Створення безпечних умов використання радіоактивних речовин – це, насамперед, надійний захист працівників від дії джерел радіації екрануванням, регламентування часу роботи з цими джерелами, своєчасне видалення і відповідна обробка радіоактивних відходів, застосування засобів індивідуального захисту.

## ТЕМА 7 ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН ТА ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Періодичний закон був сформульований Д. І. Менделєєвим на основі складеної періодичної системи елементів у 1869 році. У сучасному трактуванні він звучить так:

***Електронна будова та властивості елементів перебувають у періодичній залежності від зарядів ядер атомів (протонних чисел).***

На сьогодні запропоновано понад 500 варіантів зображення періодичної системи у вигляді таблиць, геометричних фігур тощо.

*Короткий варіант* періодичної системи широко використовується в навчальні та науковій літературі. У цій таблиці повні і неповні елементи-аналоги розміщені в одних і тих же вертикальних рядках, які називаються групами. У елементи великих періодів (починаючи з 4-го) розміщені у два ряди, а лантаноїди та актиноїди фактично винесені з таблиці.

У *напівдовгому варіанті таблиці*, запропонованому ще Менделєєвим, елементи кожного періоду розміщені в один ряд, а лантаноїди та актиноїди окремо. У вертикальних рядах знаходяться лише елементи повні аналоги.

У *довгому варіанті періодичної таблиці*, запропонованому Сіборгом (1945), елементи кожного періоду записані в один ряд. Елементи-аналоги розміщені один під одним, а лантаноїди та актиноїди (f-елементи) розміщені між d-елементами. У цьому варіанті таблиці наочно відображений поділ елементів на чотири електронні родини (*s*, *p*, *d* і f-елементи) і 32 підгрупи. Він показує, на який підрівень надходить черговий електрон кожного наступного елемента. Таблиця з максимальною наочністю передає періодичність зміни хімічних властивостей і специфіку *s*, *p*, та перехідних елементів. Вона чітко розкриває електронну будову атомів, полегшує розуміння їх зв'язку з хімічними властивостями елементів. Тому зазвичай йому віддають перевагу. Недоліком довгого варіанту є розтягнутість і некомпактність.

## **ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 3 ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК. БУДОВА РЕЧОВИНИ**

### **ТЕМА 8**

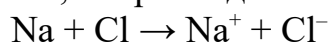
#### **ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ**

Проблема хімічного зв'язку є центральною в хімії, адже у природі та на практиці людина має справу не з окремими атомами, а з речовинами. Навіть, зовсім прості речовини, як правило, складаються не менш як з двох атомів, хімічно зв'язаних між собою.

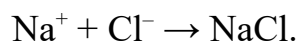
Історія розвитку проблеми хімічного зв'язку фактично є історією розвитку теоретичної хімії. Існували різні методи пояснення утворення хімічного зв'язку – механічні, електростатичні, але наукова основа розвитку цієї проблеми починається з першої половини ХХ століття поряд з науковим обґрунтуванням періодичного закону.

*Теорія іонного зв'язку німецького хіміка Косселя (1916) передбачала, що реакційна здатність елементів зумовлена тим, що їх атоми намагаються імітувати електронну конфігурацію інертних елементів (дублет чи октет)*

за рахунок віддачі чи приєднання електронів нейтральними атомами з утворенням катіонів та аніонів, наприклад:



Хімічний зв'язок здійснюється шляхом електростатичного притягання утворених різнойменних іонів



Теорія ковалентного зв'язку була викладена американським хіміком Льюїсом (1916) і розвинута американським фізиком Ленгмюром (1919). Вони припустили, що конфігурації інертних елементів можна досягти не лише внаслідок переходу електронів від атомів одного елементу до іншого, але й завдяки утворенню спільних електронних пар. Для цього кожен елемент віддає однакову кількість електронів.

### **1. Властивості взаємодіючих атомів**

Розподіл електронної густини в об'ємі ізолюваного атома відрізняється від розподілу електронної густини того ж атома, який взаємодіє з іншими атомами у хімічній сполуці. Незмінним у сполуці залишається ядро атома та найближчі до нього внутрішні орбіталі – атомний кістяк. Тому найпростішими структурними складовими хімічних сполук є не атоми, а ядра атомів та електрони. Для утворення хімічного зв'язку мають значення лише електростатичні сили ядерно–електронної взаємодії.

У процесі утворення хімічного зв'язку загальна енергія системи електронів і ядер, що взаємодіють, зменшується. Зменшення енергії зумовлене тим, що електрони одночасно притягаються до двох ядер. У результаті перекривання електронних орбіталей при зближенні атомів електронна густина у зоні перекривання збільшується. Позитивно заряджені ядра притягаються в напрямі перекривання орбіталей, що забезпечує стійкість молекули. Причина утворення зв'язку полягає у взаємодії електронів, що володіють протилежно напрямленими спінами, і ядер атомів, яка призводить до зменшення енергії системи.

Отже, **хімічний зв'язок – це наслідок ядерно–електронної взаємодії**, що зумовлює існування хімічних сполук, молекул, іонів, радикалів, кристалів.

Характерними рисами хімічного зв'язку є:

– зниження повної енергії системи у порівнянні з енергією ізолюваних атомів, з яких вона утворена;

– істотний перерозподіл електронної густини у просторі зв'язування порівняно з простим накладанням електронних густин незв'язаних атомів.

За характером розподілу електронної густини в речовині розрізняють три основних типи зв'язку: ковалентний (гомеополярний), іонний (гетерополярний) і металічний. Крім перелічених типів сильної хімічної взаємодії існує ще й слабкий хімічний зв'язок – водневий, вандерваальсовий.

Основні характеристики хімічного зв'язку визначаються будовою та властивостями взаємодіючих атомів: валентними орбіталями, ефективними

радіусами і зарядами, електронегативністю, валентністю та ступенем окиснення, координаційним числом, здатністю поляризувати та поляризуватися.

Електронні оболонки атомів не мають чітко окреслених меж, тому визначити абсолютні розміри ізольованих атомів неможливо. Доводиться мати справу з радіусами атомів, сполучених між собою тим чи іншим типом зв'язку. Такі радіуси розглядають як ефективні, бо вони проявляють себе у дії.

**1.1. Ефективні (відносні) атомні радіуси** обчислюють за експериментальними даними про між'ядерні відстані у молекулах чи кристалах (Брегг, 1920; Слейтер, 1964). Половина між'ядерної відстані відповідає атомному радіусу елемента. Розрізняють *ковалентні та металічні* ефективні атомні радіуси. *Ковалентні радіуси* дорівнюють половині між'ядерної відстані у молекулах чи кристалах простих речовин. *Металічні* становлять половину відстані між центрами атомів у кристалічній ґратці металу. Наприклад, між'ядерна відстань С–С в алмазі становить 0,154 нм, звідки ковалентний ефективний атомний радіус Карбону – 0,077 нм.

Для характеристики розмірів катіонів та аніонів у кристалах іонних сполук застосовують поняття іонних радіусів. *Іонні радіуси* – це ефективні радіуси атомів у кристалічних сполуках з переважно іонним зв'язком. Значення іонних радіусів обчислюють, зважаючи на ядерні відстані у кристалах, припускаючи, що вони дорівнюють сумі радіусів катіона та аніона.

Систему іонних радіусів вперше склав норвезький кристалограф В. М. Гольдтшмідт (1926). Її удосконалювали Л. Полінг (1927), Бокій, Белов (1953). Тепер застосовують переважно систему іонних радіусів Шеннона та Пруїтта (1970). *За радіус катіона (аніона) приймають відрізок на прямій, що з'єднує катіон та аніон, від центра катіона (аніона) до мінімальної електронної густини.* Іонні радіуси залежать не лише від електронної конфігурації, але й від координаційного числа іона, при збільшенні якого вони зростають.

Іонні радіуси відрізняються від атомних. Радіус катіона завжди менший, а радіус аніона – більший, ніж радіус відповідного нейтрального атома. Наприклад, атомний радіус  $r(\text{K}) = 0,236$  нм, а  $r(\text{K}^+) = 0,152$  нм;  $r(\text{Cl}) = 0,060$  нм,  $r(\text{Cl}^-) = 0,167$  нм.

*Вандерваальсові радіуси* визначають як найкоротші відстані між незв'язаними атомами. Їх знаходять за відстанями між однаковими атомами, що дотикаються в сусідніх молекулах речовини, застосовуючи принцип адитивності.

Розмір оболонки атома можна характеризувати положенням максимуму електронної густини зовнішнього електронного шару. *Теоретично обчислену відстань від ядра до головного максимуму електронної густини зовнішньої орбіталі приймають за справжній (орбітальний) радіус атома.* Для кожного атома може існувати лише одне значення орбітального радіуса у нормальному стані і декілька значень у збудженому.

При утворенні хімічного зв'язку електронна густина між атомами змінюється. Кількісною характеристикою цієї зміни є *ефективний заряд атомів*  $\delta$  – *реальний заряд на атомі у сполуці*. Його виражають різницею між числом електронів, що оточують даний атом у сполуці, та числом електронів вільного атома (Брегг, 1926). Ефективний заряд є сумою заряду ядра і електронів зв'язаного атома. Ефективні заряди атомів у сполуках невеликі: позитивний заряд не перевищує  $2^+$ , а негативний –  $1^-$ . наприклад, у NaCl  $\delta(\text{Na}^+) = 0,92^+$ ,  $\delta(\text{Cl}^-) = 0,92^-$ . Ефективний заряд слід відрізняти від заряду іона, який має цілочисельне значення.

Для характеристики певних атомів відтягувати на себе електронну густина інших атомів користуються поняттям електронегативності.

## 1.2. Валентність

Однією з основних характеристик взаємодіючих атомів є валентність.

Під *валентністю* розуміють здатність атома утворювати хімічні зв'язки або певного складу сполуки. Історично першим поняттям валентності атома була валентність за Гідрогеном, який у всіх сполуках вважали одновалентним, і за Оксигеном, який вважали двовалентним. Це так звана формальна валентність елемента.

Менделєєв довів, що сума максимальних валентностей за Гідрогеном та Оксигеном завжди дорівнює восьми, а максимальна валентність елементів певної групи періодичної системи переважно відповідає номеру групи.

Хімічний зв'язок здійснюється здебільшого *валентними електронами*. У  $s$ - і  $p$ -елементів валентними є електрони зовнішнього рівня, у  $d$ -елементів – це  $s$ -електрони зовнішнього і  $d$ -електрони передостаннього рівнів.

З поняттям валентних електронів пов'язане і інше поняття – валентні орбіталі. *Валентними орбіталами* називають атомні орбіталі, які беруть участь в утворенні хімічного зв'язку.

*Згідно спінової теорії валентності (Лондон, 1928) утворення зв'язку між двома атомами зумовлено взаємною компенсацією спінів їх валентних електронів*. Можливі значення валентності даного атома визначаються допустимими для нього варіантами існування електронів з неспареними спінами. *Кількість варіантів залежить від максимальної ємності зовнішнього енергетичного рівня атома та числа електронів на ньому*.

Іноді число електронів, що витрачається атомом на утворення спільних електронних пар називають не його валентністю, а *ковалентністю* (Ленгмюр, 1919). Наприклад, ковалентність Нітрогену не перевищує трьох, Оксигену – двох, Флуору – одиниці, а Неон – нульковалентний (зобразити електронні формули цих елементів у вигляді квантових комірок).

Однак число ковалентних зв'язків може бути більшим, ніж число неспарених електронів, що пояснюється розпаровуванням електронів при переході атома у збуджений стан. Перехід електрона у стан з вищою енергією називається *промотуванням*.

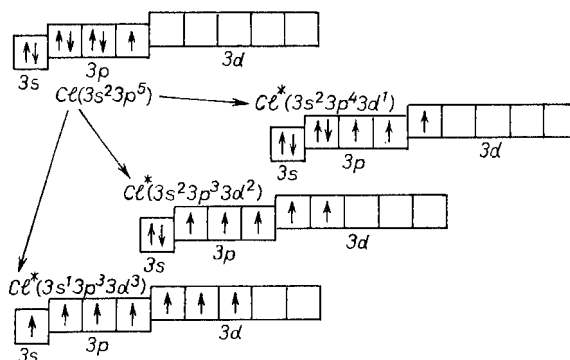
Для утворення хімічного зв'язку необхідно, щоб енергія, яка виділяється при утворенні зв'язку, перевищувала витрати на розпаровування електронної

пари. Наприклад, атом Карбону в основному стані має два неспарені електрони, тобто його ковалентність – два. Внаслідок промотування двох електронів стає можливим підвищення ковалентності Карбону до чотирьох (зобразити). При утворенні двох додаткових зв'язків енергії виділяється більше, ніж її затрачається на промотування.

Збудження електронів в атомах Нітрогену, Оксигену та Флуору пов'язане з переходом на наступний енергетичний рівень, що потребує значної енергії, яка не компенсується виділенням енергії через утворення додаткових зв'язків.

Виявлення донорно–акцепторних можливостей атомів підвищує їх максимальну валентність порівняно з максимальною ковалентністю. Розглянемо для прикладу максимальні валентні можливості елементів другого періоду. У цих елементів на валентному енергетичному рівні є чотири валентні орбіталі. Якщо врахувати всі ковалентні та донорно–акцепторні можливості, то максимальна валентність будь–якого елемента другого періоду становить чотири. Наприклад, у Берилію максимальна валентність складається з двох ковалентностей за рахунок двох неспарених електронів та двох акцепторних валентностей за рахунок двох вільних орбіталей. У Карбону максимальна валентність відповідає максимальній ковалентності. У Нітрогену максимальна валентність складається з трьох ковалентностей та однієї донорної валентності.

Валентність, що перевищує чотири, може виявлятися лише за участю  $d$ – або  $f$ –орбіталей. У елементів третього періоду на зовнішньому енергетичному рівні є вакантні  $d$ –орбіталі, на які при збудженні можуть переходити  $s$ – і  $p$ –електрони. При цьому з'являється додаткова можливість збільшення кількості неспарених електронів. Наприклад, атом Хлору:



Особливо великі можливості для виявлення різних валентностей у перехідних елементів. Близькість енергій їх орбіталей робить можливою участь усіх дев'яти орбіталей ( $s$ –,  $p$ –,  $d$ –) в утворенні зв'язку. Наприклад, Рутеній ( $4d^7 5s^1$ ) при збудженні двох  $4d$ –електронів на  $5p$ –підрівень виявляє валентність, що дорівнює восьми. Такому стану відповідає, зокрема, оксид  $RuO_4$ . Але при цьому залишається вільною одна  $5p$ –орбіталь, і Рутеній може бути акцептором електронної пари. Така пара є у атома Фосфору в

триетилфосфіді. Дійсно, існує сполука  $\text{RuO}_4\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , в якій рутеній дев'ятивалентний.

Отже, валентність атома визначається не лише числом неспарених електронів, але й числом неподілених пар електронів та вільних орбіталей, які можуть бути використані для утворення хімічного зв'язку. Тому відповідно до кількості орбіталей максимальна валентність елементів другого періоду буде чотири, третього – дев'ять, а у елементів великих періодів вона може бути ще вищою, тобто визначається скоріше не номером групи, а номером періоду.

### **1.3. Енергія, кратність та довжина зв'язку**

Хімічний зв'язок характеризується міцністю, кратністю, довжиною та полярністю. Для частинок, які містять більше двох атомів, суттєвими є також кути між зв'язками, полярність молекул і кристалів.

Мірою міцності зв'язку є його *енергія*, що визначається кількістю енергії, яку треба витратити для розриву зв'язку, або яка виділяється при його утворенні. Енергія розриву зв'язку завжди позитивна; енергія утворення така ж за значенням, але протилежна за знаком. Для двохатомних частинок енергія зв'язку дорівнює енергії дисоціації (атомізації). Наприклад, при розпаді простих речовин  $\text{H}_2$ ,  $\text{F}_2$  і  $\text{N}_2$  поглинається відповідно 432, 139 і 942 кДж/моль енергії. Для багатоатомних частинок користуються середньою енергією зв'язку. Зокрема, для молекул типу  $\text{AB}_n$  середня енергія зв'язку А–В дорівнює  $1/n$  частині енергії дисоціації сполуки на атоми. Для молекули метану  $\text{CH}_4$  енергія дисоціації  $E(\text{CH}_4) = 1658$  кДж/моль. Тоді середня енергія зв'язку  $E(\text{C–H}) = 1658:4 = 414,5$  кДж/моль.

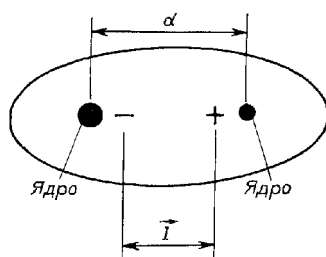
Енергія хімічних зв'язків змінюється у широких межах: від 10 кДж до  $10^3$  кДж/моль.

*Кратність зв'язку визначається числом електронних пар, які зв'язують два атоми.* Якщо зв'язок здійснюється однією парою електронів, то його називають *простим або ординарним*, якщо більш, ніж однією парою – *кратним*. Підвищення кратності зв'язку призводить до збільшення його міцності та зменшення довжини. Наприклад, для вуглеводнів енергія зв'язків  $\text{C–C}$ ,  $\text{C=C}$  і  $\text{C}\equiv\text{C}$  становить відповідно 343, 615 і 812 кДж/моль.

*Довжиною зв'язку називають відстань між центрами хімічно зв'язаних атомів.* Залежно від типу зв'язку, його кратності та найближчого оточення довжини зв'язків змінюються від сотих до двох-трьох десятих нанометра. З підвищенням кратності довжини зв'язків  $\text{C–C}$ ,  $\text{C=C}$  і  $\text{C}\equiv\text{C}$  зменшуються і становлять відповідно 0,154; 0,135 і 0,121 нм. У той же час експериментальна довжина зв'язку дає змогу зробити висновок про його кратність: довжина зв'язку в  $\text{VF}_3$  – 0,125 нм, а енергія – 750 кДж/моль. Це свідчить про те, що зв'язок у цій сполуці не може бути ординарним, бо енергія ординарного зв'язку порядку  $300 \div 400$  кДж/моль. Як правило, зв'язок з більшою кратністю має більшу енергію і меншу довжину.

#### 1.4. Полярність зв'язку

Полярність зв'язку зумовлена зміщенням електронної густини до атома з більшою електронегативністю, що спричинює поділ центрів тяжіння негативного заряду електронів і позитивного заряду ядра. У результаті виникає електричний диполь – сукупність двох рівних за абсолютним значенням різнойменних електричних зарядів  $\delta^+$  і  $\delta^-$ , розміщених на деякій відстані  $l$  (довжина диполя) один від одного. Довжина диполя не дорівнює довжині зв'язку, оскільки центри тяжіння зарядів не збігаються з центрами ядер (рис). Знаючи довжину диполя та довжину зв'язку, можна оцінити полярність зв'язку:  $\pi = l/d$ .



Основною характеристикою диполя є дипольний момент  $\vec{p}$  – вектор, напрямлений від негативного заряду до позитивного і чисельно рівний добутку заряду полюса на довжину диполя (Дебай, 1912):  $\vec{p} \cong \delta \cdot l$ . Його вимірюють у кулон-метрах, хоча у довідниковій літературі часто наводять у дебаях ( $1 \text{ Д} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$ ).

Хімічний зв'язок, що характеризується наявністю сталого дипольного моменту, називають *полярним зв'язком*, а відповідні молекули – *полярними*. Чим більший дипольний момент, тим полярніший зв'язок. Наприклад, у ряду HCl – HBr – HI дипольні моменти становлять  $3,44 \cdot 10^{-30}$ ;  $2,64 \cdot 10^{-30}$ ;  $1,26 \cdot 10^{-30}$  Кл·м, що вказує на зменшення полярності молекул із зростанням протонного числа галогена. У випадку зв'язування двох атомів з однаковими значеннями електронегативностей електронна густина симетрична відносно ядер і дипольний момент рівний нулю.

При взаємодії двох атомів із значною різницею електронегативностей електронна густина майже цілком зміститься до більш електронегативного атома. Такий зв'язок наближається до іонного.

Іонний характер зв'язку атомів А і В, що утворюють молекулу, виражений через *ступінь іонності*  $\pi$ , залежить від відносних електронегативностей атомів і визначається за формулою:

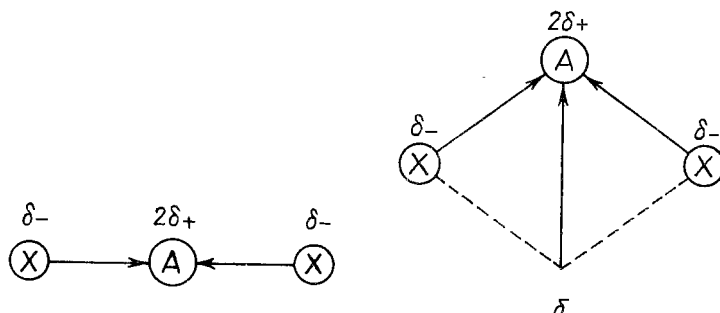
$$\pi = 16(\chi_A - \chi_B) + 3,5(\chi_A - \chi_B)^2$$

Отже, за ступенем зміщення електронної густини зв'язок у молекулі може бути неполярним ( $\Delta\chi < 0,4$ ), полярним ( $\Delta\chi = 0,4 - 2,0$ ) та іонним ( $\Delta\chi > 2,0$ ).



Для двохатомних молекул поняття полярності зв'язку та полярності молекули збігаються. Полярність багатоатомних молекул залежить не лише від полярності окремих зв'язків, але і від їх напрямленості.

Розглянемо молекулу  $AХ_2$ , яка може мати як лінійну, так і кутову будову. При лінійній будові вектори дипольних моментів  $A-X$  однакові за розміром і протилежні за напрямом. Сума моментів  $= 0$ , тобто молекула буде неполярною. При кутовій будові молекули дипольні моменти не компенсують один одного і сумарний дипольний момент не дорівнюватиме нулю. Загальний дипольний момент молекули обчислюється за правилом паралелограма як векторна сума дипольних моментів окремих зв'язків.



Полярність у молекулі може змінюватися під дією зовнішнього електричного поля та молекул, що її оточують.

Під дією зовнішнього поля електронна густина у молекулі зміщується до одного з атомів (*деформаційна поляризація*). Окрім цього, диполі досліджуваної речовини орієнтуються у просторі відповідно до напрямленості електричного поля (*орієнтаційна поляризація*).

**Зміну полярності зв'язку під дією електричного поля називають поляризованістю.** Неполярні молекули стають полярними, і а полярні – ще полярнішими, тобто у молекулах індукується *наведений (індукований) диполь*, який, на відміну від постійного, існує лише при дії електричного поля.

Момент індукованого диполя  $p$  пропорційний напруженості поля  $E$ , яке діє на молекулу:

$$\vec{p} = 4\pi\epsilon_0 \alpha \vec{E}$$

$\alpha$  – кількісна міра поляризованості і має розмірність об'єму.

Сумарну поляризацію молекул  $P$  визначають, вимірюючи діелектричну проникність середовища, за рівнянням Клаузіуса–Мосотті:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$$

$M$  – молярна маса,  $\rho$  – густина.

Між поляризуючою дією поля та здатністю до поляризації (поляризованістю) існує залежність (рівняння Лорентса–Лоренца):

$$P = 4/3\pi \cdot N_A \cdot \alpha$$

## ТЕМА 9. КОВАЛЕНТНИЙ ЗВ'ЯЗОК

*Ковалентний зв'язок* зумовлений обміном валентними електронами атомів з однаковими або близькими значеннями електронегативностей. Зв'язок виникає в результаті утворення спільних електронних пар у полі ядер обох атомів.

Хімічний зв'язок утворюється тоді, коли зближення атомів супроводжується зменшенням повної енергії системи. Енергія молекули складається з кінетичної і потенціальної енергії електронів та ядер, що взаємодіють між собою. Ядра вважають нерухомими, а їх енергію залежною лише від фіксованої відстані між ними (наближення Борна–Оппенгеймера).

Розглянемо на прикладі молекули водню сили, які діють у молекулах і зумовлюють зв'язування атомів. Молекула водню – це система з двох ядер і двох електронів (рис. 4) У системі виникають такі види взаємодії: відштовхування між ядрами та електронами різних атомів і притягання кожного електрона до обох ядер.

Для характеристики енергії системи застосовують *криві потенціальної енергії*. Зміна внутрішньої енергії в системі з двох атомів водню залежить від напрямленості спінів взаємодіючих електронів (рис. 5). Гейтлер і Лондон показали (1927), що при зближенні двох атомів Гідрогену, спіни електронів яких напрямлені паралельно, енергія системи безперервно зростає (верхня крива). У ядерно–електронній взаємодії переважають сили відштовхування, і молекула утворитись не може. При зближенні атомів із антипаралельними спінами між ними спочатку діють сили притягання, внаслідок чого енергія системи знижується, поки не досягне мінімального значення  $E_{\min}$ , що відповідає між'ядерній відстані (рівноважний стан)  $r_0$ .

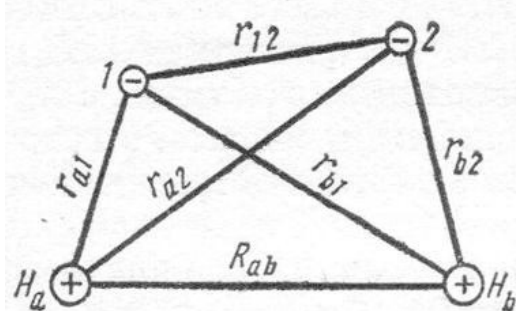


Рис. 4. Схематичне зображення взаємодії ядер і електронів у молекулі водню

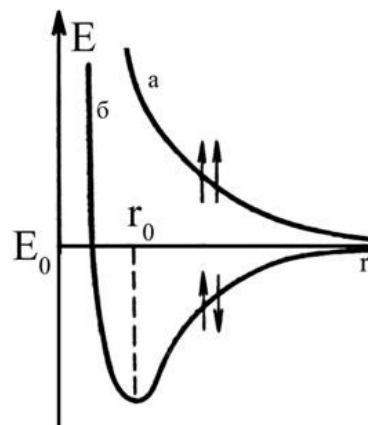


Рис. 5. Зміна потенціальної енергії та розподіл електронної густини при утворенні молекули водню

Після цього починають переважати сили відштовхування, що зумовлює різке зростання енергії, яка при  $r \rightarrow 0$  прямує до нескінченності (нижня крива).

У схему утворення хімічного зв'язку потрібно внести поправку: вважати ядра нерухомими у стані з мінімумом енергії не можна – це суперечить принципу невизначеності. Ядра здійснюють коливання відносно рівноважних положень, тому енергія молекули фактично дещо більша, ніж для мінімального значення на  $E_0$ . Тому  $E_{зв} = E_{мін} - E_0$ .

Утворення хімічного зв'язку, окрім зміни енергії системи, супроводжується зміною електронної густини внаслідок перекривання електронних орбіталей атомів Гідрогену (рис. 6).

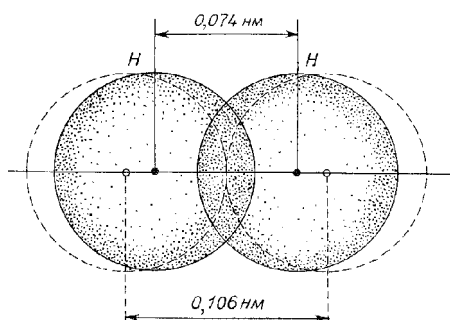


Рис. 6. Перекривання електронних орбіталей атомів Гідрогену

Якщо б не відбувалось взаємного проникнення електронних орбіталей, то довжина зв'язку становила би  $0,074 \cdot 2 = 0,148$  нм. Насправді ж довжина зв'язку у молекулі водню становить 0,074 нм.

Щоб визначити, як саме розподілена електронна густина у молекулі водню, потрібно розв'язати рівняння Шредінгера. Однак точний розв'язок існує для одноелектронних систем. Тому застосовують наближені методи – метод валентних зв'язків (МВЗ) та метод молекулярних орбіталей (ММО).

### 1. Метод валентних зв'язків

Метод ВЗ ґрунтується на уявленнях Гейтлера–Лондона, які дали квантово–механічний обрахунок зв'язку у молекулі водню, пізніше розвинутий у працях Полінга, Ван Флека та Слейтера, які можна сформулювати у вигляді двох принципів:

1) **Принцип локалізованих електронних пар:** електрони з антипаралельною орієнтацією спінів спаровуються з утворенням двохелектронного, двоцентрового зв'язку.

2) **Принцип максимального перекривання атомних орбіталей:** чим повніше перекриваються орбіталі, тим міцніший зв'язок. Тому зв'язок утворюється тією орбіталлю, яка більше перекривається з орбіталлю іншого атома і у тому напрямку, де перекривання орбіталей максимальне.

Згодом ці принципи були використані для пояснення механізмів утворення зв'язку у складніших молекулах (Полінг, Слейтер, 1931–1934).

Запишемо рівняння Шредінгера для молекули водню, стан якої виражається двохелектронною функцією  $\psi_{мол}$ , що залежить від координат  $x_1, y_1, z_1$  і  $x_2, y_2, z_2$ :

$$\hat{H}\psi_{мол} = E \cdot \psi_{мол} \quad (1)$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + E_p$$

$$\nabla_1^2 + \nabla_2^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}$$

Помноживши обидві частини рівняння (1) на  $\psi dv$ ,  $dv$  – нескінченно малий об'єм, одержимо

$$E\psi^2 dv = \psi \hat{H} \psi dv$$

Проінтегрувавши ( $\int \psi^2 dv = 1$ )

$$E = \int \psi \hat{H} \psi dv$$

Потенціальна енергія системи з двох ядер та двох електронів, що складається з енергії відштовхування ядер та електронів і притягання кожного електрону до двох ядер, запишеться:

$$E_p = \frac{e^2}{R_{ab}} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{b2}}$$

Ймовірність знаходження електрона (1) біля ядра  $a$ , а електрона (2) біля ядра  $b$  дорівнює добутку хвильових функцій  $\psi_a(1)$  та  $\psi_b(2)$ :

$$\psi = \psi_a(1) \cdot \psi_b(2) \quad (2)$$

Так як електрони нерозрізніми, вираз (2) можна записати:

$$\psi = \psi_a(2) \cdot \psi_b(1) \quad (3)$$

За Гейтлером–Лондоном хвильова функція молекули водню представлена як лінійна комбінація функцій (2) і (3):

$$\psi_{\text{мол}} = \psi_a(1) \cdot \psi_b(2) \pm \psi_a(2) \cdot \psi_b(1) \quad (4)$$

Підставивши у вираз для потенціальної енергії значення хвильової функції отримаємо:

$$E_p = \frac{(K \pm O)}{(1 \pm P^2)}, \text{ де}$$

$K$ ,  $O$ ,  $P$  – кулонівський, обмінний та інтеграл перекривання.

*Кулонівський інтеграл виражає енергії взаємодії заряджених частинок у молекулі за умов відсутності обміну електронів між ядрами.*

$$K = \iint E_p \psi^2 a(1) \psi^2 b(2) dV_1 dV_2$$

*Обмінний відображає обмін електронів між ядрами.*

$$O = \iint E_p \psi_a(1) \psi_b(2) \psi_a(2) \psi_b(1) dV_1 dV_2$$

$K \ll O$ ,  $O$  має від'ємний знак, він вносить основний вклад в енергію хімічного зв'язку.

*Інтеграл перекривання визначає ступінь перекривання хвильових функцій атомів і змінюється від 0 для  $R = \infty$  до одиниці при  $R = 0$ .*

$$P = \int \psi a(1) \psi b(1) dV = \int \psi a(2) \psi b(2) dV$$

Вираз (4) можна записати:

$$\psi_+ = \psi a(1) \psi b(2) + \psi a(2) \psi b(1) \quad i$$

$$\psi_- = \psi a(1) \psi b(2) - \psi a(2) \psi b(1)$$

Переміна електронних координат (1) і (2) не змінює знаку функції  $\psi_+$ . Таку функцію називають *симетричною*. Вона описує систему з атомів Гідрогену з антипаралельними спінами. Перестановка координат у рівнянні пов'язана із зміною знака функції. Тому функцію  $\psi_-$  називають *антисиметричною*. Вона характеризує систему з паралельними спінами.

Симетричній та антисиметричній хвильовим функціям відповідає певний розподіл електронної густини в системі з двох атомів гідрогену (рис. 7

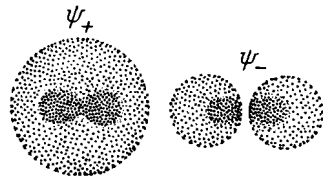


Рис. 7. Розподіл електронної густини

Ймовірність перебування електрона визначає квадрат хвильової функції:

$$\psi_+^2 = \psi^2 a(1) \psi^2 b(2) + \psi^2 a(2) \psi^2 b(1) + 2 \psi a(1) \psi b(2) \psi a(2) \psi b(1)$$

$$\psi_-^2 = \psi^2 a(1) \psi^2 b(2) + \psi^2 a(2) \psi^2 b(1) - 2 \psi a(1) \psi b(2) \psi a(2) \psi b(1)$$

Для симетричної хвильової функції  $E_+ \approx K + O$ . Утворюється хімічний зв'язок, енергія системи характеризується мінімумом на потенціальній кривій. Для антисиметричної функції  $E_- \approx K - O$  властиве зменшення електронної густини між ядрами і зростання енергії. В результаті електрони з простору між ядрами виштовхуються і хімічний зв'язок не виникає.

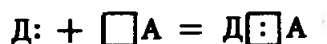
## 2. *Механізми утворення ковалентного зв'язку*

Розрізняють два механізми утворення ковалентного зв'язку:

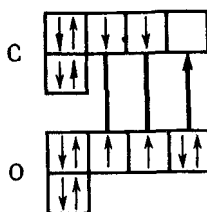
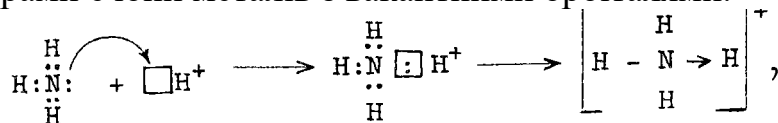
1. *Усуспільнення неспарених електронів різних атомів – обмінний механізм*. В утворенні зв'язку беруть участь неспарені електрони як незбудженого, так і збудженого атомів. Наприклад, молекула  $H_2$ ,  $HF$ ,  $BF_3$ .

Особливістю утворення сполук за обмінним механізмом є *насичуваність*, яка підтверджує, що атом утворює не будь-яке, а обмежене число зв'язків. Зокрема, атом Нітрогену, маючи три неспарених електрони, може утворити з Гідрогеном лише одну стійку сполуку  $NH_3$ . Отже, насичуваність визначає стехіометрію молекулярних сполук. Однак є молекули,  $NO$ ,  $NO_2$ , які містять непарне число електронів. Всі вони мають підвищену реакційну здатність.

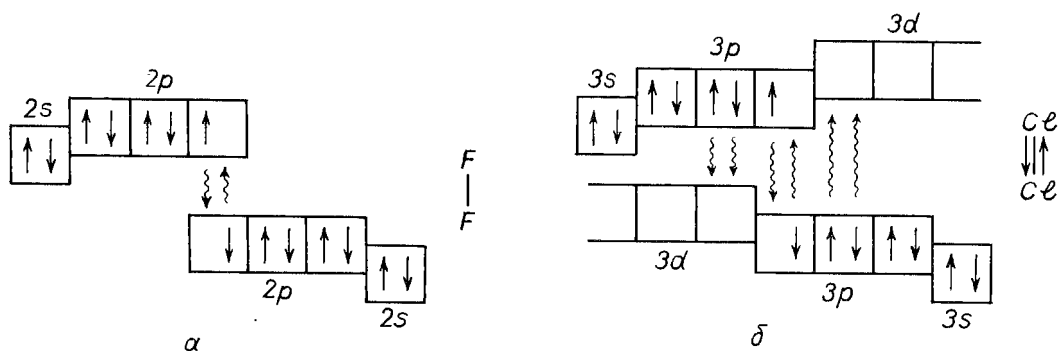
2. *Усуспільнення неподіленої електронної пари одного з атомів – донорно-акцепторний механізм*. Зв'язок виникає за рахунок переміщення неподіленої пари електронів одного атома (донора) на вільну орбіталь іншого атома (акцептора) для спільного користування:



Прикладом донорно–акцепторного механізму виникнення зв'язку може бути утворення іону амонію, молекула CO, координаційні сполуки, у яких акцепторами є іони металів з вакантними орбіталями.



3. Різновидом донорно–акцепторного механізму є *дативний механізм*, при якому один атом одночасно може бути і донором, і акцептором електронів. Наприклад, атом Хлору, на відміну від Флуору, має вільні 3d–орбіталі. При сполученні атомів Хлору в молекулу електронна пара з 3p–орбіталі одного атома частково перерозподіляє свою електронну густину на вільну 3d–орбіталь іншого (рис. 5). Таким чином, у молекулі хлору крім зв'язку за обмінним механізмом виникає зв'язок внаслідок утворення двох додаткових 3p–3d зв'язків. Цим пояснюється вища енергія зв'язку в молекулі хлору (239,2 кДж/моль), ніж у молекулі фтору (138,9 кДж/моль).



### 3. Способи перекривання АО. Напряменість ковалентного зв'язку

Особливістю МВЗ є те, що в молекулі зберігаються атомні орбіталі, які перекриваються при утворенні хімічного зв'язку. В результаті такого перекривання електронна густина між атомами збільшується на 15 – 20 %. Оскільки атомні орбіталі мають різну форму, то їх взаємне перекривання може здійснюватися різними способами. Залежно від способу перекривання та симетрії утворених орбіталей розрізняють *сигма* ( $\sigma$ –), *пі* ( $\pi$ –) і *дельта* ( $\delta$ –) зв'язки (рис. 8).

**Сигма-зв'язок** здійснюється перекриванням орбіталей вздовж лінії, яка з'єднує два ядра і збігається з віссю симетрії орбіталей (рис. 8а). Цей зв'язок утворюють орбіталі, які не мають вузлових площин на відрізку зв'язку,  $m_l = 0$ , тобто  $s$ ,  $p_0$ ,  $d_0$ ,  $f_0$ -орбіталі та їх лінійна комбінація. Оскільки для  $m_l = 0$  здійснюється лише два стани електронів з  $m_s = \pm 1/2$ , то між двома атомами можливий лише один  $\sigma$ -зв'язок. Усі ординарні зв'язки є  $\sigma$ -зв'язками.

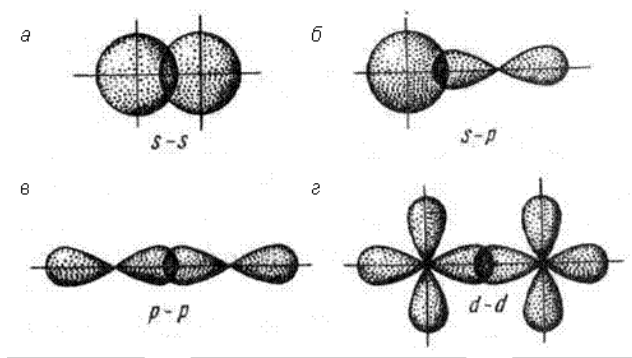


Рис. 8а. Сигма-зв'язки.

**Пі-зв'язок** виникає при перекриванні орбіталей по обидва боки від лінії, яка з'єднує ядра. Його утворюють орбіталі, які мають одну вузлову поверхню, що проходить через лінію зв'язку і для яких  $m_l = \pm 1$ . Оскільки для  $m_l = \pm 1$  можливі чотири стани з  $m_s = \pm 1/2$ , то кожний атом може утворювати не більше двох  $\pi$ -зв'язків. При цьому  $\pi$ -зв'язки розміщуються у двох взаємно перпендикулярних площинах (рис. 8б).

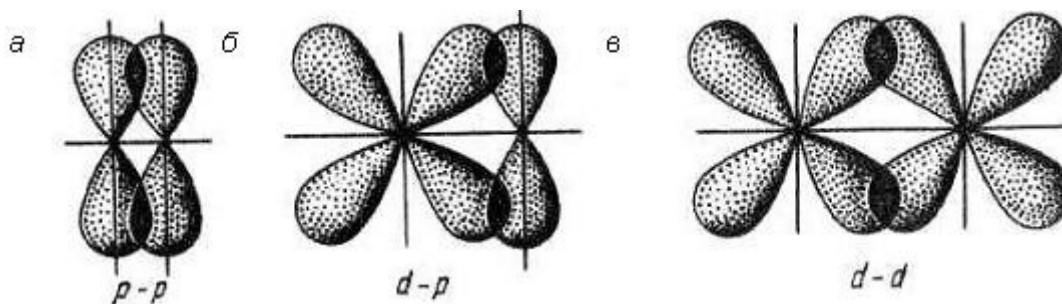
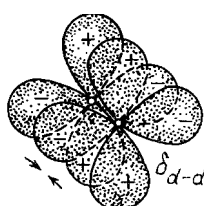


Рис. 8б.  $\pi$ -зв'язки

**Дельта-зв'язок** зумовлений перекриванням усіх пелюсток орбіталей, розміщених у паралельних площинах. Його можуть утворювати лише орбіталі, які мають по дві вузлові поверхні, що проходять через лінію зв'язку і характеризуються  $m_l = \pm 2$ . Тому кожен атом може утворити максимально два зв'язки за рахунок орбіталей  $d_{+2}$ ,  $f_{+2}$  та їх лінійних комбінацій.



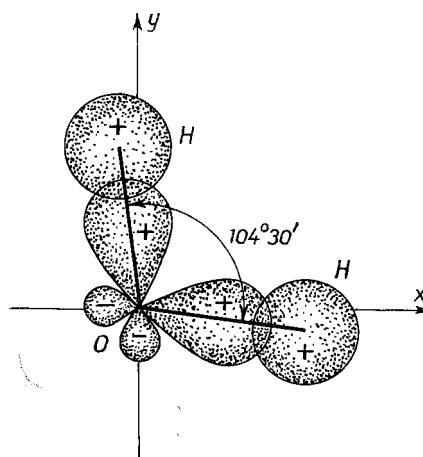
З умов симетрії випливає, що електрони  $s$ -орбіталей можуть брати участь лише в утворенні  $\sigma$ -зв'язків, електрони  $p$ -орбіталей – в утворенні  $\sigma$ - і  $\pi$ -зв'язків, а електрони  $d$ -орбіталей – в утворенні  $\sigma$ -,  $\pi$ - і  $\delta$ -зв'язків. Для  $f$ -орбіталей способи перекривання різноманітніші.

Важливою особливістю ковалентного зв'язку є його *напрявленість*, яка зумовлена певною орієнтацією вихідних АО з урахуванням сил електромагнітної взаємодії між сусідніми електронами. Напрявленість зв'язку забезпечує максимальне перекривання АО та досягнення рівноваги між силами притягання та відштовхування заряджених частинок утвореної молекули.

Уявлення про спрявленість ковалентних зв'язків дає змогу пояснити взаємну орієнтацію електронних орбіталей у багатоатомних молекулах. Наприклад, під час утворення молекули води орбіталі двох неспарених  $2p$ -електронів атома Оксигену перекриваються з  $1s$ -орбітальями двох атомів Гідрогену. Оскільки  $p$ -орбіталі атома Оксигену орієнтовані у взаємно перпендикулярних напрямках, то кут між зв'язками О–Н у молекулі води повинен становити  $90^\circ$ . Насправді ж він дорівнює  $104^\circ 5'$ . Це пояснюється двома причинами:

1. У результаті сильнішого притягання електронів до електронегативнішого Оксигену у атомів Гідрогену виникає деякий позитивний заряд. Відштовхування цих зарядів спричинює збільшення кута між зв'язками.

2. Електрони, що належать двом зв'язкам О–Н, мають паралельні спіни, що зумовлює їх відштовхування.



Взагалі при утворенні молекули форми та взаємне розміщення АО змінюється порівняно з їх формами і розміщенням у вільних атомах. Таку перебудову електронної структури атома розглядають на основі концепцій: *гібридизації АО та відштовхування валентних електронних пар*.

#### 4. Гібридизація АО

Теорію гібридизації розробили незалежно один від одного Полінг, Слейтер, Маллікен і Хунд (1931).



Під *гібридизацією* АО розуміють квантово-механічний спосіб опису перебудови орбіталей атома в молекулі (Полінг). Як формальний математичний прийом гібридизація дає змогу відобразити зміну сферичної симетрії розподілу електронної густини атома при утворенні хімічного зв'язку. Суть гібридизації полягає в тому, що стан валентних електронів характеризується не окремими хвильовими функціями (орбіталями), а змішаними або гібридними  $q$ , які є лінійною комбінацією власних функцій вихідних електронів. Здебільшого гібридизації підлягають лише близькі за енергією орбіталі різної симетрії. Число гібридних орбіталей дорівнює числу орбіталей, які беруть участь у гібридизації. Гібридні орбіталі однакові за формою та енергією. Вони більш витягнуті в напрямку утворення хімічного зв'язку і тому зумовлюють краще перекривання АО. Отже, гібридизація більш вигідна енергетично внаслідок утворення міцніших зв'язків і більш симетричного розподілу електронної густини в молекулі.

Характер гібридизації АО та їх просторове розміщення визначають геометричну конфігурацію молекул (рис. 9). Наприклад, при комбінації однієї  $s$ - і однієї  $p$ -орбіталей виникають дві  $sp$ -гібридні орбіталі, розміщені симетрично під кутом  $180^\circ$ . Зв'язки, що при цьому утворюються, зумовлюють лінійну будову молекул, наприклад,  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

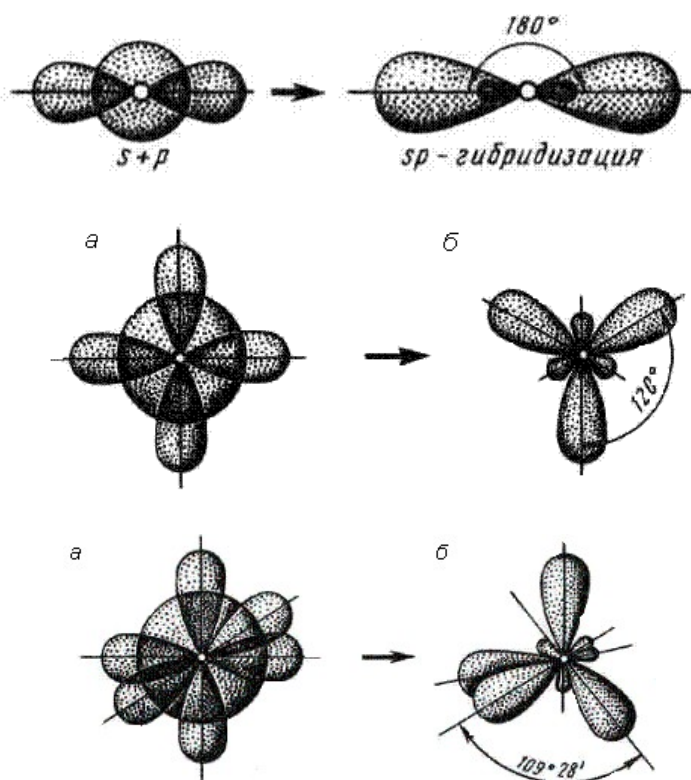


Рис. 9. Схеми  $sp$ -,  $sp^2$ -,  $sp^3$ -гібридизації АО

Внаслідок гібридизації однієї  $s$ - і двох  $p$ -орбіталей утворюються три гібридні  $sp^2$ -орбіталі, розміщені в одній площині під кутом  $120^\circ$ . Такий тип гібридизації характерний для молекул  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , у яких зв'язки мають форму правильного трикутника.

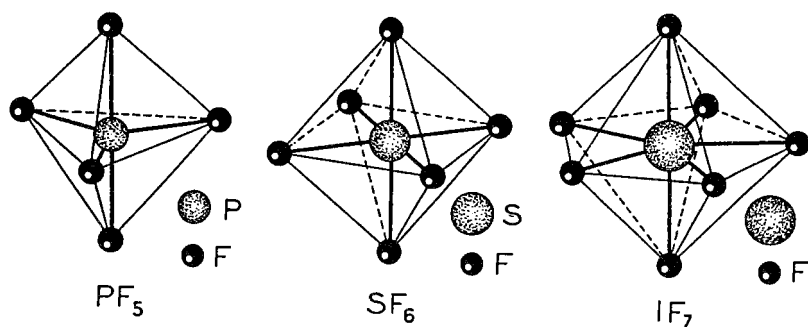
Комбінація однієї  $s$ - і трьох  $p$ -орбіталей зумовлює  $sp^3$ -гібридацію, при якій чотири гібридні орбіталі симетрично орієнтовані у просторі до вершин тетраедра з кутом між орбіталами  $108^\circ 28'$ . Тетраедричне розміщення зв'язків властиве для сполук чотиривалентного Карбону ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CCl}_4$ )  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ .

У елементів третього та наступних періодів і утворенні гібридних орбіталей можуть брати участь  $d$ - і  $f$ -орбіталі. Комбінація однієї  $s$ -, трьох  $p$ -орбіталей і однієї  $d$ -орбіталі спричинює  $sp^3d$ -гібридацію. Це відповідає орієнтації п'яти гібридних орбіталей до вершин тригональної біпіраміди, наприклад, у молекулі  $\text{PF}_5$ . Тут є дві групи рівноцінних орбіталей: три орбіталі розміщені в екваторіальній площині під кутом  $120^\circ$ , дві інші перпендикулярні до площини трикутника.

У випадку  $sp^3d^2$ -гібридації шість рівноцінних гібридних орбіталей орієнтовані до вершин октаедра під кутом  $90^\circ$ , як у молекулі  $\text{SF}_6$ .

Орієнтація 7 орбіталей до вершин пентагональної біпіраміди відповідає  $sp^3d^3$ - або  $sp^3d^2f$ -гібридації, наприклад,  $\text{IF}_7$ .

Три  $d$ - і одна  $s$ -орбіталі можуть утворити чотири  $d^3s$ -гібридні орбіталі, напрямлені до вершин тетраедра, як у  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{HfCl}_4$ .



## 5. Відштовхування валентних електронних пар

Згідно з концепцією *відштовхування валентних електронних пар* (ВВЕП), запропованою Сіджвіком і Пауелом (1940) і удосконаленою Гіллеспі та Найхолмом (1957), просторова напрямленість зв'язків атома у молекулі залежить насамперед від загального числа *неподілених (незв'язуючих) і поділених (зв'язуючих) пар електронів на валентних орбіталах*. При цьому найстійкіше взаємне розміщення цих електронних пар відповідає найслабшому відштовхуванню між ними, тобто максимальній віддаленості їх одна від одної. Простір, який займають орбіталі із зв'язуючими парами електронів є меншим, від простору, що займають незв'язуючі електронні пари, і тому вони менше розштовхуються. За силою розштовхування електронні пари розміщуються в ряд: ЗП–ЗП < ЗП–НП < НП–НП.

Для того, щоб пояснити просторову конфігурацію молекул, обчислюють сумарне число атомів, зв'язаних з центральним атомом молекули, і його незв'язуючих електронних пар, яке називається *стеричним числом (СЧ)*. Якщо центральний атом не має неподілених пар електронів, то його СЧ визначається лише числом зв'язаних з ним атомів, і молекула має ідеальну

будову. Однак, якщо, наприклад, один із приєднаних атомів замінити парою електронів центрального атома, то відбувається деформація ідеальної структури. Наприклад, розглянемо будову молекул  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  і  $\text{H}_2\text{O}$ .

Для молекули  $\text{CH}_4$  валентний кут  $109^\circ 28'$  відповідає куту ідеального тетраедра (незв'язуючі пари електронів відсутні). Але в молекулах амоніаку та води відбувається зменшення валентного кута відповідно до  $107^\circ 18'$  та  $104^\circ 30'$ . Це пояснюється тим, що в молекулі  $\text{NH}_3$  є одна незв'язуюча орбіталь, на якій міститься два електрони, в молекулі води таких орбіталей – дві. Наявність орбіталей, на яких містяться спарені електрони, що дещо відштовхуються, призводить до зменшення валентного кута.

### 6. Зв'язки з надлишком та дефіцитом електронів

Двоелектронні двоцентрові зв'язки, що належать двом атомам, зумовлені наявністю спільної пари електронів, називають **локалізованими**. Однак існують молекули, у яких число електронів, що припадає на один зв'язок, менше або більше двох.

Розглянемо приклад сполук, у яких на кожен зв'язок припадає менше двох електронів (дефіцит електронів). Цей зв'язок об'єднує кілька атомів таким чином, що неможливо визначити, яким саме атомам належать окремі пари електронів. Тому його називають **багатоцентровим нелокалізованим (делокалізованим) зв'язком**.

Вивчення властивостей диборану  $\text{B}_2\text{H}_6$  дало можливість встановити її будову. У молекулі диборану загальне число валентних електронів становить 12, тоді як для утворення 8 локалізованих зв'язків потрібно 16 електронів. У молекулі  $\text{B}_2\text{H}_6$  чотири 2-електронні зв'язки B–H, інші 4 електрони об'єднують радикали  $\text{BH}_2$  за допомогою водневих містків, що лежать у площині, перпендикулярній площині розміщення груп  $\text{BH}_2$  (рис. 10).

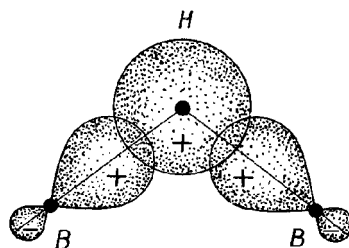


Рис. 10. Будова радикалу  $\text{BH}_2$ .

За своєю геометрією молекула диборану представляє два тетраедри із спільним ребром з місткових атомів Гідрогену. Це можливо лише у тому випадку, коли кожен з місткових атомів Гідрогену утворює з двома атомами Бору **двоелектронні трицентрові зв'язки  $\text{B} \cdots \text{H} \cdots \text{B}$** . При цьому відбувається перекривання двох  $sp^3$ -гібридних орбіталей двох атомів Бору та s-орбіталі атома Гідрогену (рис. 11). Через зігнутість цього зв'язку його ще називають "**банановим**". У ньому два електрони (один – від Гідрогену, а інший – від атома Бору) обслуговують три центри: два атоми Бору і один атом Гідрогену. Саме в таких зв'язках спостерігається дефіцит електронів: на чотири зв'язки припадає стільки ж електронів.

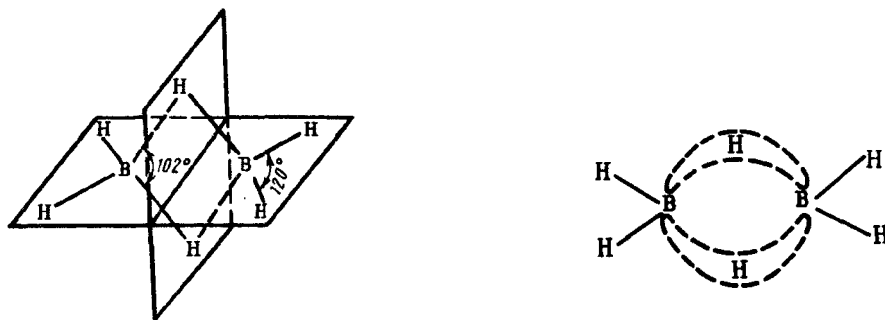
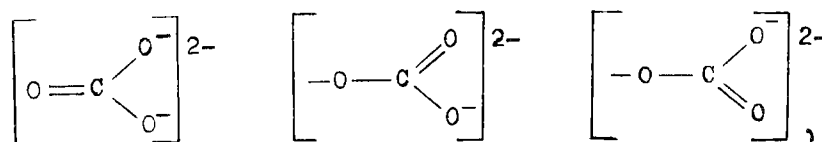
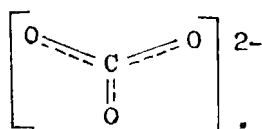


Рис. 11. Будова молекули  $B_2H_6$ .

Прикладом іонів з делокалізованими зв'язками є карбонат-іон, у якому атом Карбону за рахунок трьох  $sp^2$ -гібридних орбіталей утворює три  $\sigma$ -зв'язки та четвертого електрона – один  $\pi$ -зв'язок. Будову такого іона подають трьома рівноцінними схемами, недоліком яких є локалізація  $\pi$ -зв'язку і зумовлена цим нерівноцінність зв'язків C–O:



Тому будову карбонат-іона зображають не одною схемою, а поданням усіх трьох, де  $\pi$ -зв'язки і негативний заряд делокалізовані між усіма атомами Оксигену:



Штрихові лінії означають, що одна із спільних електронних пар однаково розподілена між усіма трьома зв'язками. Ця електронна пара належить усім чотирьом атомам іона  $CO_3^{2-}$ , а утворений зв'язок є *чотирицентровим*. Такий спосіб опису структур дістав назву методу накладання валентних схем або методу резонансу. Справжня структура сполуки є проміжною – *мезомерною* – між можливими схемами і її розглядають як результат накладання схем.

Існують сполуки, у яких зв'язки, порівняно з двоелектронними, мають надлишок електронів. Наприклад, вважалось, що у молекулі кисню існує подвійний зв'язок між атомами, що мають по два неспарених електронів. Однак кисень виявляє парамагнітні властивості, зумовлені наявністю неспарених електронів. Для обґрунтування парамагнетизму кисню був запропонований трохелектронний зв'язок, утворений парою електронів одного атома і неспареним електроном іншого. Трехелектронний зв'язок постулюється також у молекулах  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $ClO_2$ ,  $ClO_3$ .

## 7. *Переваги та недоліки МВЗ*

1. Можливість наочного зображення будови молекул з локалізованими зв'язками.
2. Можна спрогнозувати та пояснити геометрію молекул, використовуючи теорію гібридизації орбіталей та ВВЕП.
3. Пояснює напрямленість зв'язку, структуру та властивості багатьох речовин.

Недоліки:

4. Ідея локалізації електронних пар суперечить квантовій механіці, яка твердить про делокалізацію електрона у просторі.
5. Незрозуміла стійкість молекул та іонів з непарним числом електронів  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{O}_2^+$ .
6. Неправильні висновки щодо магнітних властивостей  $\text{O}_2$ , не може пояснити електропровідність металів, виникнення зв'язку у сполуках інертних газів тощо, будови сполук з дефіцитом чи надлишком електронів.

## 8. *Метод молекулярних орбіталей*

Метод МО закладений американським хіміком Робертом Сандерсоном Маллікеном (1928). Основна ідея методу – делокалізація електронної густини по всій молекулі – добре узгоджується з хвильовими властивостями електрона.

В основі методу лежить уявлення про молекулу як єдину систему, а не сукупність атомів, що зберігають свою індивідуальність.

Так само як стан багатоелектронного атома описують сукупністю одноелектронних станів – АО, кожна з яких визначається певним набором квантових чисел, стан багатоелектронної молекули описують сукупністю МО, які характеризуються своїм набором квантових чисел:  $n$ ,  $l$ ,  $\lambda$ ,  $m_s$ .

Квантові числа  $n$  і  $l$  мають ті ж особливості, що й головне та орбітальне квантове число для АО.

Квантове число  $\lambda$  подібне до  $m_l$  і характеризує розташування МО відносно атомних ядер. На відміну від АО енергія електрона на МО залежить від її розміщення у просторі. Додатному та від'ємному значенню  $\lambda$  відповідають дві МО, одна з яких розміщена нижче, а друга – вище осі, що сполучає ядра.

Різні МО визначають певними значеннями, що мають буквені позначення, як і АО ( $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ ):  $\sigma$  ( $\lambda=0$ ),  $\pi$  ( $\lambda=\pm 1$ ),  $\delta$  ( $\lambda=\pm 2$ ),  $\phi$  ( $\lambda=\pm 3$ ). Кожен електрон характеризується спіновим квантовим числом  $m_s$ . На МО не може перебувати більше двох електронів з антипаралельними спінами.

Електронна конфігурація молекули базується на тих же принципах, що й атома. Основному стану молекули відповідає конфігурація з цілком заповненими нижчими МО.

Оскільки МО багатоцентрові, то за формою вони складніші, ніж атомні. Точно визначити стан електрона в полі кількох ядер неможливо. Одним із

найпоширеніших методів спрощення є метод МО ЛКАО, основи якого заклав Джон Едвард Леннард-Джонс (1929). Для побудови МО комбінують АО з близькими значеннями енергії, значним перекриттям і однакою симетрією відносно осі зв'язку ядер у молекулі.

Якщо область перекривання АО міститься на осі зв'язку, утворюються МО, які називають  $\sigma$ -МО. Електронна густина  $\pi$ -МО лежить над і під площиною, що проходить через вісь зв'язку. Для  $\sigma$ -МО немає вузлових площин,  $\pi$ -МО мають одну вузлову площину,  $\delta$ -МО – дві. АО з різною симетрією створюють нульове перекривання.

Розглянемо особливості МО ЛКАО на прикладі молекули водню. Лінійна комбінація АО здійснюється або додаванням, або відніманням хвильових функцій, тому у молекулі водню вони мають вигляд:

$$\psi_{\pm} = c_1\psi_{A1} \pm c_2\psi_{A2},$$

де  $c_1, c_2$  – коефіцієнти, що показують внесок відповідних АО у формування МО.

Енергію утворення МО обчислюють:

$$E_{\pm} = Q \pm \beta,$$

де  $Q$  – кулонівський,  $\beta$  – обмінний інтеграл. Якщо  $E_+ = Q + \beta$ , енергія системи зменшується. Цьому відповідає симетрична хвильова функція:

$$\psi_+ = c_1\psi_{A1} + c_2\psi_{A2},$$

для якої характерне позитивне перекривання, тобто додавання АО (рис. 12). При цьому утворюється ЗМО – зв'язуюча МО ( $\sigma_s$ ). Якщо  $E_- = Q - \beta$ , то енергія системи зростає. Цьому відповідає антисиметрична хвильова функція:

$$\psi_- = c_1\psi_{A1} - c_2\psi_{A2},$$

для якої характерне негативне перекривання, тобто відніманні АО. Така МО називається *антизв'язуюча чи розпушуюча (розслаблювальна  $\sigma_s^*$ )*. Оскільки атоми Гідрогену утворюють тільки  $\sigma$ -зв'язки, то МО позначають:  $\sigma_{1s}$  і  $\sigma_{1s}^*$ . Схеми утворення ЗМО і РМО при взаємодії двох АО атомів Гідрогену можна зобразити рис. 13.

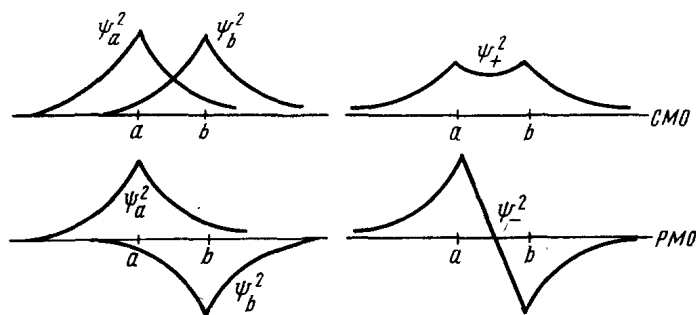


Рис. 12. Розподіл електронної густини в системі з двох атомів Гідрогену

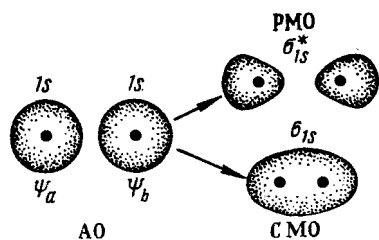


Рис. 13. Схеми утворення ЗМО і РМО при взаємодії двох АО атомів Гідрогену

Отже, замість двох рівноцінних  $1s$ -АО утворилось дві енергетично нерівноцінні МО. Вихідний енергетичний рівень розщеплюється на два – вищий і нижчий від вихідного. Число МО = числу вихідних АО.

Для багатоатомних систем можуть виникати енергетичні рівні, що містяться між ЗМО і РМО. Вони називаються незв'язуючими МО (НМО).

Метод МО замість поняття валентності використовує поняття *порядку зв'язку*:

$$ПЗ = \frac{\text{число електронів на ЗМО} - \text{число електронів на РМО}}{\text{кількість атомів}}$$

Може набувати дробових значень, але лише додатніх. Якщо  $ПЗ = 0$ , то система нестійка і зв'язок не виникає. По суті, ПЗ аналогічний поняттю валентності в класичній хімії та кратності зв'язку в МВЗ.

### 9. Двохатомні гомоядерні молекули елементів другого періоду

Утворення МО часто зображають у вигляді енергетичних діаграм, на якій по вертикалі відкладають значення енергії. АО й МО зображають у вигляді рисок, а електрони на них – стрілками.

Заповнення МО електронами відбувається в порядку зростання енергії; за правилом Гунда та відповідно до заборони Паулі. Для молекули водню діаграма має вигляд (рис. 14):

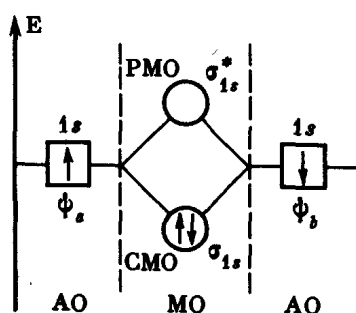


Рис. 14. Енергетична діаграма молекули водню за ММО

У атомів 2-го періоду валентними є орбіталі  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ , лінійна комбінація яких спричинює утворення восьми МО. Оскільки перекривання  $1s$ -орбіталей незначне, то участю  $1s$ -електронів в утворенні зв'язків можна знехтувати і розглядати внутрішні електрони як незв'язуючі (на діаграмах їх не зображують).

При перекриванні  $2s$ -орбіталей аналогічно розглянутим раніше утворюються дві молекулярні  $\sigma_{2s}$  і  $\sigma_{2s}^*$ . При лінійній комбінації орбіталей  $p$ -типу характер перекривання  $2p_x$ -орбіталей суттєво відрізняється від перекривання  $2p_y$ - та  $2p_z$ -орбіталей. Комбінація  $2p_x$ -орбіталей утворює  $\sigma_{2px}$  і  $\sigma_{2px}^*$  МО (рис. 15).

При комбінації двох  $2p_y$ -орбіталей утворюються дві  $\pi_{2py}$  і  $\pi_{2py}^*$  МО. Аналогічно при комбінації двох  $2p_z$ -орбіталей утворюються дві  $\pi_{2pz}$  і  $\pi_{2pz}^*$  МО, але повернуті на  $90^\circ$  відносно між'ядерної осі молекули. МО  $\pi_{2py}$  і  $\pi_{2pz}$ , як і  $\pi_{2py}^*$  та  $\pi_{2pz}^*$  мають однакову енергію та форму, оскільки вихідні АО енергетично вироджені. Звідси випливає, що  $\pi$ -МО двічі вироджені (рис. 16).

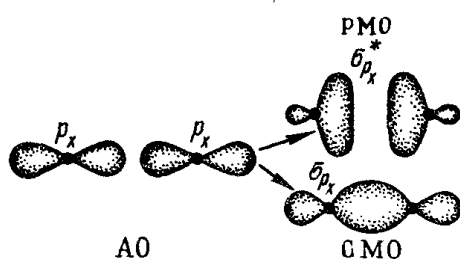


Рис. 15. Схема утворення зв'язуючої та розпушуючої  $\sigma_{2px}$ -МО

Дослідження молекулярних спектрів показало, що орбіталі в молекулах елементів початку періоду (по Нітроген включно) розміщуються за порядком зростання енергії в ряд:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2py} = \pi_{2pz} < \sigma_{2px} < \pi_{2py}^* = \pi_{2pz}^* < \sigma_{2px}^*.$$

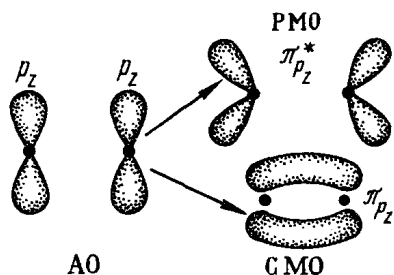


Рис. 16. Схема утворення ЗМО та РМО  $\pi_{2pz}$  і  $\pi_{2pz}^*$

Для елементів кінця періоду порядок заповнення дещо змінюється:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2px} < \pi_{2py} = \pi_{2pz} < \pi_{2py}^* = \pi_{2pz}^* < \sigma_{2px}^*.$$

Це пояснюється тим, що внаслідок близьких значень енергій  $2s$  і  $2p$ -орбіталей електрони на  $\sigma_{2s}^*$  і  $\sigma_{2px}$  розштовхуються, тому  $\pi_{2py}$  і  $\pi_{2pz}$  орбіталі стають енергетично вигіднішими, ніж  $\sigma_{2px}$ .

Для порівняння розглянемо енергетичні діаграми азоту та кисню (рис. 17, 18).

ПЗ молекули азоту пояснюється висока енергія дисоціації та її діаманетизм.

ММО дає змогу пояснити наявність у молекулі  $O_2$  двох неспарених електронів, які зумовлюють парамагнетизм кисню.



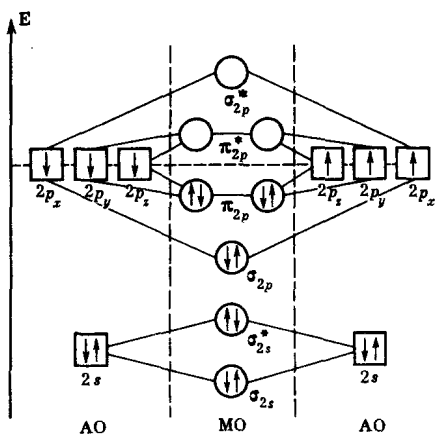


Рис. 17. Енергетична діаграма азоту

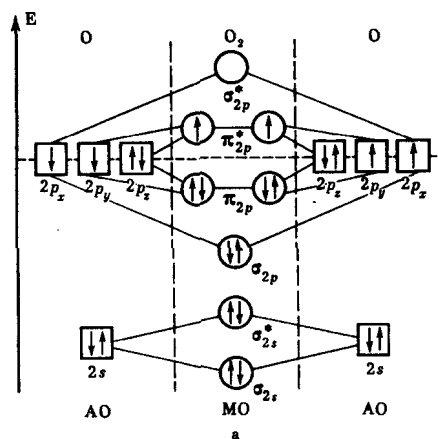


Рис. 18. Енергетична діаграма кисню.

$$ПЗ(N_2) = 3, ПЗ(O_2) = 2.$$

### 10. Порівняння МВЗ і ММО

МВЗ і ММО – це квантово-механічні методи. Для них характерні наступні спільні риси:

- 1) обидва методи є наближеними;
- 2) в обох методах застосовується поняття про спаровування спінів електронів;
- 3) найсуттєвішим в обох методах є усупільнення електронів і концентрування електронної густини між ядрами;
- 4) для утворення зв'язку в обох методах необхідне перекривання орбіталей взаємодіючих атомів;
- 5) в обох методах використовується гібридизація АО, хоч у різній формі.

Ці спільні риси поширюються лише на двоцентрові зв'язки, оскільки МВЗ на відміну від ММО не може принципово розглядати багатоцентрові зв'язки. ММО більш універсальний, у ньому закладена делокалізація не лише  $\pi$ -зв'язків, а й  $\sigma$ -зв'язків.

За МВЗ атоми зберігають свою індивідуальність, і валентність атомів визначається кількістю електронних пар, які здійснюють зв'язок з іншими атомами. Молекулу за ММО розглядають як частинку, при утворенні якої атоми втратили свою індивідуальність, тому поняття валентності атома в молекулі немає змісту.

Метод МО легко пояснює магнітні властивості молекул. Проте ідеї ММО трактують молекулу в цілому, тим часом як для хімії важливішими є характеристики її окремих фрагментів і зв'язків. У цілому і МВЗ, і ММО не виключають один одного, а взаємно доповнюють.

## ТЕМА 10 ІНШІ ТИПИ ХІМІЧНОЇ ВЗАЄМОДІЇ

### 1. Йонний зв'язок

Зв'язок такого типу здійснюється в результаті електростатичного притягання протилежно заряджених йонів. Його можна розглядати як граничний випадок полярного ковалентного зв'язку, утвореного атомами з великою різницею електронегативностей. Умовно прийнято, що при  $\Delta\chi > 1,9$  ефективні заряди атомів перевищують  $\pm 0,5$ , а ступінь йонності при цьому становить 50%. При цьому атоми розглядають як йони з цілочисельними зарядами.

Здатність елементів утворювати йони зумовлена їх електронною конфігурацією. Катіони найлегше утворюють атоми з малими значеннями енергії іонізації ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  і т.д.). Прості аніони найлегше утворюють елементи з великою спорідненістю до електрона (галогени,  $\text{O}_2$ , S). Прості багатозарядні аніони енергетично не вигідні, тому у таких сполуках як оксиди ( $\text{BaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) чи сульфідів ( $\text{ZnS}$ ,  $\text{CuS}$ ) утворюється не чисто йонний, а зв'язок, що містить значну частку ковалентного зв'язку. Однак багатозарядні складні частинки (наприклад, катіон  $\text{NH}_4^+$ , аніони  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) внаслідок розподілення надлишкових електронів між кількома атомами є енергетично стійкі. Отже, сполуки простих іонів найлегше утворюються при взаємодії лужних металів та галогенів, хоча й у цих сполуках зв'язок не ідеальний.

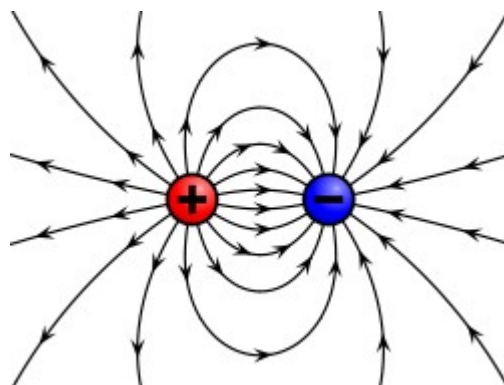
Неповне розділення заряду в йонних сполуках пояснюється взаємною поляризацією йонів, тобто впливом, що призводить до деформації електронних оболонок іонів. Однак поляризованість різних іонів не однакова. Чим слабше зв'язані зовнішні електрони з ядром, тим легше поляризується іон. В йонах однакового заряду, що мають аналогічну будову зовнішнього електронного шару, поляризованість зростає із збільшенням розмірів йону. Наприклад, поляризованість галогенід-йонів зростає в ряду:  $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ .

Перетворення атому в катіон завжди призводить до зменшення його розмірів. Крім того, надлишковий позитивний заряд катіона утруднює його деформацію. **Поляризуюча здатність іонів**, тобто здатність їх спричинювати деформуючу дію на інші йони, залежить від заряду та розміра йону. Чим більший заряд йону і менший його розмір, тим сильніше створюване ним електричне поле. При однаковому заряді і аналогічній електронній будові поляризуюча здатність іонів зменшується із зростанням йонного радіусу. Тому у ряді лужних металів поляризуюча здатність зменшується:  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$  (правила Фаянса).

#### 1.1. Особливості йонного зв'язку

Визначальними особливостями йонного зв'язку є його **ненапрямленість** та **ненасичуваність**. Це пояснюється тим, що електричне поле йону має сферичну форму і діє у всі сторони однаково. Це означає, що два різнойменні йони, що притягуються між собою, зберігають здатність до

електростатичної взаємодії з іншими йонами. Тому до даного йону може приєднатись різне число протилежно заряджених йонів.



Число, що показує скільки йонів протилежного знаку оточує даний йон, називається **координаційним**. Сполучення окремих йонів призводить до утворення великих агрегатів – йонних кристалів, а не завершується утворенням певних молекул.

КЧ йонних сполук не залежить від електронної конфігурації взаємодіючих елементів, а визначається розмірами йонів, точніше їх співвідношенням.

При співвідношенні йонних радіусів  $r_k/r_a = 0,41 \div 0,73$  кч = 6, октаедрична координація;  $0,73 \div 1,37$  – кч = 8, куб;  $0,22 \div 0,41$  – кч = 4, тетраedr.

Наприклад, NaCl:  $r_k(\text{Na}^+) = 0,099$  нм,  $r_a(\text{Cl}^-) = 0,181$  нм,  $r_k/r_a = 0,54$ , кч = 6.

CsCl:  $r_k(\text{Cs}^+) = 0,165$  нм,  $r_a(\text{Cl}^-) = 0,181$  нм,  $r_k/r_a = 0,91$ , кч = 8.

ZnS:  $r_k/r_a = 0,34$ , кч = 4.

## 1.2. Енергія іонного зв'язку

Процес утворення 1 моля кристалічного NaCl з атомів Na і Cl<sub>2</sub> можна подати двома шляхами:

1. Безпосередній синтез з простих речовин:

$\text{Na(к.)} + 1/2 \text{Cl}_2(\text{г.}) = \text{NaCl(к.)}$ ,  $\Delta H_1 = -411,7$  кДж/моль – стандартна ентальпія утворення NaCl.

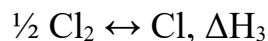
2. Багатостадійний процес, що призводить до утворення кристалу з газоподібних йонів:

1) атомізація Na:



$\Delta H_2 = 107,8$  кДж/моль – енергія сублімації металічного натрію;

2) атомізація Cl<sub>2</sub>:



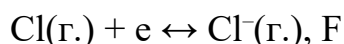
$\Delta H_3 = 120$  кДж/моль – енергія атомізації хлору;

3) йонізація газоподібного натрію:



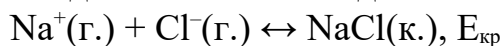
$I = 501,6$  кДж/моль – енергія йонізації;

4) йонізація газоподібного хлору:



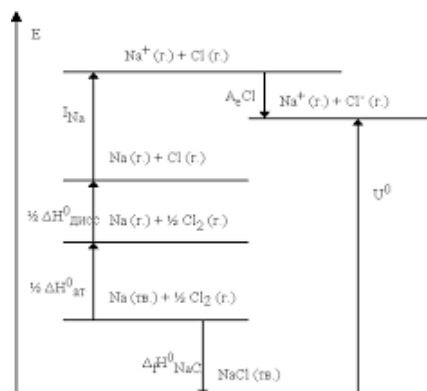
$F = -369,5$  кДж/моль – енергія спорідненості до електрону;

5) взаємодія йонів в газі з одночасною конденсацією:



$E_{\text{кр}}$  – енергія кристалічної ґратки

Схематично:



За законом Гесса:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + I + F + E_{\text{кр}}$$

$$E_{\text{кр}} = -772,4 \text{ кДж/моль.}$$

Велике від'ємне значення  $E_{\text{кр}}$  свідчить про екзотермічність процесу і значну стабільність кристалічного NaCl.

Розрахунки за наведеною схемою, яка називається циклом Борна-Габера, дозволяють оцінити енергію зв'язку.

Існує багато рівнянь, за допомогою яких можна розрахувати енергію йонної кристалічної ґратки. Зокрема, рівняння Борна для 1 моля кристалічної речовини:

$$E_0 = - \frac{N_A A z_1 z_2 e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

$A$  – стала Маделунга, розрахована для найважливіших типів ґраток, залежить від розміщення йонів у кристалі. Для структур типу NaCl = 1,748; CsCl = 1,763;  $n$  – емпіричне число, коефіцієнт борнівського відштовхування, залежить від природи йону.

Часто для розрахунку  $E_{\text{кр}}$  користуються наближеним рівнянням Капустинського:

$$E_0 = -107 \frac{\sum_n Z_k Z_a}{r_k + r_a}, \text{ де}$$

$\sum_n$  – сума йонів у формульній одиниці;  $Z_k, Z_a$  – заряди йонів;  $r$  – радіуси.

## 2. Металічний зв'язок

Більшість металів кристалізуються в одному з трьох типів кристалічних ґраток (ГНУ – Mg, Be, Zn тощо; ГЦК – Cu, Al, Ag, Au,  $\gamma$ -Fe, Ni; ОЦК – W,  $\alpha$ -

Fe, Cr, V, лужні метали). У перших двох КЧ = 12. У ОЦК КЧ = 8, але є 6 трошки віддаленіших сусідів, тому інколи вважають, що КЧ = 14.

Металічний зв'язок характеризується **ненасиченістю та ненаправленістю** з великими значеннями КЧ (6–12). За цими характеристиками він подібний до йонного. Однак його природа зовсім інша.

Наявність вільних електронів визначає усю сукупність властивостей речовин у металічному стані: високу тепло– та електропровідність, пластичність, позитивний температурний коефіцієнт електроопору, магнітні властивості тощо.

На відміну від ковалентних та йонних сполук у металах невелике число електронів одночасно зв'язує багато атомних ядер. Узагальненням валентних електронів металічний зв'язок дещо нагадує ковалентний. Проте у металів узагальнені електрони не належать окремим парам атомів, а повністю делокалізовані. Цим пояснюється ненапрявленість та ненасичуваність металічного зв'язку. Делокалізація валентних електронів є наслідком багатоцентрового характеру металічного зв'язку і причиною високої електро– і теплопровідності.

Отже, **металічний зв'язок** є багатоцентровим хімічним зв'язком з дефіцитом електронів і базується на узагальненні зовнішніх електронів атомів.

Природу металічного зв'язку розглядають з різними наближеннями. У найпростішому варіанті його трактують як зв'язок, що здійснюється вільними електронами (*електронний газ*), які рухаються між атомними остовами (атомні кістяки, катіони), що містяться у вузлах кристалічної ґратки. Таке уявлення про металічний зв'язок було висунуте Друдом і Лоренцом ще у 1900 р. Теорія вільних електронів добре пояснює явища тепло– і електропровідності і кількісний зв'язок між ними (закон Відемана–Франца, 1853):

$$\chi/\lambda T = L,$$

де  $\chi$  – питома електропровідність,  $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$ ,  $\lambda$  – питома теплопровідність,  $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  $L$  – коефіцієнт Лоренца,  $2,4\cdot 10^{-8} \text{ В}^2\cdot\text{К}^{-2}$

Однак вона не могла пояснити температурної залежності цих явищ.

З кінетичної теорії газів випливає, що енергія електрона  $E_k/N_A = 3/2kT$ , тому з підвищенням температури швидкість руху електронів, а разом з нею і провідність, повинні зростати. Однак насправді з підвищенням температури тепло– і електропровідність зменшується і в цьому полягає характерна особливість металів.

Наступним кроком у розвитку електронної теорії металів стала зонна теорія Блоха (1928), Бріллюена (1931), у якій рух електронів розглядається в електричному полі кристалічної ґратки, потенціал якої періодично змінюється. Специфіка взаємодії великої кількості атомів полягає у тому, що під час зближення атомів їхні початкові вузькі енергетичні рівні розщеплюються на велику кількість дуже близько розміщених (майже неперервно) рівнів (смуг). Утворення кристалу внаслідок взаємодії великого

числа атомів (порядку  $10^{23}$ ) призводить до появи практично суцільного спектра енергій МО, кількість яких дорівнює кількості атомів. Отже, енергетичні рівні валентних електронів перетворюються в широкі енергетичні зони ( $1 \div 10 \text{eV}$ ).

Подібно до ізольованого атому, де є дозволені та заборонені рівні енергії, у кристалі існують зони дозволених і заборонених енергій.

*Сукупність зайнятих валентними електронами рівнів називають валентною зоною.*

*Вільну зону, яка розміщується над валентною, називають зоною провідності.*

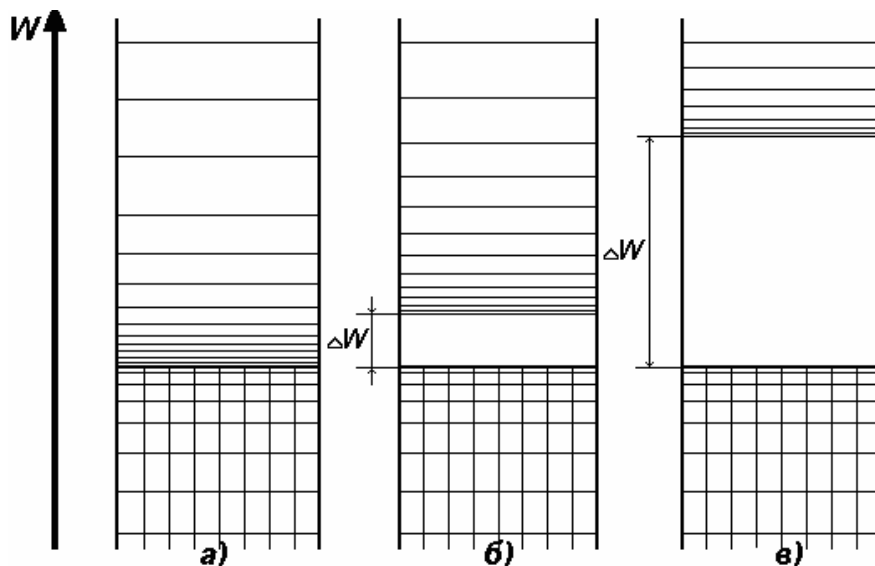
*Енергетичний проміжок між валентною зоною та зоною провідності, називають шириною забороненої зони  $\Delta E_z$ . Залежно від електронної конфігурації атомів і симетрії кристалу  $\Delta E$  може дорівнювати 0, якщо зони стикаються між собою або перекриваються. У цьому випадку електрони з валентної зони можуть вільно переходити в зону провідності.*

*Залежно від характеру розміщення та заповнення енергетичних зон тверді тіла поділяють на провідники, напівпровідники та ізолятори (діелектрики).*

У металів валентна зона та зона провідності перекриваються, тому метали належать до провідників.

У діелектриків валентна зона заповнена цілком, а ширина забороненої зони дуже велика –  $> 4 \text{eV}$ . До діелектриків належить алмаз (5,1 eV), кварц (5,2 eV), NaCl (7 eV).

Проміжне значення  $\Delta E$  (0,1  $\div$  4 eV) характерне для напівпровідників. До напівпровідників належать Ge (0,66eV), Si (1,14 eV), Se, Te.

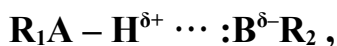


Енергетические диаграммы при температуре, близкой к абсолютному нулю:  
а-проводников; б-полупроводников; в-диелектриков

### 3. Водневий зв'язок

Водневий зв'язок пояснюється здатністю атома Гідрогену, сполученого з атомом сильно електронегативного елементу (F, O, N, Cl, S, B та ін.),

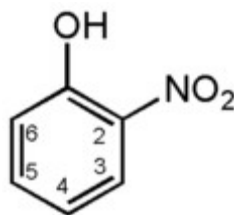
утворювати ще один хімічний зв'язок з електронегативним елементом. Суть утворення зв'язку полягає в тому, що атом Гідрогену, маючи малий розмір, здатний до сильної поляризованості, і його єдиний електрон зміщується до атома сильно електронегативного елементу. Перетворюючись у протон, ядро атома Гідрогену майже втрачає електронну хмару, атом же сильно електронегативного елементу набуває значного ефективного негативного заряду. Між протоном Гідрогену та негативно зарядженим атомом полярно-ковалентної молекули виникає електростатична взаємодія, яка призводить до утворення водневого зв'язку:



де А, В – атоми електронегативних елементів.

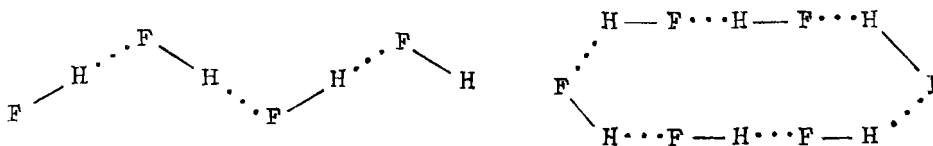
Він характерний для гідрогеновмісних сполук F, O, меншою мірою N, Cl, S.

Водневий зв'язок може виникати не тільки між атомами різних молекул (*міжмолекулярний*), але й між атомами однієї молекули, тобто бути *внутрішньомолекулярним*. Прикладом може бути молекула о-нітрофенолу, в якій атом Оксигену нітрогрупи сполучений з атомом Гідрогену гідроксильної групи водневим зв'язком.



Незважаючи на невелику міцність, водневий зв'язок іноді визначає структуру речовини і суттєво впливає на її фізичні та хімічні властивості. Завдяки Н-зв'язку молекули об'єднуються в асоціати, які можуть мати ланцюгову, кільцеву чи тривимірну просторову будову.

Наприклад, у всіх агрегатних станах молекули гідроген флуориду асоційовані у зигзагоподібні і циклічні полімери з чотирьох-шести молекул:



Це призводить до аномально високих температур плавлення та кипіння гідроген флуориду порівняно з іншими галогеноводнями. Те, що флуоридна кислота, на відміну від своїх аналогів є слабкою кислотою, також є наслідком існування між молекулами водневого зв'язку. Те ж саме – вода.

Енергія водневого зв'язку становить 8–40 кДж/моль і значно менша за енергію звичайного ковалентного зв'язку 150–400 кДж/моль.

#### 4. Міжмолекулярна взаємодія

Між молекулами може відбуватися як електростатична, так і донорно-акцепторна взаємодія. Сили електростатичної міжмолекулярної взаємодії,

виникнення яких не супроводиться передачею атомами електронів, називаються **ван-дер-ваальсовими силами**. Коли речовина перебуває в газуватому стані, то молекули, що її утворюють, хаотично рухаються і переважну частину часу перебувають на великих відстанях одна від одної порівняно з власними розмірами. Внаслідок цього сили взаємодії між ними надзвичайно малі. Якщо речовина перебуває в конденсованому стані – рідкому чи твердому, то відстані між частинками речовини малі і сили взаємодії між ними великі, які й утримують частинки рідини або твердого тіла одну біля одної і мають електричну природу. Сили міжмолекулярної взаємодії слабші від ковалентних, але проявляються на більших відстанях, характеризуються малою енергією і відсутністю насичуваності та напрямленості.

**Електростатичну взаємодію між молекулами поділяють на орієнтаційну, індукційну та дисперсійну.** **Орієнтаційна** диполь-дипольна взаємодія виявляється між полярними молекулами. Якщо речовина складається з полярних молекул, наприклад:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ , то в конденсованому стані молекули орієнтуються одна відносно одної своїми різнойменно зарядженими кінцями диполів і притягуються до стану зрівноваження сил притягання і сил відштовхування. Чим полярніші молекули, тим сильніше вони притягуються і тим сильніша орієнтаційна взаємодія. Енергія диполь-дипольної взаємодії визначається співвідношенням (Кеез, 1912):

$$E_{op} = -\frac{2}{3kT} \cdot \frac{p_1^2 p_2^2}{r^6}$$

$p_1, p_2$  – постійні дипольні моменти молекул.

З підвищенням температури орієнтаційний ефект зменшується, бо підсилений тепловий рух молекул порушує взаємну орієнтацію диполів.

**Індукційна взаємодія** молекул зумовлена дією їх індукованих диполів. У речовин з неполярними молекулами (наприклад  $\text{CO}_2$ ) може виникати диполь під дією полярних молекул, наприклад,  $\text{H}_2\text{O}$ , тобто полярні молекули спричиняють поляризацію неполярних – індукцію диполів. Виникає індукційна взаємодія між постійним диполем полярної молекули та індукованим диполем неполярної молекули. Деформація неполярної молекули залежить від дипольного моменту полярної молекули, поляризованості неполярної молекули і не залежить від температури.

Енергію взаємодії диполя з неполярною молекулою обчислюють за формулою (Дебай, 1920):

$$E_{\text{інд}} = -\frac{2 p_1^2 \alpha_2}{r^6}$$

**Дисперсійна взаємодія** характерна для двох неполярних молекул і виявляється на рахунок утворення миттєвих мікродиполів. Рух електронів в атомах та молекулах, коливання ядер спричинює появу миттєвих диполів, які виникають та зникають. Синхронна поява та зникнення мікродиполів різних



молекул супроводжується їх притяганням. Особливістю дисперсійних сил є їх загальність, оскільки будь-які атоми й молекули мають електрони. Енергію дисперсійної взаємодії розраховують за рівнянням Лондона (1930):

$$E_{\text{дисп}} = -\frac{3\alpha^2}{4r^6} h\nu_0$$

Порівняно з ковалентним зв'язком вандерваальсова взаємодія досить слабка. Наприклад, якщо енергія дисоціації молекули Cl<sub>2</sub> на атоми становить 234 кДж/моль, то енергія сублимації кристалів хлору – 25 кДж/моль. Про слабкість вандерваальсової сили свідчать низька температура плавлення, висока леткість, невелика твердість і незначна густина молекулярних кристалів. Найнижчу температуру плавлення і мінімальну твердість мають інертні гази у твердому стані.

## ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 4 ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕБІГУ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

### ТЕМА 11 ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ. ТЕРМОХІМІЯ

#### **1. Основні класифікаційні поняття**

**Система** – це тіло або сукупність тіл, уявно чи за допомогою поверхонь поділу відокремлених від зовнішнього середовища.

**Тіло** – обмежена частина простору, заповнена речовиною.

**Хімічна система** – це виділені з навколишнього середовища речовини, які вивчають, і процеси між ними.

**Системи** бувають *відкриті*, якщо обмінюються масою та енергією із зовнішнім середовищем; *закриті*, якщо обмінюються тільки енергією, та *ізолювані* – при відсутності обміну і енергією, і масою.

**Системи** бувають *гомогенні та гетерогенні*. *Гомогенні* складаються з однієї фази, *гетерогенні* – з кількох фаз.

**Фаза термодинамічна** – сукупність гомогенних частин гетерогенної системи, що мають однаковий хімічний склад та однакові властивості і відокремлені від інших її частин поверхнями поділу, при переході через які властивості змінюються стрибкоподібно.

**Фаза хімічна** – форма існування хімічної сполуки немалекулярної будови в твердому стані.

**Компоненти** – хімічно індивідуальні речовини, найменшого числа яких достатньо для утворення всіх фаз системи. Агрегатний стан компонентів є першим кроком до фазової характеристики системи.

Наприклад, система  $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$  є двокомпонентною, гетерогенною.  $\text{N}_2 + \text{H}_2 = \text{NH}_3$  – двокомпонентною, гомогенною. Система лід – вода – пара – однокомпонентна, гетерогенна, трифазна.

*Хімічний індивід* – фаза, що складається з одного виду речовини – простої чи складної, яка може існувати незалежно від компонентів, що її утворили, і якісно нова відносно них.

*Хімічна сполука* – це абстрактне поняття для визначення усіх речовин, у яких атоми одного або різних елементів сполучені між собою тим чи іншим видом хімічного зв'язку.

Для повної характеристики сполуки необхідно вказувати тип хімічного зв'язку, структуру. Для немалекулярних кристалів – також тип твердого розчину та залежність області гомогенності від температури.

Кожна речовина (умовно) позначається властивою лише її формулою.

*Хімічна формула* – це конструктивно–математична абстракція, що виражає раціональний якісний та кількісний склад хімічної сполуки за допомогою символів хімічних елементів, а також цифрових, буквенних та інших знаків.

Існують найпростіші чи емпіричні формули:  $\text{NH}_3$ ; молекулярні:  $\text{V}_2\text{H}_6$ ; графічні та структурні.

Усю різноманітність сполук можна уявити у вигляді трьох основних форм організації речовини: *дальтонідної, бертолідної та перехідного стану* (активних комплексів). Цей поділ умовний.

*Дальтоніди у широкому розумінні* – сполука змінного складу, раціональний склад якої знаходиться у межах існування фази і відображається *сингулярною* точкою на діаграмі стану.

*Дальтонід у вузькому розумінні* – сполука постійного складу – носій фази.

*Бертолід у широкому розумінні* – фаза змінного складу, раціональний склад якої лежить поза межами існування фази.

*Бертолід у вузькому розумінні* – твердий розчин на основі уявної сполуки.

## **2. Класифікація хімічних реакцій**

Хімічні реакції класифікують за різними ознаками.

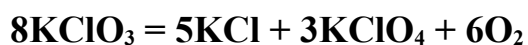
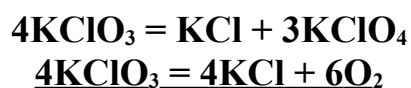
1. За енергетичним ефектом – *екзо– та ендотермічні*;
2. За кількістю вихідних речовин та продуктів реакції – *розкладу та сполучення*. Реакції *заміщення та обміну* можна звести до реакцій розкладу та сполучення, що діють одночасно;
3. За агрегатним станом компонентів – *гомогенні та гетерогенні* (перебіг гомогенних реакцій відбувається в однорідному середовищі, наприклад, гази, в розчині; гетерогенні протікають у неоднорідному середовищі і відбуваються на поверхні поділу фаз);

4. За кількістю стадій – *прості і складні*. Прості відбуваються за одну елементарну дію, що відповідає стехіометричному рівнянню. Складні мають кілька проміжних стадій.

Складні реакції бувають *паралельні, послідовні, спряжені, ланцюгові, оборотні*.

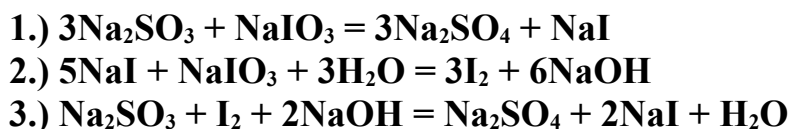
*Стехіометричними* називають реакції, що здійснюються однозначно, наприклад,  $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$ . За їхніми рівняннями можна здійснювати кількісні розрахунки речовин.

У *нестехіометричному* процесі відбувається декілька реакцій з різним співвідношенням реагентів, наприклад:



Нестехіометричний розклад  $\text{KClO}_3$  є прикладом *паралельних* реакцій, коли вихідні речовини реагують одночасно у кількох різних напрямках.

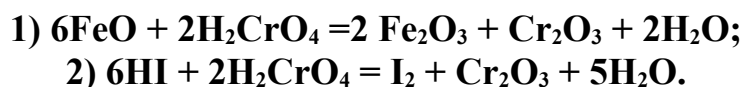
*Послідовні реакції* відбуваються у декілька стадій з утворенням проміжних продуктів. Приклад – *реакція Ландольта* – ”йодний годинник”:



Реакція 3 відбувається швидше, ніж 2, тому вільний йод з’являється у розчині тільки після окиснення усього натрій сульфіту (для візуального ефекту у розчин на початку додають розчин крохмалю).

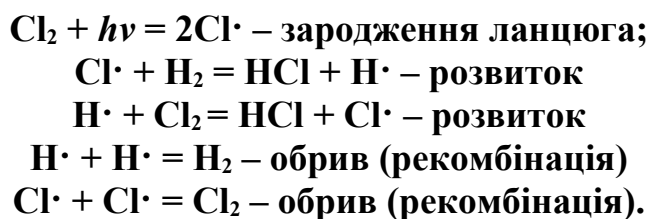
*Спряженими* називаються дві реакції, що відбуваються в одному середовищі, і перша з них залежить у своєму перебігу від протікання другої (*хімічна індукція*).

Реакція ( $A + B \rightarrow \text{продукти}$ ), індукує (викликає) проходження іншої. Реакція називається *первинною*, а та, що нею індукується ( $A + C \rightarrow \text{продукти}$ ), – *вторинною*. Реагент *A*, який бере участь в обох реакціях, називається *актором*, реагент *B*, взаємодія якого з *A* індукує вторинну реакцію, – *індуктором*, а реагент *C* – *акцептором*. Індуктори, на відміну від каталізаторів у каталітичних реакціях, витрачаються. Наприклад, йодидна кислота з хроматною безпосередньо не реагує, але при введенні Ферум (II) оксиду поряд з його окисненням відбувається спряжена реакція окиснення йодидної кислоти:

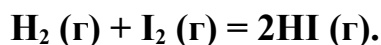


*Ланцюгові (радикальні) реакції* – це зв’язана система складних реакцій, що відбуваються паралельно, послідовно і спряжено за участю активних

центрів (вільних радикалів, тобто атомів або груп атомів з неспареним електроном). *Ланцюгові реакції* характеризується зародженням, розвитком і обриванням ланцюга. Зародження ланцюга відбувається під дією електромагнітного чи радіоактивного випромінювання, електричного розряду, нагрівання тощо. Розрізняють реакції з *нерозгалуженим* (синтез хлороводню) та *розгалуженим* ланцюгом (окиснення водню).



*Оборотні реакції* здійснюються за одних і тих же умов одночасно у двох взаємно протилежних напрямках, наприклад:



### 3. Енергетика хімічних реакцій

Перетворення речовин можуть бути *фазовими* і *хімічними*. Перетворення, у результаті яких змінюється структура або агрегатний стан речовини, але незмінним залишається її хімічний склад, називаються *фазовими* (лід – вода – пара, поліморфізм). Перетворення, за яких змінюється хімічний склад і структура речовин, називають *хімічними*. Вони можуть супроводжуватись і зміною агрегатного стану речовин.

Утворення нових речовин – це руйнування одних хімічних зв'язків і виникнення нових. Перебудова електронних оболонок атомів, іонів чи молекул, що при цьому відбувається, супроводжується виділенням або поглинанням енергії.

Вміст енергії у системі визначає її стійкість. Щоб з'ясувати, чому одні речовини стійкі, а інші, навпаки, реакційноздатні, як вони взаємодіють, з якою швидкістю, в якому напрямку відбувається процес, потрібно розглянути закономірності перебігу хімічних реакцій на основі термодинамічних та кінетичних аспектів.

Наука, що вивчає загальні закономірності стійких станів систем, а також перетворення енергії з однієї форми в іншу, називається *термодинамікою*. *Хімічна термодинаміка* є частиною загальної термодинаміки, головним завданням її є вивчення енергетичних ефектів, що супроводжують хімічні та фазові процеси, а також напрямку і можливості самочинного їх перебігу. Вона вивчає лише початковий та кінцевий стани, не враховуючи шлях перебігу процесу та його розвиток у часі.

Розглянемо деякі поняття хімічної термодинаміки. Насамперед, з оточуючого середовища для зручності виділено об'єкт дослідження – *систему*.

*Термодинамічна система* – умовно виділене з оточуючого середовища окреме тіло чи група тіл, які взаємодіють між собою та обмінюються енергією та масою із зовнішнім середовищем. Система є: *ізольованою*, якщо між нею і середовищем не відбувається обміну речовиною та енергією; *закритою* – можливий теплообмін (газ у балоні); *відкритою* – можливий масо- та теплообмін (рідина – пара).

### 3.1. Функції стану системи

Стан системи характеризується *термодинамічними властивостями, які називаються параметрами стану*, до яких належать температура  $T$ , тиск  $p$ , об'єм  $V$ , концентрація  $c$ , маса тощо. Зміна хоча б одного з них призводить до зміни стану системи.

Властивості поділяються на: а) *інтенсивні* ( $T, p, c$ ), якими характеризується кожна частина системи; при взаємодії системи значення інтенсивних властивостей вирівнюється; б) *екстенсивні* ( $m, V$ ), які залежать від кількості речовини ( $v$ ); при взаємодії систем значення екстенсивних величин додаються.

Величини, які характеризують *енергетичний стан системи* і зміни, які відбуваються в ній, називають *функціями стану*.

*Функція стану* – це така властивість системи, зміну якої можна обчислити, беручи до уваги лише початковий та кінцевий стани системи. не враховуючи механізму процесу. До них належать повна енергія системи, що складається з кінетичної, потенціальної та внутрішньої енергії ( $U$ ), ентальпія (тепломісткість,  $H$ ), ентропія ( $S$ ), енергія Гіббса (роботоздатність,  $G$ ), енергія Гельмгольца ( $F$ ).

#### 3.1.1. Внутрішня енергія. Теплота. Робота

Повна енергія системи є сумою її кінетичної ( $E_k$ ), потенціальної ( $E_p$ ) та внутрішньої ( $U$ ) енергії:

$$E = E_k + E_p + U$$

$U$  – внутрішня енергія системи – сукупність коливального, обертального, поступального руху складових (молекул, атомів, йонів, електронів), потенціальної енергії їх взаємодій, крім кінетичної та потенціальної енергії системи в цілому. Абсолютна величина  $U$  невідома, можна визначити лише її зміну при зміні стану та умов існування системи

$$\Delta U = U_2 - U_1 \text{ (кДж)}.$$

Кількісною мірою зміни внутрішньої енергії хімічного процесу є *тепловий ефект реакції*  $Q$  – кількість теплоти, що виділяється чи поглинається системою у процесі необоротної хімічної реакції (за умов сталості об'єму або тиску та рівності температур початкових та кінцевих речовин).

Хімічні реакції звичайно відбуваються при *сталому тиску* (у відкритій колбі) або *при сталому об'ємі* (наприклад, в автоклаві, реакції між твердими

і рідкими речовинами без виділення газів, між газами, якщо  $\Delta V=0$ ), тобто є *ізобарними* або *ізохорними* процесами.

Якщо до закритої системи підвести певну кількість теплоти  $Q$ , то для *ізохорних процесів* ( $V = \text{const}$ ) вся теплота витратиться на зміну внутрішньої енергії (знижується або підвищується температура):

$$Q_V = \Delta U = U_2 - U_1.$$

Під час *ізобарних процесів* ( $p = \text{const}$ ), крім зміни внутрішньої енергії, теплота буде витрачатись і на виконання певної роботи розширення газу  $A$  за рахунок зміни об'єму:

$$A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V$$

Отже, тепловий ефект реакції

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

Прийнявши, що  $U + pV = H$ , матимемо

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H, \text{ де } \Delta H - \text{зміна ентальпії (тепловмісту) системи.}$$

### 3.1.2. Перший закон термодинаміки. Ентальпія

Математичний зв'язок між зміною внутрішньої енергії та зміною ентальпії

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

відображає відповідно до закону збереження енергії зміст першого закону термодинаміки (Саді Карно, Юліус фон Майєр, 1842; Джеймс Прескотт Джоуль, Герман фон Гельмгольц, 1847):

***Енергія ізольованої системи стала і зберігається за будь-яких змін або кількості теплоти  $\Delta H$ , що надається системі, витрачається на зміну її внутрішньої енергії  $\Delta U$  і на здійснення системою механічної роботи  $A$ .***

Як і для внутрішньої енергії, так і для ентальпії абсолютне значення визначити неможливо. Наукове та практичне значення має зміна ентальпії  $\Delta H$ , яку можна розрахувати за теплоємністю:

$$\Delta H = \nu C_p \cdot \Delta T \text{ і } \Delta H = \nu C_v \cdot \Delta T$$

де  $\nu$  – число молів речовини,  $C_p$  і  $C_v$  – молярні теплоємності при сталому тиску чи об'ємі.

Для порівняння теплових ефектів різних процесів термохімічні розрахунки здійснюють відносно 1 моля речовини за *стандартних умов* – температури 298 К і тиску 1 атм.

**Стандартна теплота утворення складної речовини**  $\Delta H_{298}^0$  – це зміна ентальпії  $\Delta H$  реакції одержання одного моля складної речовини з простих речовин, стійких за стандартних умов.

Ентальпії утворення простих речовин, стійких за стандартних умов приймають рівними нулю.  $\Delta H^\circ$  виражають в кДж/моль, їх значення знаходяться в довідникових таблицях.

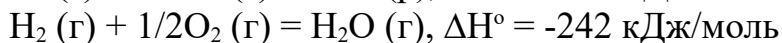
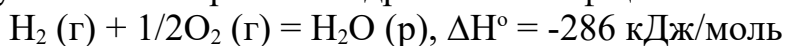
Теплові ефекти (ентальпії) можна розрахувати, виходячи з теплот утворення, згорання, розчинення тощо речовин.

Для більшості органічних речовин зручно користуватися теплотою згорання.

**Теплота згорання**  $\Delta H_{згор}^\circ$  – це  $\Delta H$  реакції згорання 1 моль органічних речовин до  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{N}_2$ .

### 3.1.3. Термохімічні рівняння

Рівняння реакцій, в яких наводиться значення теплового ефекту, а також агрегатний стан речовин, називаються **термохімічними**. У термохімії допускають використання дробових коефіцієнтів.



У термодинаміці теплоту, що виділяється внаслідок реакції вважають від'ємною, оскільки тепломісткість системи при виділенні теплоти зменшується. А теплоту, що поглинається, – додатною, бо тепломісткість зростає. У термохімії – протилежна система знаків.

Для **екзотермічної** реакції, при якій теплота виділяється,  $+Q_p = -\Delta H$ , для **ендотермічної**, яка відбувається з поглинанням теплоти,  $-Q_p = +\Delta H$ .

## 3.2. Закони термохімії

Важливим вираженням закону збереження енергії **закони термохімії**.

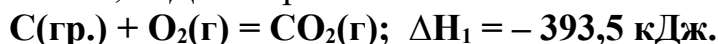
**3.2.1. Закон Лавуазьє–Лапласа (1780): ентальпія прямої реакції рівна за абсолютним значенням ентальпії зворотної реакції і протилежна їй за знаком або ентальпія розкладу даної сполуки чисельно дорівнює ентальпії її утворення, але з протилежним знаком  $\Delta H_{пр} = -\Delta H_{зв}$ .**

**3.2.2. Другий закон термохімії (Гесса, 1840): тепловий ефект хімічної реакції залежить лише від початкового та кінцевого станів речовин, але не залежить від шляху перебігу, тобто числа і характеру проміжних стадій.**

Якби ентальпії за однакових початкових і кінцевих станів, але різних шляхів процесу були б неоднаковими, то, здійснюючи реакцію у прямому напрямку одним шляхом, а у зворотному – іншим, можна було б отримати енергію з нічого, що суперечить закону її збереження.

Незалежність ентальпії реакції від шляху реакції можна проілюструвати на прикладі.

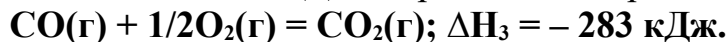
При спалюванні 1 моль графіту до карбон (IV) оксиду у стандартних умовах виділяється 393,5 кДж енергії:



Цей процес можна здійснити поетапно: на першій стадії при неповному згоранні графіту утворюється карбон (II) оксид (чадний газ).



На другій стадії карбон (II) оксид окиснюється киснем до  $\text{CO}_2$ , що супроводжується виділенням 283 кДж енергії за стандартних умов.



При цьому тепловий ефект першої реакції ( $\Delta H_1$ ) рівний сумі теплових ефектів послідовних стадій реакції ( $\Delta H_2$  і  $\Delta H_3$ )

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = -110,5 + (-283) = -393,5 \text{ кДж}$$

Отже, термохімічні рівняння можна додавати, віднімати, множити на числові множники. Стан та природа вихідних речовин впливають на величину теплового ефекту. Закон Гесса використовуються для обчислення теплових ефектів реакцій, в тому числі і таких, коли не можна безпосередньо виміряти  $\Delta H$ .

Із закону Гесса випливають два наслідки:

1. *Ентальпія утворення не залежить від способу одержання сполуки.*

2. *Ентальпія хімічної реакції дорівнює різниці між сумою ентальпій утворення продуктів реакції і сумою ентальпій утворення вихідних речовин з врахуванням стехіометричних кількостей речовин (коефіцієнтів у рівнянні реакції).*

$$\Sigma \Delta H_p = \Sigma n \Delta H_{(прод)} - \Sigma n \Delta H_{(вих. реч.)}$$

### 3.3. *Напрявленість перебігу хімічних реакцій*

I-й закон термодинаміки і закони термохімії дають уяву про енергетичний баланс системи, теплові ефекти реакцій. Однак вони не дають відповіді про принципову можливість самочинного (спонтанного) протікання реакції, напрямку її перебігу. Вони, наприклад, не забороняють передачу енергії від більш холодного тіла до більш теплого, самовільне розділення розчину на складові або самовільний розклад при кімнатній температурі  $\text{CO}_2$  чи  $\text{H}_2\text{O}$ . Однак, досвід показує, що всі фізичні та хімічні процеси здійснюються в певному напрямку і до певної межі: вода тече вниз, піднятий камінь падає вниз, газ самочинно заповнює весь об'єм посудини, з часом залізна пластинка ржавіє, а тепло переходить від більш нагрітого тіла до менш.

Що ж є рушійною силою хімічних реакцій? Відповіді на ці питання дають наступні закони термодинаміки.



### **3.3.1. Параметри інтенсивності та екстенсивності. Принцип максимальної роботи Томсена–Бертло**

Відомо, що кожна система намагається перейти в стан з найменшим запасом енергії. Тому спонтанний процес має супроводжуватись зменшенням внутрішньої енергії.

Аналогія з фізичними явищами (тіло по похилій поверхні скочується вниз – у положення з меншою потенціальною енергією) привела до думки, що мірою хімічної спорідненості є тепловий ефект реакції: **реакція здійснюється тільки тоді, коли вона супроводжується виділенням теплоти, тобто є екзотермічною – принцип максимальної роботи Томсена та Бертло (1867).**

Однак існує багато винятків з нього: ендотермічні та оборотні процеси, випаровування рідин тощо. Очевидно, *тенденція до досягнення мінімуму внутрішньої енергії не є єдиним фактором, що визначає поведінку хімічних систем. Хімічні системи намагаються досягнути максимальної невпорядкованості. Отже, другим фактором є тенденція до переходу системи у найбільш ймовірний стан.*

Кожен процес характеризується як *параметрами інтенсивності*, які не залежать від кількості речовини і при взаємодії вирівнюються (*температура, тиск, сила, густина, концентрація*), так і *параметрами екстенсивності або ємності* (*вага, об'єм, кількість електрики, шлях*), які залежать від кількості речовини і відповідають законам адитивності. Наприклад, робота  $A = F \cdot l$  (сила на шлях) або  $A = p \cdot \Delta V$ . Самочинний перебіг процесів можливий в напрямку вирівнювання інтенсивних параметрів.

Природні процес, що відбуваються без зміни енергетичного запасу системи, здійснюються у напрямку, при якому безладність у системі зростає, тобто вона переходить з менш невпорядкованого у більш невпорядкований стан. Певному *макростану* системи (він визначається значеннями її термодинамічних параметрів: тиску  $p$ , температури  $T$ , питомого об'єму  $v$ , внутрішньої енергії  $U$ ) відповідає безліч різних *мікростанів* (стан кожної частинки в системі, що задається швидкістю і координатами), оскільки частинки системи, перебуваючи у безперервному хаотичному русі постійно змінюють свій стан.

**Число мікростанів, якими формується даний макростан, називається його термодинамічною ймовірністю  $W$  (статистична вага).** Макростан з ймовірністю  $W = 1$  називають *впорядкованим* (частинки займають певне і одне положення). Ізольована система прямує до найбільш ймовірного макростану, якому відповідає найбільша кількість мікростанів. Уявімо систему, яка складається з шести молекул. Число мікростанів називається термодинамічною ймовірністю стану системи  $\omega$ . Термодинамічна ймовірність стану системи  $\omega$  визначається за формулою: , де  $N$  – число частинок у системі;  $N!$  – число перестановок;  $N_i$  – число перестановок в  $i$ -тій комірці.

Отже, напрямленість самочинного перебігу процесу зумовлюється сукупністю дії двох факторів: тенденцією до переходу системи в стан з найменшою енергією ( $\Delta H < 0$ ) і тенденцією досягнення найвірогіднішого стану, тобто найбільш невпорядкованого.

### 3.3.2. Ентропія

Кількісною мірою невпорядкованості системи є *ентропія*  $S$ . Зв'язок між ентропією системи та її термодинамічною ймовірністю вперше встановив Больцман (1872):

**термодинамічна ймовірність системи пропорційна ентропії**

$$S = k \cdot \ln W = 2,3k \lg W.$$

Функція від ймовірності може бути лише логарифмічною, оскільки ймовірності не додаються, а перемножуються.

Загальна ентропія двох систем дорівнює сумі ентропій

$$S = S_1 + S_2 = k \cdot \ln W_1 + k \cdot \ln W_2 = k \cdot \ln(W_1 \cdot W_2) = k \cdot \ln W$$

**Отже, ентропія – це логарифмічний вираз ймовірності існування системи.**

Для обчислення молярної ентропії рівняння має вигляд

$$S = R \cdot \ln W,$$

розмірність ентропії збігається з розмірністю універсальної газової сталої – Дж/К·моль.

### 3.4. Другий закон термодинаміки

**В ізольованій системі спонтанні процеси відбуваються у напрямку збільшення ентропії.**

Таким чином, якщо  $\Delta S > 0$ , то процес термодинамічно можливий, якщо ж  $\Delta S < 0$ , то його самочинний перебіг неможливий.

Згідно з II законом, неможливий самочинний перехід теплоти від менш нагрітого тіла до більш нагрітого (Клаузіус, 1850) або неможливо всю теплоту перетворити у роботу (Томсон, 1851 р.)

На відміну від I-го закону термодинаміки, другий носить *статистичний* характер, тобто справедливий лише для систем з великою кількістю частинок.

Усі зміни, що відбуваються із збільшенням безладності (нагрівання, плавлення, випаровування) зумовлюють зростання ентропії. Однак можливі певні випадки, коли відбуваються антиентропійні процеси – флуктуації (відхилення).

### 3.5. Третій закон термодинаміки

Перехід системи з більш упорядкованого в менш впорядкований стан супроводжується збільшенням ентропії. Найменше значення ентропії за

звичайних умов має алмаз, кристалічна гратка якого є надзвичайно впорядкована.  $S(\text{алм}) = 2,4 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль}$ .

Суть III-го закону термодинаміки (Нернст, 1906):

**при температурі, що прямує до абсолютного нуля, ентропія усіх речовин у стані ідеальних кристалів стає нульовою.**

Для таких речовин термодинамічна ймовірність = 1, тому при  $T = 0$  і  $W = 1$   $S_0 = R \cdot \ln 1 = 0$

Виходячи з цього, на відміну від ентальпії, можна обчислити абсолютні значення ентропії при різних температурах. Ентропія зростає при переході від кристалічного до рідкого стану і, тим більше, до газоподібного, бо зростає безлад.

При перетворенням різного типу важливо знати не абсолютні значення ентропії, а її зміну, яка характеризує можливість перебігу процесу. Вона розраховується за рівнянням, що є аналогом наслідку закону Гесса:

$$\Delta S = \sum \nu S_{\text{пр}} - \sum \nu S_{\text{вих.реч.}} = R \cdot \ln W_{\text{пр}} / W_{\text{вих.реч.}}$$

Для термодинамічно оборотних ізотермічних процесів зміна ентропії пов'язана з поглинутою енергією

$$\Delta S = Q/T \text{ або } Q = T \cdot \Delta S$$

За цим рівнянням можна, наприклад, визначити зміну ентропії при плавленні чи кипінні речовин.

### **3.6. Вільна енергія Гіббса. Визначення характеру і напрямку хімічних реакцій**

Якщо існують одночасно два критерії напрямленості процесу:  $\Delta H$  як критерій впорядкованості і  $T \cdot \Delta S$  як критерій неупорядкованості, то, очевидно, має існувати ще одна термодинамічна величина, яка б мала оцінювати внесок обох критеріїв у енергетику процесу. Саме таку функцію і запропонував американський фізик Гіббс (1874) і назвав її **ізобарно-ізотермічним потенціалом**. Пізніше її було названо **вільною енергією Гіббса G**.

**Енергія Гіббса G** – це та частина енергії, яка виділяється чи поглинається під час хімічної реакції за умови сталих температур та тиску і яку можна використати на виконання корисної роботи, тобто

$$- \Delta G = A_k$$

**Енергія Гіббса G** – термодинамічна функція, яка враховує внесок обох критеріїв (ентальпійного та ентропійного) у перебіг процесів, а, отже, і оцінює та визначає напрямленість хімічних реакцій.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Вираз для зміни  $\Delta G$  виведемо, об'єднавши залежності

для ізобарного процесу  $Q_p = \Delta U + A$ , де  $A = A_k + p \Delta V$

для ізотермічного  $Q = T \cdot \Delta S$ .

$T \Delta S = \Delta U + A_k + p \Delta V$ , звідки

$$-A_k = \Delta U + p \Delta V - T \cdot \Delta S.$$

Оскільки,  $\Delta U + p \Delta V = \Delta H$ , отримаємо

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Як і ентальпію, вільну енергію визначити неможливо, однак важливо знати її зміну при хімічних перетвореннях, оскільки саме вона є *критерієм перебігу процесу*.

Для хімічних реакцій  $\Delta G$  обраховують двома способами:

- якщо температура реакції відрізняється від стандартної, користуються рівнянням Гіббса;
- якщо реакція відбувається за стандартних умов – розраховують за принципом, аналогічним розрахунку  $\Delta H$  чи  $\Delta S$ :

–

$$\Delta G = \sum \nu \Delta G_{np} - \sum \nu \Delta G_{вих.реч.}$$

Зауважимо, що стандартні енергії Гіббса утворення простих речовин, як і ентальпії, дорівнюють нулю.

Характер зміни енергії Гіббса дає змогу зробити висновок про принципову можливість протікання процесу. Якщо  $\Delta G < 0$ , реакція протікає у прямому напрямку; якщо  $\Delta G = 0$  – система перебуває у стані хімічної рівноваги; і при  $\Delta G > 0$  для реакції можливий лише зворотній процес.

Користуючись рівнянням Гіббса, визначають характер і напрям реакцій:

1) Якщо  $\Delta H > 0$  і  $\Delta S < 0$ , то завжди  $\Delta G < 0$ , тобто екзотермічна реакція, що відбувається в сторону збільшення ентропії можлива за всіх температур;

2) Якщо  $\Delta H < 0$  і  $\Delta S > 0$ , то завжди  $\Delta G > 0$ , тобто ендотермічна реакція, що відбувається в сторону зменшення ентропії неможлива за жодних температур;

3) Якщо  $\Delta H < 0$  і  $\Delta S < 0$ , то знак  $\Delta G$  залежить від співвідношення ентальпійного та ентропійного факторів. При  $|\Delta H| < |T\Delta S|$ , то реакція неможлива, а при  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ , реакція можлива;

4) Якщо  $\Delta H > 0$  і  $\Delta S > 0$ , то при  $|\Delta H| < |T\Delta S|$ , то реакція можлива, а при  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ , реакція неможлива.

Мірою хімічної спорідненості для реакцій за участю тільки конденсованих систем, а також за низьких температур можна вважати  $\Delta H$ , бо  $|\Delta H| \gg |T\Delta S|$  і  $\Delta G \approx \Delta H$ . За високих температур  $|\Delta H| \ll |T\Delta S|$ , тому  $\Delta G \approx -T\Delta S$ . Тобто за низьких температур спонтанно можуть відбуватись екзотермічні реакції (принцип Томсена–Бертло), а за високих – реакції, що супроводжуються збільшенням ентропії.

Для характеристики *ізохорно–ізотермічних процесів* користуються енергією Гельмгольца  $\Delta F$ :

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

Енергії Гіббса і Гельмгольца пов'язані співвідношенням

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S = \Delta F + p\Delta V$ , тобто вони відрізняються лише за значенням роботи розширення.

## ТЕМА 12 ХІМІЧНА КІНЕТИКА

Хімічна кінетика – розділ хімії, що вивчає швидкість хімічних реакцій, вплив на неї різних факторів, а також механізми їх протікання.

### 1. Швидкість хімічної реакції

**Швидкість хімічної реакції** – це число елементарних актів взаємодії за одиницю часу в одиниці об'єму (для гомогенних реакцій) або на одиниці поверхні поділу фаз (для гетерогенних). Оскільки виміряти число актів взаємодії неможливо, швидкість характеризують величинами, пропорційними цьому числу, наприклад, зміною концентрацій речовин.

**Швидкість хімічної реакції** – це зміна концентрації будь-якої з вихідних речовин або продуктів реакції за одиницю часу.

Під час реакції концентрації вихідних речовин зменшуються, а продуктів зростають, що призводить до зменшення її швидкості (рис. 19). Якщо в певний час  $t_1$  і  $t_2$  концентрація одного з реагентів становить  $c_1$  і  $c_2$ , то середня швидкість у даний проміжок часу:

$$\bar{v} = -\frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Оскільки швидкість завжди додатна, а  $c_1 > c_2$  для вихідних речовин, тому відношення  $\Delta c / \Delta t$  потрібно брати зі знаком "–". Якщо ж швидкість визначають за зміною концентрації продукту реакції, яка в ході реакції зростає, то відношення  $\Delta c / \Delta t$  беруть зі знаком "+". В загальному можна записати:

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

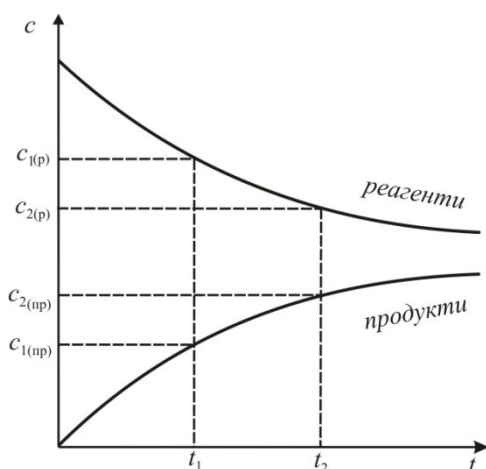


Рис. 19. Зміна концентрацій реагентів та продуктів реакції

За нескінченно малий проміжок часу  $dt$  концентрація змінюється на нескінченно мале значення  $dc$  і, отже, відношення  $dc/dt$  вимірює миттєву, тобто, *істинну швидкість*:

$$v = \pm \frac{dc}{dt}$$

*Істинна швидкість* хімічних реакцій виражається першою похідною від концентрації за часом. Вона рівна тангенсу кута нахилу дотичної до кривої залежності концентрації від часу (рис. 20):  $v = \operatorname{tg} \alpha$ .

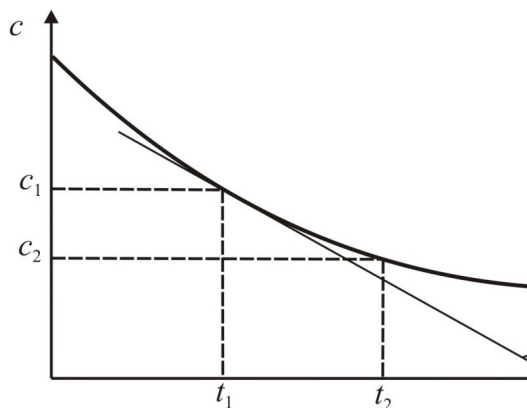


Рис. 20. Залежність концентрації реагентів від часу

Швидкість реакції залежить від ряду факторів: як *внутрішніх* – природи реагуючих речовин, концентрації реагуючих речовин, так і *зовнішніх* – тиску (якщо в реакції беруть участь газоподібні речовини), температури, величини площі поверхні реагуючих речовин, каталізатора.

## 2. Залежність швидкості реакції від концентрації. Закон діючих мас

Необхідною умовою хімічної взаємодії є зіткнення частинок (атомів, молекул, йонів). Швидкість реакції пропорційна числу зіткнень, а число зіткнень тим більше, чим вища концентрація кожної із реагуючих речовин.

Залежність швидкості хімічної реакції від концентрації реагуючих речовин визначається **законом діючих мас** (концентрацій) (норвезькі вчені *Като Гульдберг та Петер Вааге, 1867 р.*):

***істинна швидкість хімічної реакції пропорційна добуткові концентрації реагуючих речовин, взятих у степенях, які дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам у відповідному рівнянні реакції.***

Для гомогенної реакції в загальному вигляді  $mA + nB = pC + qD$

$$v_{\text{пр}} = k [A]^m [B]^n \text{ або } v_{\text{пр}} = k p_A^m \cdot p_B^n \text{ – для газуватих речовин,}$$

де  $[A]$ ,  $[B]$  – молярні концентрації,  $p_A$ ,  $p_B$  – парціальні тиски,  $k$  – коефіцієнт пропорційності, який називається константою швидкості.

**Константа швидкості** чисельно рівна швидкості реакції при концентраціях реагуючих речовин 1 моль/л.

У гомогенній системі реакція відбувається у всьому об'ємі цієї системи. Наприклад, при перемішуванні розчинів  $\text{AgNO}_3$  та  $\text{NaCl}$  помутніння від утворення  $\text{AgCl}$  спостерігається у всьому об'ємі розчину.

У гетерогенній системі реакція відбувається тільки на поверхні поділу фаз, що утворюють систему. Наприклад, реакція горіння вугілля проходить

на поверхні шматка вугілля, тому що тільки тут відбувається зіткнення молекул реагуючих речовин. Такого типу реакції можна прискорювати, якщо збільшити площу стикання реагуючих речовин (подрібнити тверду фазу).

Тому швидкість хімічної реакції в гомогенній системі та в гетерогенній системі визначається різними способами.

Так, для реакції  $2\text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$  закон діючих мас можна записати:  $v_{\text{пр.}} = k_{\text{пр.}} [\text{H}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]$ .

У гетерогенній реакції концентрація твердої фази, як правило, не змінюється і тому у виразі швидкості реакції не враховується. Наприклад, для реакції  $\text{CaCO}_3(\text{к}) \rightarrow \text{CaO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$  вираз рівняння швидкості матиме вигляд:  $v_{\text{пр.}} = k_{\text{пр.}}$ , тобто швидкість деякої реакції за певної температури є величиною сталою. А для зворотної реакції  $v_{\text{зв.}} = k_{\text{зв.}} \cdot [\text{CO}_2]$ .

*Закон діючих мас справедливий для простих реакцій, ідеальних газів та розведених розчинів.* Для складних реакцій сумарне стехіометричне рівняння не відображає дійсного механізму процесу. При цьому показники степенів у рівнянні швидкості не дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам і мають формальний характер. Зрозуміло, що швидкість реакції, яка складається з кількох елементарних стадій, буде визначатися швидкістю перебігу найповільнішої з них, так званої *лімітуючої*. Власне з цих причин введено поняття *молекулярності реакції*, що вимірюється числом молекул, які беруть участь у елементарному акті взаємодії, і *порядок реакції*, що визначається сумою показників степенів при концентраціях у кінетичному рівнянні.

*Молекулярність* завжди визначається цілим числом. Реакції можуть бути моно-, ди- і тримолекулярними. Одночасне зіткнення в одній точці чотирьох і більше частинок малоймовірне. Наприклад, в таблиці наведено приклади елементарних гомогенних реакцій

Типові рівняння реакцій	Молекулярність	Кінетичне рівняння	Загальний порядок реакції
$A \rightarrow \text{продукти}$	мономолекулярна	$v_{\text{пр}} = k [A]$	1
$2A \rightarrow \text{продукти}$	бімолекулярна	$v_{\text{пр}} = k [A]^2$	2
$A + B \rightarrow \text{продукти}$	бімолекулярна	$v_{\text{пр}} = k [A] [B]$	2, по кожній речовині – 1
$A + B + C \rightarrow \text{продукти}$	тримолекулярна	$v_{\text{пр}} = k [A] [B] [C]$	3
$2A + B \rightarrow \text{продукти}$	тримолекулярна	$v_{\text{пр}} = k [A]^2 [B]$	3, по речовині А – 2
$3A \rightarrow \text{продукти}$	тримолекулярна	$v_{\text{пр}} = k [A]^3$	3

Порядок реакції може змінюватися зі зміною температури та тиску. Для елементарних реакцій порядок є цілим числом і може збігатися з

молекулярністю, для складних може бути дробовим, нульовим чи, навіть, від'ємним. Від порядку реакції залежить розмірність константи швидкості.

Для реакції нульового порядку  $v = k$ , отже, розмірність  $k = \text{моль/л}\cdot\text{с}$ .

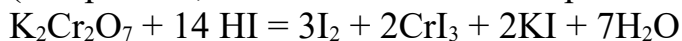
Для реакції першого порядку  $v = k\cdot c$ , отже, розмірність

$$k = v/c = \frac{\text{моль}\cdot\text{л}}{\text{л}\cdot\text{с}\cdot\text{моль}} = \text{с}^{-1}$$

Для реакції другого порядку  $v = k\cdot c^2$ , отже, розмірність

$$k = v/c^2 = \frac{\text{моль}\cdot\text{л}^2}{\text{л}\cdot\text{с}\cdot\text{моль}^2} = \frac{\text{л}}{\text{с}\cdot\text{моль}}$$

(Наприклад, для окисно-відновної реакції:



не слід поспішати записати кінетичне рівняння:

$$v = k [\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] [\text{HI}]^{14} \text{ (неправильно!)}$$

Ця складна реакція насправді включає в себе кілька простих (елементарних) реакцій. Важко уявити, що для утворення продуктів повинні одночасно зіткнутися між собою одна молекула  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  і 14 молекул HI. Це абсолютно неймовірна подія! Крім того, обидві вихідні сполуки розпадаються в розчині на іони, тому важко навіть очікувати, що між собою повинні зіткнутися частинки відновника ( $\text{I}^-$ ) і окисника ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) у вигляді аніонів (адже вони відштовхуються один від одного). Іон  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  має зазнати ряд складних перетворень, перш ніж перетвориться на частинку, зіткнення якої з іоном йоду дійсно призведе до хімічної реакції. Для цього має статися кілька елементарних реакцій, кожна з яких описується своїм власним (простим) кінетичним рівнянням і має свою константу швидкості. У підсумку загальну швидкість реакції визначає якась найповільніша, *лімітуюча* елементарна реакція. Як же знайти спільне кінетичне рівняння для нашої окислювально-відновної реакції? Зробити це можна тільки експериментально. Виявилось, що швидкість даної реакції при 25°C залежить тільки від концентрації біхромату калію і не залежить від концентрації іодоводневої кислоти HI:

$$v = k [\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$$

### 3. Залежність швидкості реакції від температури

Основний закон хімічної кінетики (закон діючих мас) залишається справедливим при будь-якій температурі, однак константа швидкості, а, отже, і швидкість реакції, як правило, зростає з підвищенням температури.

У відповідності з **емпіричним правилом Вант-Гоффа** (Якоб, голандський хімік, 1884):

*підвищення температури на кожні 10 К спричиняє збільшення швидкості будь-якої хімічної реакції в 2-4 рази.*

$$\frac{v_{t1}}{v_{t2}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$



де  $v_{t1}$ ,  $v_{t2}$  – швидкості реакції відповідно при початковій і кінцевій температурах,  $\gamma$  – число, яке показує, у скільки разів збільшується швидкість реакції при підвищенні температури на 10 К, називається *температурним коефіцієнтом реакції*. Температурний коефіцієнт швидкості реакції – це відношення константи швидкості при температурі  $t+10^\circ$  до константи при температурі  $t$ :

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t}$$

На перший погляд, збільшення швидкості реакції з підвищенням температури легко пояснити зростанням кількості зіткнень частинок в результаті зростання швидкості їх руху. Однак швидкість реакції із збільшенням температури зростає значно швидше, ніж зростає частота молекулярних зіткнень.

З іншого боку, кінетична теорія газів стверджує, що число зіткнень пропорційне  $\sqrt{T}$ , тобто при зростанні температури, наприклад, від 273 до 373 К, швидкість руху частинок зростає лише у 1,2 рази ( $\sqrt{373/273}$ ), а швидкість реакції при такому підвищенні температури зростає у десятки тисяч разів. Крім того, відомо, що молекули газів зазнають щосекундної величезної кількості зіткнень і лише дуже невелика кількість з них призводить до хімічної взаємодії. Чому ж більшість молекул при зіткненнях не зазнає хімічного перетворення?

Шведський хімік Сванте Арреніус припустив, що для того, щоб відбулася взаємодія, молекули повинні мати певну енергію. Ця енергія називається *енергією активації*, а частинки, які володіють цією енергією, називаються *активними частинками*. Підвищення температури спричинює різке збільшення кількості активних молекул, чим і пояснюється сильний вплив температури на швидкість хімічної реакції.

Розподіл частинок за енергіями демонструють *криві розподілу* частинок за енергіями (*розподіл Максвелла–Больцмана*) при різних температурах (рис. 21). Енергію, що відповідає максимуму, називають *найбільш ймовірною*. Вона на збігається з середньою. З підвищенням температури криві розподілу зміщуються, а висота максимуму кривої знижується.

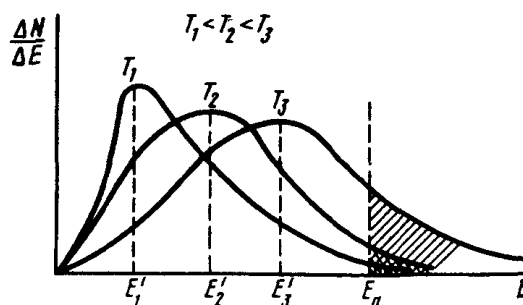


Рис. 21. Розподіл частинок за енергіями

Активні частинки мають деякий надлишок енергії порівняно з середньою при даній температурі. Ця область на графіку заштрихована. З

одного боку вона обмежена енергією активації  $E_a$ , а з іншого – необмежена, тобто можуть існувати частинки з нескінченно великою енергією. Як видно, число активних частинок з підвищенням температури зростає.

Будь-яка реакція – це процес руйнування одних хімічних зв'язків і утворення нових. Для цього необхідно затратити певну енергію. Наприклад, у реакції



від зіткнення молекул починають видовжуватися зв'язки Н–Н і І–І. Після достатнього послаблення зв'язків у вихідних молекулах утворюються зв'язки Н····І. У результаті виникає так званий *перехідний стан (активований комплекс)*, що характеризується підвищеною енергією.

*Різниця енергій вихідних речовин та перехідного стану називається енергією активації або енергетичним бар'єром реакції. Тобто, енергія активації – це енергія, яку повинні мати частинки для ефективного зіткнення.*

Після утворення активного комплексу, який існує дуже короткий проміжок часу (порядку  $10^{-13}$  с), він самочинно розпадається на продукти реакції. Енергія реагентів при цьому зменшується.

Утворення активованого комплексу є більш енергетично вигідним, ніж повний розрив зв'язків у вихідних речовинах (рис. 22). Процес хімічного перетворення  $\text{H}_2$  і  $\text{I}_2$  на  $\text{HI}$  можна зобразити схемами:

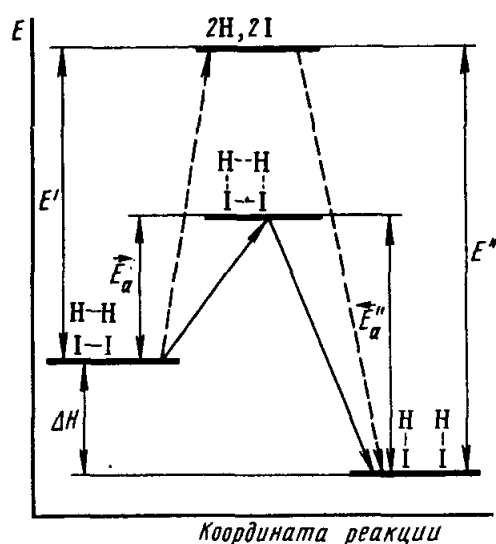
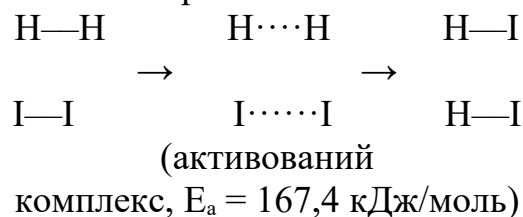


Рис. 22. Енергетична діаграма взаємодії водню з йодом

Як видно з рисунку, перебіг реакції через утворення активного комплексу енергетично вигідніший, ніж через повну дисоціацію молекул і утворення нових зв'язків. Тому більшість реакцій відбувається саме через перехідний стан. Різниця енергій активації прямої та зворотної реакцій

дорівнює зміні ентальпії реакції:  $E_a(np) - E_a(зв) = \Delta H$ . Така сама різниця енергій дисоціації  $E(np) - E(зв) = \Delta H$ , що відповідає закону Гесса.

Отже, під час хімічного процесу перехід системи реагентів з енергетичним станом  $E(пр)$  у енергетичний стан продуктів реакції  $E(пр)$  здійснюється через **енергетичний бар'єр**, який відповідає енергії активації  $E_a$  системи. Подолання енергетичного бар'єру затримує або робить неможливим протікання багатьох реакцій, які термодинамічно можуть відбуватися самочинно. Якби енергія активації була б рівна нулю ( $E_a = 0$ ), то в природі відбувалося б безліч реакцій. Так, вугілля і нафта при контакті з повітрям загорілися б, азот повітря та вода утворили б розчин нітратної кислоти, живі клітини зруйнувалися б внаслідок гідролізу. Отже, існування багатьох молекул кристалічних речовин і, навіть, живих клітин можливе лише тому, що процеси їхнього перетворення та руйнування пов'язані з подоланням значного енергетичного бар'єру.

Вплив температури та енергії активації на швидкість реакції виражають за допомогою **рівняння Арреніуса** (1889):

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

де  $A$  – передекспоненціальний множник – частота зіткнень.

Здебільшого користуються логарифмічною формою рівняння:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

Логарифмічний вираз рівняння Арреніуса дає змогу користуватися зручною графічною залежністю, побудованою в координатах  $\ln k = f(1/T)$  (рис. 23). За допомогою цього графіка можна знаходити:

- енергію активації  $E_a$  за значенням тангенса кута  $\varphi$  нахилу прямої графіка до лінії, паралельної осі абсцис ( $1/T$ ):  $\text{tg}\varphi = -E_a/R$ ;
- передекспоненціальний множник  $A$  за значенням ординати, що відтинається нахиленою прямою графіка, за умови, якщо  $1/T = 0$ .

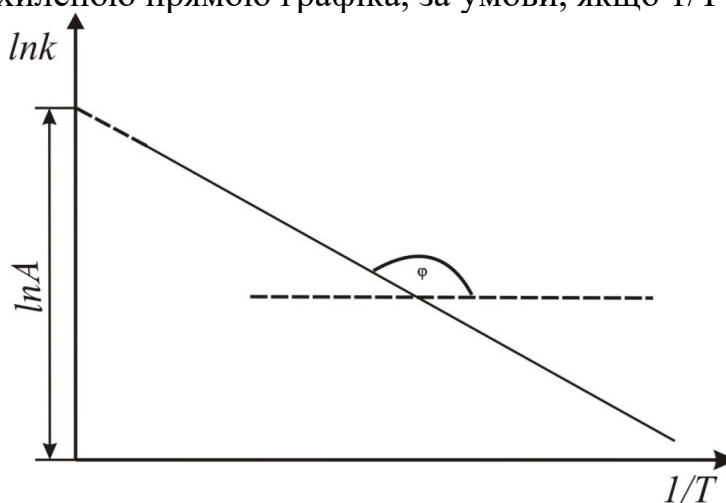


Рис. 23. Графік залежності константи швидкості від температури

З рівняння Арреніуса випливає, що правило Вант–Гоффа властиве лише для реакцій, енергія активації яких перебуває у межах 84÷170 кДж/моль. Воно сформульоване для реакцій, які відбуваються при невисоких температурах. Тепер відомо, що енергії активації хімічних реакцій лежать в межах 40÷400 кДж/моль, тобто коефіцієнт  $\gamma$  може бути і меншим, і більшим, ніж 2-4. Так, наприклад, зміна швидкості реакції з енергією активації 63 кДж/моль при зміні температури від 325 до 335°C становить всього 20%, однак при -125°C підвищення температури на 10° спричинює 28-кратне збільшення швидкості реакції.

Якщо відомі константи швидкості при двох різних температурах, то значення  $E_a$  можна знайти з рівняння:

$$\ln k_1 = \ln A - E_a/RT_1 \text{ і } \ln k_2 = \ln A - E_a/RT_2,$$

$$\ln k_1 - \ln k_2 = E_a/R(1/T_2 - 1/T_1)$$

Крім енергії активації важливою умовою для здійснення хімічної реакції є розміри та форма частинок, а також їх орієнтація у момент зіткнень (рис. 24). Не кожне зіткнення частинок з достатньою енергією зумовлює хімічну взаємодію.

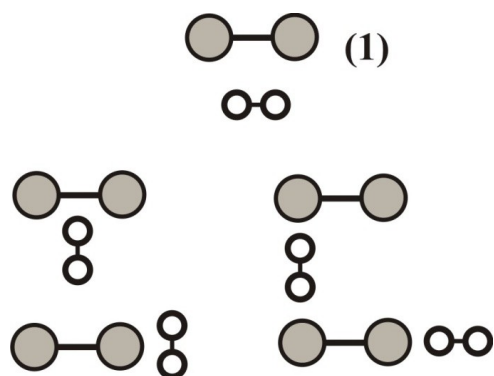


Рис. 24. Сприятлива (1) та несприятливі орієнтації (решта) частинок при зіткненні

Найсприятливішою для взаємодії є перша орієнтація, тоді як при інших ймовірність реакції менша.

Ймовірність належної орієнтації при зіткненні характеризує **ентропія активації**  $S_a$  – вона пропорційна відношенню числа сприятливих способів орієнтації до загального числа способів.

Залежність константи швидкості реакції від температури, енергії та ентропії активації визначається виразом:

$$k = Z e^{-E_a/RT} e^{S_a/R}$$

де  $Z$  – коефіцієнт пропорційності – загальне число зіткнень частинок в одиниці об'єму за одиницю часу. Множник  $e^{S_a/R}$  називають **стеричним фактором**. Він може мати різні значення: від більших до менших одиниці (порядку  $10^{-8}$ ). До стеричного фактору не входить температура, бо вона не впливає на орієнтацію.

Отже, константа швидкості є добутком трьох ймовірнісних факторів – числа зіткнень, енергетичного і ентропійного.

#### 4. Механізми хімічних реакцій

Стехіометричне рівняння не відображає, за яким механізмом відбувається реакція, який вигляд має кінетичне рівняння. В елементарних актах взаємодії можуть брати участь атоми, молекули, йони або радикали. Вільні радикали надзвичайно реакційноздатні, а енергія радикальних реакцій дуже мала ( $0 \div 40$  кДж/моль). Енергія активації реакцій за участю йонів трошки більша ( $0 \div 80$  кДж/моль). Для здійснення реакцій між молекулами необхідна велика енергія активації, тому такі реакції не поширені.

Отже, *перебіг реакції* може відбуватися принципово різними шляхами: *дисоціативним*, коли молекули взаємодіють між собою через стадію дисоціації на атоми; *радикально-ланцюговим*, коли взаємодіють вільні радикали, утворені під дією зовнішньої енергії; *молекулярним*, коли взаємодія відбувається через стадію утворення та розпаду активованого комплексу.

Перебіг реакцій, її механізм можна визначити за енергією активації. Ілюстрацією є реакції взаємодії водню з галогенами. Усі вони здійснюються за однаковим стехіометричним рівнянням  $H_2 + G_2 = 2HG$ .

Реакції утворення HI відбувається за *молекулярним* механізмом через активований комплекс:  $E_a = 128$  кДж;

за *дисоціативним* – 586 кДж;

за *радикально-ланцюговим* – 214 кДж.

Реакції утворення HCl відбувається за *радикально-ланцюговим* механізмом з  $E_a = 142$  кДж;

за *дисоціативним* – 678 кДж;

за *молекулярним* – 209 кДж.

Отже, незважаючи на однакові сумарні рівняння, взаємодія водню з йодом і фтором відбувається за *молекулярним* механізмом, а водню з хлором і бромом – за *радикально-ланцюговим*.

## ТЕМА 13 ХІМІЧНА РІВНОВАГА. КАТАЛІЗ

### 1. *Оборотні хімічні процеси. Хімічна рівновага*

Хімічні реакції поділяють на *необоротні та оборотні*. Необоротні реакції відбуваються до повної витрати хоча б однієї з реагуючих речовин, тобто до кінця. До *необоротних* належать усі екзотермічні реакції, що відбуваються із збільшенням ентропії, продукти яких виводяться із реакційного середовища (осад, газ), наприклад,  $KClO_3 = KCl + O_2 \uparrow$ .

Більшість реакцій є *оборотними* (відбуваються в двох протилежних напрямках), наприклад,  $2SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2SO_3$ . Перебіг прямої реакції супроводжується збільшенням ентальпії і зменшенням ентропії, тому зумовлений ентальпійним фактором і навпаки щодо зворотної реакції. Згодом вплив обох факторів зрівноважується, і настає хімічна рівновага ( $\Delta G = 0$ ).

*Стан реагуючої системи, коли швидкості прямої та зворотної реакції стають однаковими, називається хімічною рівновагою.* Хімічна рівновага є

динамічною, тобто реакція не припиняється, але, оскільки пряма та зворотня реакції проходять з однаковими швидкостями, змін у системі не помітно. З настанням рівноваги концентрації речовин за даних умов лишаються незмінними і називаються *рівноважними*.

Для оборотної реакції  $mA + nB \leftrightarrow pC + qD$   $v(np) = v(зв)$ , тобто

$$k_{np} [A]^m [B]^n = k_{зв} [C]^p \cdot [D]^q, \text{ звідки}$$

$$\frac{k_{np}}{k_{зв}} = K = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n}$$

де  $K$  – константа хімічної рівноваги.

Це рівняння є математичним виразом закону діючих мас для стану рівноваги. На відміну від закону діючих мас для швидкості реакції, справедливого лише для простих одностадійних реакцій, закон діючих мас для рівноважних систем можна застосовувати для рівноважного стану будь-якої оборотної реакції незалежно від механізму її протікання.

**Константа рівноваги** показує, що відношення добутоків рівноважних концентрацій продуктів реакції до вихідних речовин у степенях, що відповідають стехіометричним коефіцієнтам, є величиною сталою. Тобто, незалежно від початкових концентрацій, рівновага у системі встановлюється завжди при тому ж співвідношенні концентрацій продуктів і реагентів.

Тому константа рівноваги не залежить від концентрації, а визначається природою речовин і температурою.

Вона показує, у скільки разів пряма реакція відбувається швидше від зворотної, за однакової температури і при концентраціях рівних одиниці.

Константа рівноваги визначає глибину протікання реакції. Чим більше значення  $K$ , тим повніше взаємодіють речовини. Для необоротних реакцій  $K \rightarrow \infty$ , оскільки рівноважні концентрації продуктів реакції значно переважають за вихідних речовин. Якщо  $K \rightarrow 0$ , то це свідчить про практичну відсутність взаємодії. Для гетерогенних реакцій у вираз для  $K$  входять лише концентрації речовин, які перебувають у газоподібному чи рідкому станах. Наприклад,  $\text{CaO}(т) + \text{CO}_2(г) = \text{CaCO}_3(т)$   $K = [\text{CO}_2]$ .

Термодинаміка дає універсальне співвідношення між стандартною зміною енергії Гіббса та константою рівноваги:

$$K = \frac{k_{np}}{k_{зв}} = \frac{Z_{np} \cdot e^{-E_a(np)/RT} \cdot e^{S_{np}/R}}{Z_{зв} \cdot e^{-E_a(зв)/RT} \cdot e^{S_{зв}/R}} = e^{E_a(зв) - E_a(np)/RT} \cdot e^{S(зв) - S(np)/R}$$

Різниця енергій активації зворотної і прямої реакцій дорівнює  $-\Delta H$ , тому

$$K = e^{-\Delta H/RT} \cdot e^{\Delta S/R} = e^{-\Delta H/RT} \cdot e^{T \cdot \Delta S/RT}$$

де  $\Delta S$  – різниця ентропій активації зворотної і прямої реакцій. Прологарифмувавши це рівняння, одержимо

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{T \cdot \Delta S}{RT}, \text{ звідки}$$

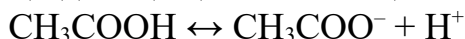
$$-RT \ln K = \Delta H - T \Delta S = \Delta G.$$

перевівши натуральний логарифм у десятковий та підставивши значення R для стандартних умов, одержимо

$$\Delta G_{298}^0 = -5,7 \lg K_{298}$$

Якщо  $\Delta G > 0$ , то  $K < 1$ , а якщо  $\Delta G < 0$ , то  $K > 1$ .

Наприклад, для реакції дисоціації слабкої ацетатної кислоти



$$\Delta G^\circ = -399,6; \quad -372,5; \quad 0, \text{ звідки}$$

$\Delta G(\text{дис}) = +27,1$  кДж/моль. Додатне значення  $\Delta G$  свідчить про те, що дисоціація не відбувається. Константа рівноваги  $-\lg K = 27,1/5,7 = 4,75$ , звідки  $K = 1,76 \cdot 10^{-5}$ .

Якщо у реакції беруть участь газуваті речовини, то замість молярних концентрацій у вираз для константи рівноваги можна підставляти парціальні тиски. Наприклад, для реакції  $\text{H}_2(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{HCl}(\text{г})$ :

$$K_p = \frac{P_{\text{HCl}}^2}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{Cl}_2}}$$

Для одного і того ж рівноважного стану величини  $K_c$  і  $K_p$  звичайно не збігаються. Взаємозв'язок між ними можна встановити, якщо у вираз для  $K_p$  замість парціальних тисків підставити значення величини  $p$ , визначеної з рівняння Менделєєва–Клапейрона:  $p = cRT$ .

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$\Delta n$  – зміна числа молів речовин у процесі реакції.

Зв'язок  $K_p$  з  $K_x$  випливає з того, що  $p_i = p \cdot x_i$ ,

$$K_p = K_x \cdot p^{\Delta n}$$

Якщо  $\Delta n = 0$ ,  $K_p = K_c = K_x$ .

*Константа рівноваги залежить від температури, від зміни ентальпії та ентропії, але не залежить від енергії активації, яка впливає лише на час встановлення рівноваги. Тому і каталізатор, знижуючи енергію активації і підвищуючи ентропію активації прямої і зворотної реакцій, прискорює настання рівноваги, не змінюючи її константи.*

## 2. Принцип Ле Шательє

Хімічна рівновага може зберігатися як завгодно довго, якщо не змінювати умов (концентрації, температури, тиску), які впливають на стан хімічної рівноваги. Якщо умови змінюються, то рівновага порушиться – швидкості прямої та зворотної реакції стають неоднаковими, в системі починає переважати процес (реакція), який знову приведе систему до стану рівноваги, але вже за інших умов. Найбільший вплив на рівновагу мають зміни концентрацій речовин, температури та тиску. Змінюючи концентрації

однієї із реагуючих речовин, змінюються концентрації усіх інших речовин реакції, але так, що величина константи рівноваги залишається незмінною. Зміна рівноважних концентрацій реагуючих речовин під впливом зовнішніх умов називається зміщенням хімічної рівноваги. Зміщення хімічної рівноваги, тобто перехід від одного рівноважного стану до іншого, яке відповідає зміненим умовам, підпорядковується правилу, яке одержало назву **принципу Ле Шательє** (Анрі Луї, 1834):

**Якщо на систему, яка перебуває у стані рівноваги, впливати ззовні (температурою, тиском або концентрацією), то рівновага зміщується в напрямку тієї реакції, яка протидіє цій зміні.**

Згідно з принципом Ле Шательє, **нагрівання** сприяє перебігу **ендотермічної, а охолодження – екзотермічної реакції**.

**Підвищення тиску** зумовлює зміщення рівноваги в бік утворення тих речовин, які займають менший об'єм, а зниження тиску – у протилежний бік. Якщо об'єм у системі не змінюється, то тиск на зміщення рівноваги не впливає.

Введення у систему додаткової кількості вихідних речовин викликає зміщення рівноваги у бік продуктів реакції і навпаки.

Наприклад, якщо під час реакції синтезу амоніаку  $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ ,  $\Delta H = -92$  кДж ввести додаткову кількість азоту (збільшити концентрацію азоту), то рівновага зміститься вправо – в напрямку зменшення концентрації азоту і утворення більшої кількості амоніаку.

Синтез амоніаку із водню та азоту супроводжується зменшенням об'єму, а значить – зменшенням тиску в системі, оскільки із чотирьох об'ємів газів (три об'єми водню та один об'єм азоту) утворюється два об'єми газу – амоніаку. Тому при стисканні реагуючої суміші рівновага зміщується вправо – в бік утворення амоніаку, оскільки цей процес приводить до зменшення тиску і, отже, протидіє зовнішньому впливу. Навпаки, зменшуючи тиск, реакція зміщується вліво – в напрямку збільшення кількості молекул.

З рівняння реакції видно, що в результаті прямої реакції (утворення амоніаку) виділяється тепло (збільшується температура в системі). В результаті зворотної реакції поглинається тепло (система охолоджується). Згідно з принципом Ле Шательє, при підвищенні температури в системі рівновага вміщується в бік розкладу амоніаку, тобто в сторону зменшення температури в системі, і навпаки, при охолодженні системи рівновага зміщується в сторону прямої реакції, оскільки в процесі прямої реакції виділяється тепло, що протидіє охолодженню. Реакцію проводять при 450–600°C, яка підвищує швидкість реакції та використовують каталізатор.

Досягненню хімічної рівноваги часто перешкоджають фактори, пов'язані з особливістю кінетики процесів, тобто подолання активаційних бар'єрів. Великі значення енергій активації можуть практично повністю перешкодити досягненню хімічної рівноваги, в результаті чого можна прийти до неправильного висновку, що система уже знаходиться у стані рівноваги. Так, суміш  $\text{H}_2$  і  $\text{O}_2$  за кімнатної температури може необмежено довго



знаходиться в незмінному стані. Однак цей стан не є рівноважним, оскільки зовнішній вплив (наприклад, нагрівання) призводить до миттєвого утворення води. Якщо ж цю систему охолодити знову до початкової температури, то вона не повернеться у початковий стан, так як новий є більш термодинамічно стійким.

*Якщо стан системи незмінний у часі, але при зміні зовнішніх умов у системі відбувається необоротний процес, то такий стан називається уявною (хибною) чи загальмованою рівновагою.*

### **3. Гомогенний і гетерогенний каталіз. Вплив каталізатора на швидкість реакції.**

Існують речовини, при введенні яких в реакцію, вона прискорюється. Після закінчення реакції такі речовини вивільняються кількісно, але якісний склад їх не змінюється.

*Речовини, які прискорюють хімічні процеси, беруть участь у проміжних стадіях, але кількісно і якісно при цьому не змінюються, називаються каталізаторами, а явище селективного прискорення реакцій – каталізом.* Каталіз відіграє дуже велику роль у природі і техніці. Підбираючи відповідним чином каталізатори, можна вести процеси в потрібному напрямку з бажаною швидкістю.

Розрізняють *гомогенні* (однорідні) каталітичні процеси, в яких і каталізатор і реагуючі речовини перебувають в одній фазі (агрегатному стані) і *гетерогенні* – якщо каталізатор і реагуючі речовини розділяються поверхнею поділу фаз.

Прикладом *гомогенних* каталітичних реакцій є розкладання гідроген пероксиду під дією йонів  $\text{OH}^-$  у розчині.

Прикладом *гетерогенних* каталітичних реакцій є розкладання гідроген пероксиду під дією твердого  $\text{MnO}_2$  або окиснення сірчастого газу на твердому ванадій (V) оксиді, чи взаємодія азоту з воднем за участю заліза.

Каталізаторами гомогенного каталізу переважно є кислоти, основи та солі, насамперед перехідних металів, гетерогенного – перехідні метали, їхні оксиди та інші сполуки.

Важливою особливістю каталітичних реакцій є *специфічність дії* каталізатора. Речовина, що значно прискорює одну реакцію, часто виявляється зовсім неефективною для іншої. У той же час для деяких реакцій може існувати цілий ряд каталізаторів. Деякі каталізатори прискорюють цілі групи однотипних реакцій. Наприклад, Pt, Pd і Ni досить добре каталізують реакції приєднання водню. Селективність каталізатора має особливе значення для паралельних реакцій (розклад бертолетової солі в присутності  $\text{MnO}_2$  йде при нижчій температурі –  $200^\circ\text{C}$  – і значно швидше з утворенням  $\text{O}_2$  і  $\text{KCl}$ ).

Хімічні процеси зазвичай відбуваються через проміжний активний стан. У випадку гомогенних каталітичних реакцій таким перехідним станом є

утворення проміжного комплексу, найчастіше – сполуки одної з вихідних речовин з каталізатором.

Розглянемо для прикладу зміну енергії реакції, що проходить за схемою:  $A + B \rightarrow AB^* \rightarrow AB$ . У присутності каталізатора  $K$  реакцію можна представити у вигляді послідовності стадій, перша з яких полягає у взаємодії між каталізатором і одним з реагентів з утворенням проміжної сполуки  $AK^*$  (2). Далі сполука  $AK^*$ , що утворилася, взаємодіє з другим компонентом реакції  $B$ , утворюючи активований комплекс  $ABK^*$  (4). Нарешті, в останній стадії відбувається розпад активованого комплексу з утворенням кінцевих продуктів і регенерацією каталізатора. Для некаталітичного процесу зміна потенційної енергії в ході реакції має вигляд, представлений кривою 1 (рис. 25).

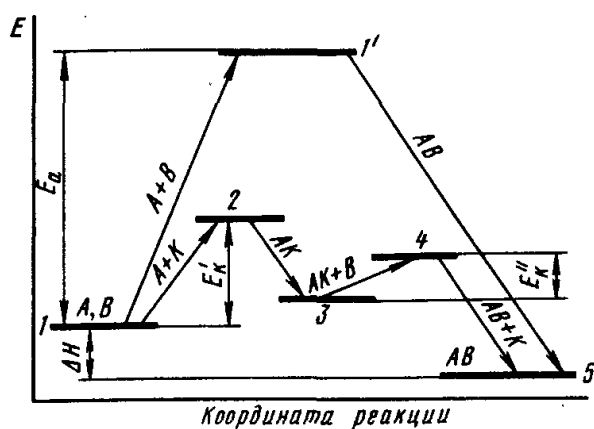


Рис. 25. Порівняння енергій активації реакції без каталізатора та з каталізатором

Енергія активації при використанні активних каталізаторів знижується в порівнянні з енергією активації процесу, що протікає у відсутності каталізатора, приблизно на 40 кДж/моль і більше.

Особливим випадком каталізу є *автокаталіз*, коли процеси прискорюються одним із продуктів реакції, наприклад, іонами  $Mn^{2+}$  при відновленні іонів  $MnO_4^-$  у кислому середовищі.

Каталіз відіграє важливу роль у біохімічних процесах, наприклад, синтез білків і обмін речовин у біологічних об'єктах відбуваються в присутності біокаталізаторів, що одержали назву *ферментів*, або *ензимів*, а такий каталіз називають *ферментативним*.

Активність каталізатора залежить від сторонніх речовин, які можуть підвищити (*промотори*) або знижувати його активність (*каталітичні отрути*). Наприклад, каталізатори синтезу амоніаку ( $Fe$ ,  $Mo$ ,  $W$ ,  $Ni$ ,  $Co$ ) значно активізуються у присутності тугоплавких оксидів  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $Cr_2O_3$ .

Речовини, що уповільнюють швидкість реакції, називаються *інгібіторами*.

# ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 5

## ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ

### ТЕМА 14

#### КЛАСИФІКАЦІЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ. РОЗЧИНИ

Розчини є найважливішою частиною живої і неживої природи і відіграють значну роль в науці і техніці, в житті людини. Процеси засвоєння їжі живими організмами пов'язані з переведенням поживних речовин у розчини. Зокрема, кров, лімфа та інші фізіологічні рідини є розчинами. Велика кількість промислових процесів (флотаційних, металургійних) протікають у розчинах. Так, водні розчини беруть участь в процесах отримання напівпровідникових матеріалів, металів, солей, очищення речовин. Усі розчини належать до дисперсних систем (від лат. *dispergare* – розсіювати, розбивати).

**Дисперсними** називають системи, в яких одна із речовин у вигляді дуже дрібних частинок ( $<2 \cdot 10^3$  нм) рівномірно розподілена в об'ємі іншої. Дисперговані речовини називають **дисперсною фазою**, а **середовище**, в якому вони перебувають, – **дисперсійним**.

Властивості дисперсних систем, їх стійкість залежать від ступеня подрібненості дисперсної фази. Залежно від розмірів частинок дисперсної фази розрізняють: **грубодисперсні** системи або **зависі** (мікрогетерогенні) з розміром частинок понад 100 нм; **тонкодисперсні** або **колоїдні** (ультрамикрогетерогенні) з розміром частинок в межах 1–100 нм; **істинні розчини** (гомогенні) з розміром частинок у межах 0,1–1 нм.

Залежно від агрегатного стану диспергованої речовини та середовища можливі 9 типів дисперсних систем (таблиця).

#### 1. Характеристика розчинів

У хімії найбільше значення мають розчини. **Розчинами** називають **гомогенні термодинамічно стійкі рівноважні системи змінного складу з двох чи більше компонентів**.

Той компонент, що кількісно переважає і зберігає свій агрегатний стан при утворенні розчину, вважається **розчинником**, інші компоненти – **розчиненими речовинами**.

Розчини класифікують за розміром частинок (істинні та колоїдні) та за агрегатним станом розчинника та розчиненої речовини – газові, рідкі та тверді (таблиця 2).

**Газові розчини** за звичайних тисків – це фізичні суміші, в яких кожен компонент виявляє притаманні йому індивідуальні фізичні та хімічні властивості.

## Типи дисперсних систем

Дисперсійне середовище	Дисперсна фаза	Приклади дисперсних систем		
		Зависі	колоїдні р-ни	Істинні р-ни
Газове	газ	–	–	повітря
	рідина	тумани, хмари	аерозолі, тумани	пара
	тверда речовина	порохи	дими	–
Рідке	газ	піни	піни, креми	газована вода
	рідина	емульсії грубодисперсні	емульсії тонкодисперсні (молоко, масло, сира нафта)	горілка, оцет
	тверда речовина	суспензії глини	ліозолі, суспензії (зубна паста, білок, кров)	рідкі розчини, сиропи, розсоли
Тверде	газ	гази в мінералах	тверді піни (лава, пемза)	розчин водню в платині
	рідина	рідини в мінералах	гелі (желатин, хрящі, перли, волосся)	полімери
	тверда речовина	граніти, ґрунти, евтектики	вітражне та рубінове скло	тверді розчини, сплави, мінерали

**Тверді розчини** – це однорідні кристалічні або аморфні тверді речовини змінного складу з двох чи більше компонентів. Залежно від розміщення частинок розчиненої речовини в кристалічній гратці розчинника розрізняють тверді розчини: *включення (вкорінення)*, коли частинки однієї речовини розміщуються в порожнинах між частинками іншої; *заміщення*, коли різні частинки статистично заміщують одна одну в гратці; *віднімання (вилучення)*, що характеризуються наявністю у структурі вакансій (дефектні структури). Тверді розчини бувають необмежені і обмежені, частково чи повністю впорядковані чи неупорядковані.

**Рідкі розчини** утворюються при розчиненні газуватих, рідких та твердих речовин у рідкому розчиннику. Цей тип розчинів є найважливішим, оскільки в них відбувається більшість реакцій.

Рідкі розчини розрізняють:

- **за типом розчинника** – водні та неводні;
- **за типом розчинених речовин** – електроліти і неелектроліти;
- **за класом розчинених речовин** – розчини кислот, основ, солей тощо;
- **за концентрацією розчинених речовин** – розведені та концентровані;
- **за досягненням розчинності** – ненасичені, насичені та пересичені.

У рідких розчинах розчинником переважно є рідини, зокрема, вода, зріджені гази, вуглеводні, спирти, ефіри, карбонові кислоти. Розчинники бувають полярні та неполярні. **Полярні розчинники** – це рідини, які поєднують велику **діелектричну проникність** (безрозмірна величина, що вказує, у скільки разів сила взаємодії між електричними зарядами у вакуумі більша, ніж у даному середовищі), **дипольний момент** (добуток віддалі між центрами позитивного та негативного зарядів на їх значення) з **наявністю функціональних груп** (вода, кислоти, аміни). **Неполярні розчинники** – це рідини з малим дипольним моментом без функціональних груп (вуглеводні, сірковуглець).

Утворення розчинів відбувається спонтанно аж до стану стійкої рівноваги. **Фізична теорія розчинів** (Арреніус, Вант-Гофф, 1884–1887) розглядає процес розчинення як хаотичний розподіл частинок розчиненої речовини в індиферентному середовищі. Згідно з **хімічною теорією розчинів** (Менделєєв, 1887) між компонентами розчину відбувається хімічна взаємодія. Утворені сполуки називаються **сольватами** (якщо розчинником є вода – **гідратами**), а процес їх утворення – **сольватацією** (**гідратацією**). Існування сольватів (гідратів) підтверджується виділенням відповідних сполук з розчинів під час кристалізації у вигляді **кристалосольватів** (наприклад,  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ ) або **кристалогідратів** ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Утворення сольватів супроводжується зміною об'єму (**контракція**), забарвлення і певним енергетичним ефектом. Зміна ентальпії при розчиненні одного моля речовини називається **ентальпією розчинення** речовини у даному розчиннику.

При утворенні розчинів  $\Delta G < 0$ ,  $\Delta H > < 0$ ,  $\Delta S > < 0$ , але при розчиненні газів  $\Delta H < 0$  і  $\Delta S < 0$ . Ентальпія розчинення ( $\Delta H$ ) дорівнює алгебраїчній сумі ендоефектів руйнування кристалічної ґратки, розриву зв'язків між атомами, руйнування структури розчинника ( $\Delta H_1 > 0$ ), екзофектів сольватації ( $\Delta H_2 < 0$ ) та дифузії ( $\Delta H_3 < 0$ ).

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3.$$

Іноді тепловий ефект сольватації перевищує теплоту руйнування, тоді розчинення супроводжується виділенням теплоти ( $\Delta H < 0$ ). Так розчиняються кислоти та основи. Частіше на руйнування витрачається енергії більше, ніж виділяється при утворенні сольватів – теплота поглинається ( $\Delta H > 0$ ). Саме так

розчиняється більшість солей. Але і в цьому випадку процес розчинення спонтанний, оскільки  $\Delta G < 0$ . Отже, головною причиною розчинення є збільшення ентропії  $\Delta S > 0$ .

## 2. Способи вираження концентрації розчинів

Склад розчину можна виразити якісно та кількісно. Розчини з відносно низьким вмістом розчиненої речовини називають *розведеними*, а з відносно високим – *концентрованими*. Кількісний склад розчину визначається його концентрацією.

**Концентрація** – розмірна чи безрозмірна величина, що показує співвідношення компонентів розчину. Для системи, що складається з розчиненої речовини і розчинника, концентрацією розчиненої речовини називають кількість речовини, що міститься в певній кількості розчину чи розчинника. Найчастіше використовують наступні способи вираження концентрації:

1. **Масова частка** – відношення маси розчиненої речовини до маси

$$\omega = \frac{m_1}{m_1 + m_2}$$

розчину:

2. **Об'ємна частка** – відношення об'єму розчиненої речовини до

$$\phi = \frac{V_1}{V_1 + V_2}$$

загального об'єму розчину:

3. **Молярна (мольна) частка** – відношення кількості речовини даного компонента до загальної кількості всіх компонентів розчину:

$$x_i = \frac{v_1}{v_1 + v_2 + \dots + v_i} = \frac{v_1}{\sum v_i} ; \sum x_i = 1.$$

4. **Молярність** – відношення кількості розчиненої речовини до

$$C_M = \frac{v_1}{V} = \frac{m_1}{M_1 \cdot V}$$

об'єму розчину (в літрах): (моль/л або М).

**Розчини однакової молярності (еквімолярні) реагують між собою в об'ємах, пропорційних стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції.**

5. **Молярність** – відношення кількості розчиненої речовини до

$$C_m = \frac{v_1 \cdot 1000}{m_2} = \frac{m_1 \cdot 1000}{M_1 \cdot m_2}$$

маси розчинника! (в кілограмах): (моль/кг або m).

6. **Нормальність або молярна концентрація еквівалента** – відношення еквівалентної кількості речовини до об'єму розчину:

$$C_E = \frac{m_1}{E_m \cdot V}$$

(моль/л або н).

**Розчини однакової нормальності реагують в однакових об'ємах. У разі неоднакових нормальностей розчинів останні взаємодіють в об'ємах, обернено пропорційних до їхніх нормальностей:**

$$V_1/V_2 = N_2/N_1 \text{ або } V_1 \cdot N_1 = V_2 \cdot N_2.$$

Нормальність та молярність розчинів збігаються для однокислотних основ та одноосновних кислот.

Молярну концентрацію еквівалента розчиненої речовини можна уявити як відношення молярної концентрації до фактора еквівалентності  $f_{екв}$ :

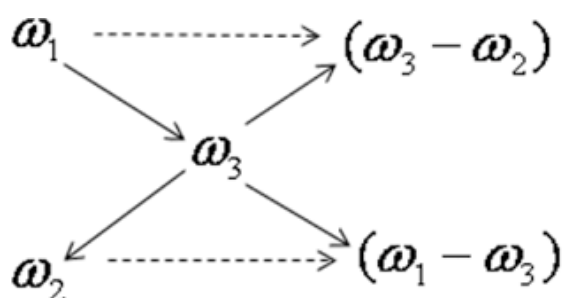
$$C_E = C_M / f_{екв} = C_M \cdot z_{екв}.$$

7. ***Timp*** – відношення маси розчиненої речовини до об'єму

$$T = \frac{m_1}{1000 V} \quad (\text{г/мл}).$$

розчину в мілілітрах:

При приготуванні розбавлених розчинів з більш концентрованих чи змішуючи розчини різних концентрацій для розрахунку об'ємів зручно користуватись правилом хреста чи павука (конверт Пірсона):



### 3. Розчинність речовин

**Розчинністю** речовини називають її здатність розчинятися в тому чи іншому розчиннику. Мірою розчинності є її концентрація у насиченому розчині. Часто розчинність виражають числом одиниць маси речовини у 100 г розчинника в насиченому розчині і називають *коефіцієнтом розчинності*  $\delta$  (s).

*Насичені розчини* перебувають у стані рівноваги з надлишком речовини, що розчиняється (осадом). У *ненасичених розчинах* не досягнута межа насичення для певних умов. *Пересичені розчини* містять більше розчиненої речовини, ніж може розчинитись у даному розчиннику за даних умов. Термодинамічно – це метастабільні (нестійкі) системи.

Розчинність залежить від природи розчиненої речовини та розчинника, їх концентрації та температури. Для газів вона суттєво залежить ще й від тиску.

Причини різної розчинності речовин на сьогодні остаточно ще не встановлено, хоча їх пояснюють характером взаємодії частинок розчинника та розчиненої речовини. Відоме правило, що подібне розчиняється у подібному. Наприклад, речовини з йонним типом зв'язку (солі, луги) або полярним (спирти, кислоти, альдегіди) краще розчиняються в полярних розчинниках (вода, спирти), а неполярні речовини – в неполярних розчинниках.

Розчинність твердих речовин залежить від температури. Оскільки розчинення більшості твердих речовин супроводжується поглинанням теплоти, то за принципом Ле Шательє, підвищення температури повинно зумовлювати збільшення розчинності. Якщо ж утворення розчину супроводжується виділенням енергії, то розчинність із зростанням температури знижується (при розчиненні багатьох солей літію, магнію, алюмінію). У деяких випадках зниження розчинності зумовлене зміною характеру твердої фази, що насичує розчин (наприклад,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Залежність між розчинністю та температурою часто зображають графічно у вигляді кривих розчинності (рис. 26).

При взаємному розчиненні рідин спостерігаються такі випадки: необмежена розчинність (спирт – вода), практична нерозчинність (бензин – вода) та обмежена розчинність (ефір – вода). Загалом з підвищенням температури взаємна розчинність рідин збільшується доти, доки не буде досягнуто температури (*критична температура розчинення K*), за якої обмежена розчинність переходить у необмежену (рис. 27). *Конода* (ізотермічна лінія, що сполучає співіснуючі фази)  $\alpha\beta$  ілюструє концентрацію речовин у насичених розчинах:  $\alpha$  – аніліну у воді,  $\beta$  – води в аніліні. Для визначення співвідношення мас рідин, що не розчиняються, у суміші певного складу користуються *правилом важеля*:

$$m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = O\beta/O\alpha$$

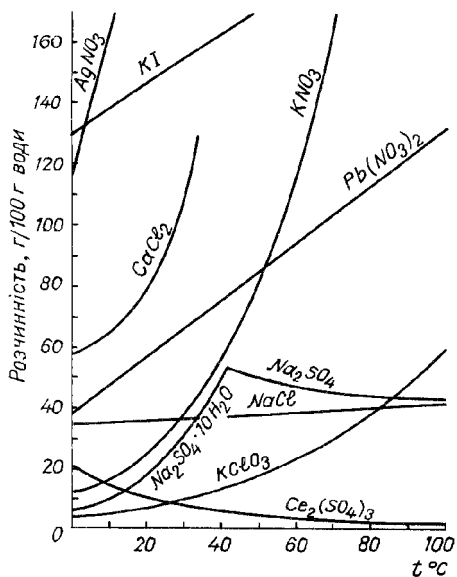


Рис. 3.1. Залежність розчинності деяких солей у воді від температури

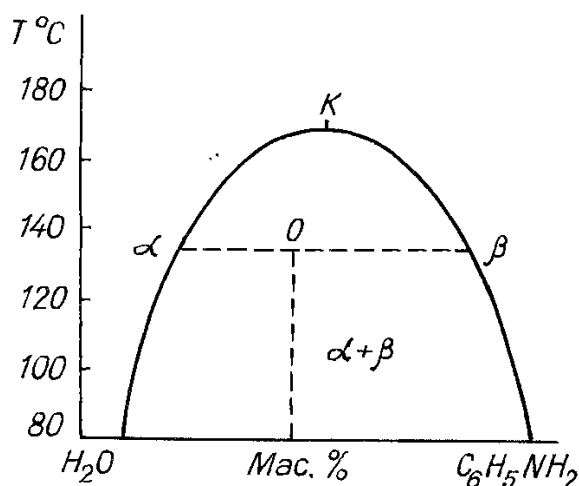


Рис. 3.2. Залежність взаємної розчинності аніліну та води від температури

Рис. 26. Криві розчинності деяких солей від температури

Рис. 27. Залежність взаємної розчинності аніліну та води від температури

Якщо речовина розчиняється одночасно в двох розчинниках, що не змішуються, то, за *законом розподілу Нернста* (1890), *при сталій*



*температурі, незалежно від кількості розчиненої речовини, співвідношення концентрацій цієї речовини між двома розчинниками, що не змішуються, залишається сталим:  $R = C_o/C_v$ , де  $C_o$  – концентрація речовини в органічному розчиннику,  $C_v$  – концентрація речовини у водній фазі.*

*Перехід сполук з водного розчину в інший розчинник, який не змішується з водою, називається **екстракцією**. Неводний розчинник, який використовується для вилучення розчиненої речовини з водної фази, називається **екстрагентом**. Як екстрагенти використовуються здебільшого органічні розчинники, що не змішуються з водою: вищі спирти, етери, кетони, аміни тощо.*

Закон розподілу лежить в основі концентрування та очищення речовин методом екстракції. Взаємна розчинність рідин мало залежить від тиску і помітно зростає при дуже високих тисках.

На розчинність газів у рідинах помітно впливає температура. **Випаровування – процес ендотермічний, а конденсація – екзотермічний, тому з підвищенням температури розчинність газів у рідинах зменшується.** Кип'ятінням розчину можна практично повністю позбутись розчинених в ньому газів. Але *азеотропні суміші* (наприклад, 20,2% розчин HCl) не розділяються за температурами кипіння, оскільки киплять при сталій температурі без зміни складу.

При розчиненні газу в рідині встановлюється рівновага між газом і його розчином ( $\Delta G = 0$ ), при цьому об'єм системи істотно зменшується. Якщо ж підвищити тиск ( $\Delta G < 0$ ), то це приведе до зміщення рівноваги в бік збільшення розчинності і перенесення розчинника. З цього випливає висновок, відомий як **закон розчинності газів Генрі** (1802):

*кількість газу, що розчиняється за сталої температури у певному об'ємі розчинника, пропорційна його тиску:*

$$S = K \cdot p,$$

*де  $S$  – розчинність газу;  $K$  – константа, яка залежить від природи газу, розчинника та температури.*

Закон справедливий для розведених розчинів, а також у випадку, коли гази не взаємодіють з розчинником, що спостерігається при низьких тисках.

**Висновки із закону Генрі:**

1. *Об'єм розчиненого газу, на відміну від маси, не залежить від тиску.* Це пояснюється оберненою пропорційністю тиску та об'єму згідно із законом Бойля–Маріотта: при збільшенні концентрації розчиненого газу тиском його об'єм пропорційно зменшується, а вихідний об'єм не змінюється.

2. *При розчиненні суміші газів розчинність кожного з них пропорційна його парціальному тиску над рідиною і не залежить від тиску суміші та природи інших газів* (Дальтон, 1802).

## ТЕМА 15 КОЛІГАТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ

### **1. Фазові рівноваги. Правило фаз Гіббса. Діаграма стану вод.**

Властивості розчинів можуть залежати як від природи розчинених речовин (зміна кольору, густини, об'єму), так і від відносного числа частинок речовини у розчині. **Властивості розчинів, які залежать лише від концентрації і не залежать від природи розчинених речовин, називають колігативними.** Закони колігативних властивостей справедливі лише для ідеальних розчинів (для них сили взаємодії між різнойменними частинками рівні –  $F(A-A) = F(B-B) = F(A-B)$  і  $\Delta H = 0$ ,  $\Delta V = 0$ ) і наближені для розведених. Властивості таких розчинів змінюються пропорційно числу частинок.

Тиск пари над розчинником за сталої температури – величина стала, оскільки одночасно з ендотермічним процесом випаровування відбувається зворотний процес конденсації ( $\Delta G = 0$ ). Рівноважний стан системи рідина – пара характеризується тиском насиченої пари.

**Гетерогенні рівноваги в процесах переходу речовини з однієї фази в іншу (з одного агрегатного стану в інший), що не супроводжується зміною хімічного складу цієї речовини, називають фазовими рівновагами.**

Одним із загальних законів таких рівноваг є **правило фаз Гіббса (1878)**, згідно з яким у **рівноважній системі число фаз  $\Phi$ , ступенів вільності  $C$  і незалежних компонентів  $K$  виражається співвідношенням:**

$$\Phi + C = K + 2$$

Цифра 2 означає, що враховуються лише два інтенсивні параметри стану – температура і тиск. Якщо один з параметрів постійний (для твердого стану), то  $\Phi + C = K + 1$ .

Рівновага системи залежить від умов (температури, тиску, концентрації).

**Число умов, які можна довільно змінювати в певних межах без зміни числа та виду фаз, називають числом ступенів вільності  $C$ .**

**Графічне зображення залежності між різними величинами, що характеризують стан системи, називають діаграмою стану.**

На рис. 28 зображено діаграму стану води, де будь-якій точці відповідають певні значення температури та тиску. Точка  $O$  – потрійна точка, у якій в рівновазі перебувають три фази: лід, рідина та пара. Для неї  $\Phi = 3$ ,  $K = 1$ ,  $C = 0$ . У потрійній точці перетинаються усі три криві: плавлення, кипіння та сублімації. Рівновага в ній можлива за температури 273,16 К і тиску 0,006 атм.

Крива рівноваги рідина – пара закінчується в **критичній точці**, у якій зникає відмінність між рідиною та її парою. Крива рівноваги лід – рідина, прямуючи догори, зміщується вліво – лід плавиться. Цим вода відрізняється від більшості інших речовин, які при підвищенні тиску тверднуть.

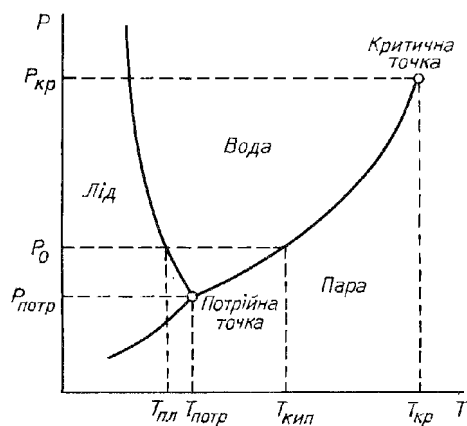


Рис. 3.5. Діаграма стану води

Рис. 28. Діаграма стану води

## 2. Колігативні властивості розчинів. Тиск пари розчинів. І-й закон Рауля.

При розчиненні в леткому розчиннику (наприклад, воді) нелеткої речовини тиск насиченої пари над розчинником знижується, оскільки зниження концентрації розчинника зумовлює порушення рівноваги системи рідина – пара. Згідно з принципом Ле Шательє відбувається процес конденсації, що спричинює зниження тиску пари розчинника над розчином.

Залежність зниження тиску пари розчинів від концентрації виражається І-м законом Рауля (1887):

*відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює молярній частці розчиненої речовини:*

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = x_B$$

де  $p_A^0$  і  $p_A$  – тиск пари чистого розчинника (компонента А в бінарному розчині) і тиск пари цього розчинника над розчином;  $x_B = \nu_B / (\nu_B + \nu_A)$  – молярна частка розчиненої речовини (компонента В);  $\nu_B$  і  $\nu_A$  – кількості речовин розчинника та розчиненої речовини.

Оскільки тиск пари над розчином менший, ніж над чистим розчинником, крива кипіння для розчину розташована нижче, ніж для води (рис. 29).

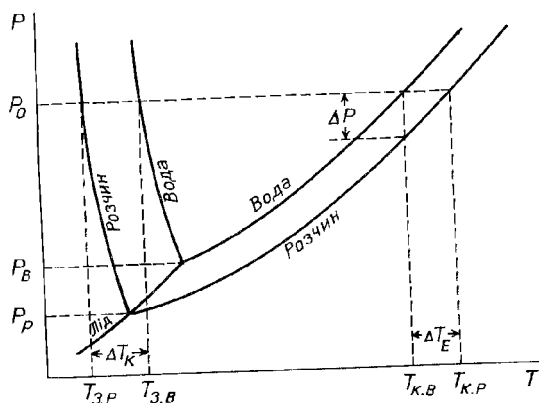


Рис. 3.6. Діаграма стану розчину

Рис. 29. Діаграма стану розчину

Здійснимо перетворення:

$$p_A^0 - p_A = p_A^0 \cdot x_B,$$

$$p_A = p_A^0 - p_A^0 \cdot x_B = p_A^0 (1 - x_B),$$

$$(1 - x_B) = x_A$$

Тоді 
$$p_A = p_A^0 \cdot x_A$$

$$p_B = p_B^0 \cdot x_B$$

Таким чином, за даної температури тиск пари леткого компонента над розчином пропорційний його молярній частці у розчині.

Розглянемо залежність парціальних тисків  $p_A$  і  $p_B$  компонентів А і В від складу (рис.29).

Абсциса АВ зображує склад бінарного розчину в молярних частках. На ординатах відкладені тиски пари чистих розчинників  $p_A^0$  і  $p_B^0$ . Верхня пряма зображує тиск пари розчину залежно від його складу:

$$p = p_A + p_B = p_A^0 + (p_B^0 - p_A^0) \cdot x_B.$$

Закон Рауля виведено для розчинів нелетких речовин у летких розчинниках.

Якщо парціальним тиском розчиненої речовини не можна знехтувати, то закон Рауля залишається справедливим для розчинника. Для розчиненої речовини справедливий **закон Генрі**, згідно з яким **розчинність легкої речовини пропорційна її парціальному тиску**:  $p_A = k \cdot x_A$

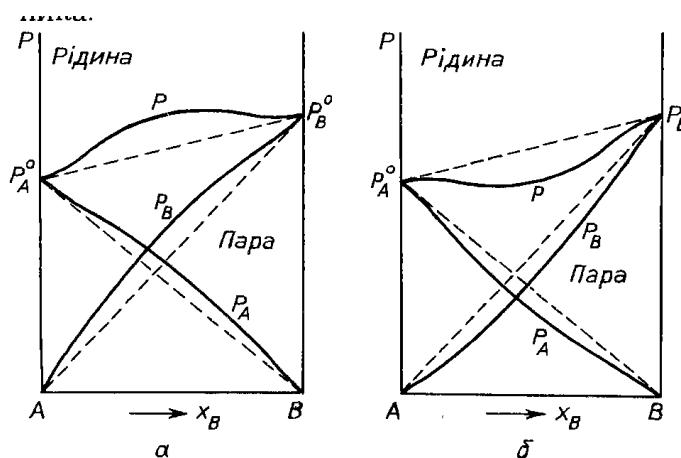


Рис. 3.8. Залежність тисків пари розчину від складу: а — з позитивним відхиленням; б — з негативним відхиленням від ідеальності

Рис. 29. Залежність парціальних тисків компонентів А і В від складу

Константа  $k$  не має фізичного змісту тиску пари речовини при  $x = 1$ , оскільки закон Генрі справедливий для дуже розведених розчинів і його екстраполяція до  $x = 1$  неможлива.

Таким чином, у дуже розведеному розчині парціальний тиск розчинника визначається законом Рауля, а парціальний тиск розчиненої речовини – законом Генрі.

Властивості реальних розчинів відхиляються від ідеальних. Криві залежності тисків пари від складу розчину відображають поведінку реальних розчинів з позитивним ( $F_{A-A}$  і  $F_{B-B} > F_{A-B}$ ) і негативним ( $F_{A-A}$  і  $F_{B-B} < F_{A-B}$ ) відхиленням від ідеальності (рис. 29).

### **3. Температури замерзання та кипіння розчинів. II-й закон Рауля (висновок з I-го)**

Зниження тиску пари над розчином впливає на температуру замерзання та кипіння розчинів. Зменшення тиску пари розчину спричинює підвищення температури кипіння та зниження температури замерзання розчину порівняно з відповідними температурами для чистого розчинника (рис.). Згідно з II-м законом Рауля (висновок з I-го):

**підвищення температури кипіння та зниження температури замерзання розчину відносно чистого розчинника пропорційні молярній концентрації розчиненої речовини:**

$$\Delta T_k = E \cdot C_m \text{ і } \Delta T_z = K \cdot C_m$$

де  $E$  і  $K$  – ебуліоскопічна та криоскопічні константи, які залежать лише від властивостей розчинника – його температури кипіння (замерзання), молярної маси і теплоти випаровування (плавлення)  $\Delta H_{\text{вип(пл)}}$ , але не залежать від властивостей розчиненої речовини.

$$E = \frac{R \cdot T_k^2 \cdot M}{1000 \Delta H_{\text{вип}}} = \frac{8,314 (\text{Дж/К} \cdot \text{моль}) \cdot (373)^2 (\text{K}^2) \cdot 18 (\text{г/моль})}{1000 \cdot 40665 \text{ Дж/моль}} = 0,512 \text{ К} \cdot \text{г/моль}$$

Ебуліо– та криоскопічні сталі вказують на підвищення температури кипіння та зниження температури замерзання розчину з концентрацією  $C_m = 1$  моль/кг. Оскільки для таких концентрованих розчинів рівняння не придатні, то сталі  $E$  і  $K$  є екстраполяційними, тобто їх визначають експериментально для розведених розчинів із перерахунком на один моль розчиненої речовини.

На зміні температур кипіння та замерзання розчинів базуються ебуліоскопічний та криоскопічний методи визначення молекулярних мас речовин:

$$M = \frac{E \cdot m_1 \cdot 1000}{m_2 \cdot \Delta T_k} \quad \text{і} \quad M = \frac{K \cdot m_1 \cdot 1000}{m_2 \cdot \Delta T_z}$$

Кріоскопію та ебуліоскопію використовують також для встановлення складу сполук, визначення ступеня дисоціації електролітів тощо. Здатність розчинів замерзати при нижчих температурах використовують для приготування охолоджуючих сумішей, антифризів та антиобліднювачів.

#### 4. *Явище осмосу. Закон осмотичного тиску*

Коли в розчинах виникають нерівності концентрацій, то відбувається *дифузія* – процес спонтанного вирівнювання концентрації речовин внаслідок теплового (броунівського) руху частинок. Якщо розчин і розчинник розділити напівпроникною перетинкою (мембраною, діафрагмою), то настає одностороння дифузія частинок розчинника через перетинку.

*Явище селективної дифузії певного виду частинок крізь напівпроникну перетинку називають осмосом, а тиск, що є причиною осмосу, – осмотичним.*

*Осмотичний тиск розчину – це такий тиск, який створила б розчинена речовина, якби вона при тій же температурі перебувала у газуватому стані та займала об'єм розчину.*

*Закон осмотичного тиску (Пфеффер, Вант–Гофф, 1887):*

*осмотичний тиск розчину пропорційний його молярній концентрації та температурі*

$$\pi = C_M \cdot R \cdot T \text{ (кПа),}$$

де  $\pi$  – осмотичний тиск розчину,  $C_M$  – молярна концентрація. Це рівняння за формою нагадує рівняння Менделєєва–Клапейрона, хоча механізми газового та осмотичного тисків зовсім різні, оскільки явище осмосу пов'язане не лише з розчищеною речовиною, а й з розчинником та мембраною.

За рівнянням осмотичного тиску розчину можна визначити молекулярну масу розчиненої речовини.

$$\pi \cdot V = (m/M)RT \text{ або } M = \frac{m \cdot R \cdot T}{\pi \cdot V}$$

Осмотичним тиском зручно користуватись для визначення великих молекулярних мас.

Осмос відіграє важливу роль у життєдіяльності рослин і тварин, оскільки оболонки клітин – це ті ж напівпроникні перетинки, а клітини наповнені водними розчинами різних речовин. Усі процеси обміну речовин у клітинах пов'язані з явищем осмосу. Розчини з однаковим осмотичним тиском називають *ізотонічними*. Розчини з тиском більшим, ніж внутрішньоклітинний, називають *гіпертонічними*, з меншим – *гіпотонічними*. У техніці осмос використовують для очищення стічних вод, опріснення морської води тощо.

## ТЕМА 16

### ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

*Електролітами* називають речовини, розчини або розплави яких проводять електричний струм. Молекули або кристали електролітів, розчиняючись у розчиннику, дисоціюють (розпадаються) на позитивно заряджені катіони та негативно заряджені аніони.

## 1. Ізотонічний коефіцієнт

Колігативні властивості розчинів електролітів не підлягають законам Рауля та Вант–Гоффа, оскільки при дисоціації концентрація частинок зростає. Для оцінки міри відхилення від ідеальних розчинів Вант–Гофф запропонував ввести *поправковий множник або ізотонічний коефіцієнт – відношення відповідних експериментальних значень величин зниження тиску пари, зміни температур кипіння та замерзання, осмотичного тиску до теоретично обчислених:*

$$i = \frac{\Delta p_{\text{експ}}}{\Delta p_{\text{теор}}} = \frac{\Delta T_{\text{експ}}}{\Delta T_{\text{теор}}} = \frac{\pi_{\text{експ}}}{\pi_{\text{теор}}}$$

**Фізичний зміст поняття ізотонічного коефіцієнта: відношення числа всіх частинок у розчині до числа вихідних частинок.**

Для розчинів електролітів  $i > 1$ . Він залежить від природи та концентрації електроліту. Із зменшенням концентрації він збільшується і може набувати значень 2, 3 і т.д.

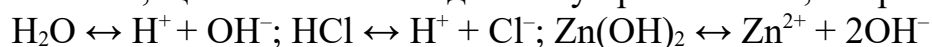
## 2. Теорія електролітичної дисоціації

Властивості електролітів узагальнені основоположником теорії електролітичної дисоціації С. Арреніусом (1887) і розвинуті в працях Кістяківського та Каблукова на основі хімічної теорії розчинів.

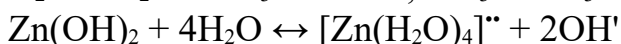
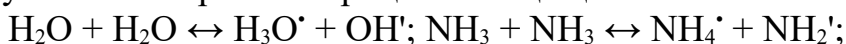
**Положення теорії електролітичної дисоціації:**

- розчинення електроліту супроводжується розпадом його молекул на йони;
- електролітична дисоціація є оборотним процесом;
- електропровідність розчинів пропорційна загальній концентрації йонів у розчині.

Арреніус вважав, що молекули електролітів розпадаються на йони не під дією електричного струму, а в процесі розчинення, хоч його теорія не враховувала всієї складності явищ у розчинах. Зокрема, йони вважались вільними частинками, що не залежали від молекул розчинника, наприклад:



Згідно сучасної теорії, розпад полярних молекул (дисоціація) або йонних кристалів (іонізація) розчиненої речовини на йони відбувається під впливом полярних молекул розчинника, внаслідок чого утворюються хімічні сполуки – сольвати (гідрати). Процес сольватації (гідратації) – екзотермічний – і відбувається спонтанно із зменшенням ентальпії. Одночасно з дисоціацією відбувається зворотний процес – асоціація:



Щоб відрізнити гідратовані йони від вільних, додатні заряди прийнято позначати крапками, а негативні – штрихами.

Великі за розмірами гідратні (сольватні) оболонки йонів заважають останнім при їх зіткненні у розведених розчинах знову утворювати молекули (кристали) вихідних речовин. Взаємодія між протилежно зарядженими

йонами у розчині послаблюється також під впливом розчинника. Мірою такого впливу є **діелектрична проникність** розчинника. Згідно з правилом Нернста (1894): чим більше значення діелектричної проникності середовища, тим краще дисоціює електроліт:

$$F = \frac{Z_k \cdot Z_a \cdot e^2 \cdot N_A}{\varepsilon \cdot r}$$

$F$  – сила взаємодії між іонами;  $Z_k, Z_a$  – заряд катіона та аніона;  $e$  – заряд електрона;  $N_A$  – число Авогадро;  $\varepsilon$  – діелектрична проникність середовища;  $r$  – відстань між центрами іонів.

$\varepsilon$  для  $H_2O = 81$ , тому у воді електроліти дисоціюють краще, ніж у розчинниках з малим значенням  $\varepsilon$  ( $\varepsilon$  для бензолу = 2,3).

### 3. Ступінь дисоціації

Кількісною характеристикою повноти перебігу електролітичної дисоціації є **ступінь дисоціації  $\alpha$**  – відношення числа частинок електроліту, що розпались на йони, до загального числа частинок у розчині:  $\alpha = C_{дис}/C_{заг}$ ;  $0 \leq \alpha \leq 1$ .

Ступінь дисоціації залежить від природи розчиненої речовини та розчинника, від температури та концентрації електроліту.

Залежно від значення  $\alpha$  електроліти поділяють на:

- **сильні** ( $\alpha > 0,3$  при  $CE = 0,1$  моль/л): майже всі солі, гідроксиди лужних та лужноземельних металів, деякі кислоти, наприклад,  $HCl, HBr, HI, H_2SO_4, HNO_3, H_2SeO_4, HMnO_4$ ;
- **слабкі** ( $\alpha < 0,03$ ): більшість основ та амфотерних гідроксидів, деякі кислоти ( $H_2S, HCN, HNO_2, H_2CO_3, H_3BO_3, H_2SiO_3$ ).

Поділ є умовним, оскільки сила електроліту значно залежить від природи розчинника, його діелектричної проникності. Наприклад, водний розчин  $HCl$  – сильний електроліт, а розчин  $HCl$  у  $C_6H_6$  не проводить електричний струм.

Ступінь дисоціації визначають експериментально за значенням ізотонічного коефіцієнта або вимірюванням електропровідності розчинів різних концентрацій.

Позначивши через  $C$  загальну концентрацію електроліту в моль/л;  $\alpha$  – ступінь дисоціації;  $n$  – число йонів, на яке дисоціює частинка електроліту;  $C\alpha$  – число частинок, які розпались на йони;  $(C-C\alpha)$  – число недисоційованих частинок;  $Cn\alpha$  – число йонів, що утворились; дістанемо:

$$i = \frac{(C - C\alpha) + Cn\alpha}{C} = \frac{C(1 - \alpha) + Cn\alpha}{C} = (1 - \alpha) + n\alpha = 1 + \alpha(n - 1)$$

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}$$



За методом Арреніуса  $\alpha$  дорівнює відношенню еквівалентної електропровідності розчину до еквівалентної електропровідності нескінченно розведеного розчину:  $\alpha = \lambda/\lambda_{\infty}$ .

**Під еквівалентною електропровідністю розуміють електропровідність еквівалента електроліту в об'ємі  $V = 1 \text{ см}^3$  при відстані між електродами в 1 см.**

Електропровідність  $1 \text{ см}^3$  – питома електропровідність  $\kappa$  (капа,  $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ ), то  $\lambda = \kappa \cdot V$  ( $\text{См} \cdot \text{см}^2$ ), де  $V$  – об'єм або розведення розчину, у якому міститься 1 еквівалент електроліту. Перейшовши на нормальність розчину, одержимо

$$\lambda = \frac{1000 \kappa}{C_E} \quad (\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}, \text{ бо } V = 1/C_E; 1 \text{ л} = 1000 \text{ см}^3).$$

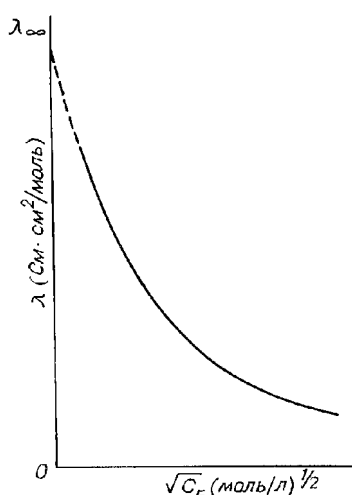


Рис. 3.10. Залежність еквівалентної електропровідності від концентрації

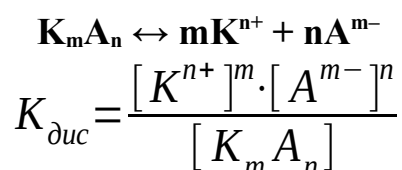
Значення  $\lambda_{\infty}$  дістають екстраполяцією кривої залежності  $\lambda$  від концентрації на нульове значення останньої.

Як питома, так і еквівалентна електропровідності, знижуються з підвищенням концентрації електроліту (рис. 30).

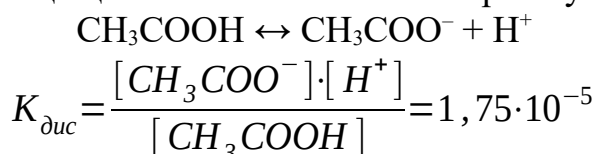
Рис. 30. Залежність еквівалентної електропровідності від концентрації

#### 4. Рівновага в розчинах слабких електролітів. Константа дисоціації.

Оскільки електролітична дисоціація слабких електролітів є оборотним процесом, то вона підлягає закону діючих мас. Наприклад, для процесу:



Для процесу дисоціації такого слабого електроліту як ацетатна кислота:



Чим більша величина константи дисоціації, тим сильнішим є електроліт.

Константа дисоціації, як і ступінь дисоціації, є кількісною мірою дисоціації електроліту. Проте, на відміну від  $\alpha$ ,  $K_{\text{дис}}$  на залежить від концентрації електроліту в розчині, а залежить лише від природи електроліту

і розчинника та температури. Тому вона дає більш об'єктивну характеристику електроліту, ніж ступінь дисоціації.

Електроліти, які складаються більш ніж з 2-х іонів, здатні дисоціювати ступінчасто. Кожному ступеню відповідає своє значення  $K_{\text{дис}}$ . Наприклад,

$$\text{H}_3\text{PO}_4 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$$

$$K_{\partial 1} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$$

$$K_{\partial 2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{HPO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$$

$$K_{\partial 3} = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 4 \cdot 10^{-13}$$

Сумарний процес дисоціації:

$$\text{H}_3\text{PO}_4 \leftrightarrow 3\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$$

$$K_{\partial} = \frac{[\text{H}^+]^3[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 1,98 \cdot 10^{-22}$$

Константа дисоціації дорівнює добутку констант усіх ступенів:

$$K_{\partial} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$$

При ступінчастій дисоціації справедлива нерівність:  $K_1 > K_2 > K_3 \dots$

$$-\lg K_{\text{дис}} = \text{p}K.$$

### 5. Закон розбавлення Оствальда

Між константою та ступенем дисоціації існує зв'язок, відомий як **закон розбавлення Оствальда**.

Якщо  $C$  – концентрація бінарного електроліту;  $\alpha$  – ступінь дисоціації;  $\alpha C$  – концентрація іонів;  $(C - \alpha C)$  – концентрація непродисоційованих молекул, то

$$K = \frac{(\alpha C)^2}{(C - \alpha C)} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

$$K \approx \alpha^2 C, \text{ якщо } \alpha \ll 1$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

Останнє рівняння показує, що і випадку розведення розчину слабого електроліту ступінь його дисоціації зростає.

### 6. Властивості розчинів сильних електролітів

Для розчинів сильних електролітів, навіть, дуже розбавлених, рівняння для  $K_{\text{дис}}$  застосовувати не можна.

Особливості розчинів сильних електролітів зумовлені тим, що іони в розчині взаємодіють між собою завдяки наявності значних електростатичних сил, що діють між ними. Ця взаємодія посилюється із збільшенням концентрації. У цьому разі кожен іон утворює навколо себе оболонку з іонів протилежного заряду – *іонну атмосферу*. Взаємодія іонів з їхніми іонними атмосферами впливає на властивості електроліту таким чином, що вони проявляються дещо слабше (гальмуються) і свідчать про зменшення ефективної концентрації сильного електроліту.

*Явище гальмування центрального іона його іонною атмосферою називається релаксацією.*

Результатом цього є відхилення від закону діючих мас і зміна константи дисоціації при зміні концентрації розчиненої речовини, а також зменшення електропровідності розчину.

*Визначений на досліді ступінь дисоціації сильних електролітів називають уявним ( $\alpha < 1$ ).*

Другим фактором, що впливає на зменшення електропровідності розчинів є утворення *іонних асоціатів*. За своєю природою та механізмом утворення нейтральні асоціати (іонні пари) на тотожні недисоційованим молекулам, оскільки в них зберігається розділення зарядів:  $K^+ + A^- \leftrightarrow [K^+A^-]$ .

Уявлення про утворення іонних пар у розчинах сильних електролітів було запропоновано Семенченком та Б'єррумом (1926). Взаємодія іонів відбувається тоді, коли відстань між ними менша від параметру Б'єррума, який визначається за співвідношенням:

$$q = \frac{|Z_k \cdot Z_a| e^2}{2 \varepsilon \cdot kT}$$

Якщо відстань між іонами менша ніж  $q$ , то частинку можна вважати недисоційованою молекулою.

Для характеристики властивостей розчинів сильних електролітів користуються поняттям не концентрації іонів, а їхньою активністю.

*Активність іонів  $a$  – уявна концентрація іонів, при підстановці якої замість концентрації у рівняння закону діючих мас останнє стає справедливим за будь-яких концентрацій електроліту.*

Активність пропорційна концентрації:  $a = \gamma \cdot c$  і має розмірність концентрації.

*$\gamma$  – коефіцієнт активності, який характеризує ступінь відхилення властивостей реальних розчинів від ідеальних.*

Його визначають за рівнянням Дебая – Хюккеля:

$$\lg \gamma = -0,5z^2 \sqrt{I}, \text{ де } I - \text{іонна сила розчину.}$$

*Іонна сила розчину – міра електростатичної взаємодії іонів.* Вона розраховується за формулою:

$$I (\mu) = 0,5(C_1Z_1^2 + C_2Z_2^2 + \dots + C_nZ_n^2) = 0,5 \sum C_i Z_i^2$$

Коефіцієнт активності електроліту зростає з розведенням розчину. Для дуже розведених розчинів значення активності та концентрації досить

близькі. Він залежить від природи електроліту, температури та іонної сили розчину.

### 7. Кислотно – основна взаємодія

Характер електролітичної дисоціації гідроксидів загальної формули ROH залежить від порівняльної міцності та полярності зв'язків R–O та O–H і може відбуватись за двома типами:



**Полярність зв'язку визначається різницею електронегативностей компонентів, розмірами та ефективним зарядом атомів (іонів).**

Якщо  $\Delta\chi(\text{R–O}) > \Delta\chi(\text{O–H})$ , то дисоціація відбувається за I–м механізмом. Коли  $\Delta\chi(\text{R–O}) < \Delta\chi(\text{O–H})$ , то дисоціація проходить за 2–м механізмом.

У періодах електронегативність елементів зростає зліва направо, а, отже, зменшується полярність зв'язків R–O, що призводить до послаблення основної та посилення кислотної функції.

Окрім того, у періодах, наприклад у III-му періоді, від Na до Cl із збільшенням ступеня окиснення іонів R і зменшенням їхніх розмірів зростають об'ємна густина заряду та поляризуючі властивості іонів, внаслідок чого зміцнюється також зв'язок R–O.

У межах груп зверху вниз ступінь окиснення атомів не змінюється, а розмір зростає. Внаслідок цього зв'язок R–O стає більш полярним, а O–H – менш. Тому в межах груп спостерігається посилення основної функції гідроксидів.

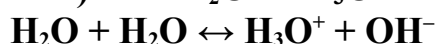
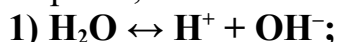
Для одного і того ж елемента, який утворює декілька сполук, останні матимуть різні властивості із збільшенням ступеня окиснення елемента. Це пояснюється збільшенням заряду та зменшенням розміру атома елемента. Наприклад,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  і  $\text{Mn}(\text{OH})_3$  – основи,  $\text{Mn}(\text{OH})_4$  – амфотерний гідроксид,  $\text{HMnO}_4$  – кислота.

## ТЕМА 17 ВОДНЕВИЙ ПОКАЗНИК. ЙОННІ РІВНОВАГИ. ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ

### 1. Йонний добуток води. Водневий показник

Висока полярність зв'язку O–H та сильна міжмолекулярна взаємодія спричиняють електролітичну дисоціацію води.

Вода – дуже слабкий електроліт, який частково дисоціює:



$\text{H}_3\text{O}^+$  – іон оксонію, гідратований молекулами води – гідроксоній.

Застосувавши закон діючих мас, маємо:

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Концентрація недисоційованих молекул  $\text{H}_2\text{O} = 55,56$  моль/л ( $v = 1000\text{г}(1\text{л})/18$ ). Тоді

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_d \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ ((моль/л)}^2)$$

Отже, *добуток концентрацій іонів  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$  за сталої температури є сталою величиною і називається іонним добутком води  $K_{\text{H}_2\text{O}}$ .*

Він залежить лише від температури.

Співвідношення між концентраціями іонів  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$  є справедливим не лише для води, але й для будь-яких водних розчинів.

Для нейтральних розчинів  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$  (моль/л)

Це дає змогу обчислити  $[\text{H}^+]$  чи  $[\text{OH}^-]$ , якщо одна з цих величин відома.

Характеризуючи концентрацію іонів  $\text{H}^+$ , зручно користуватись *водневим показником*:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

Іноді користуються  $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$ .

Прологарифмувавши вираз

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$\lg[\text{H}^+] + \lg[\text{OH}^-] = \lg 10^{-14}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH}.$$

Для нейтрального розчину  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ ,  $\text{pH} = \text{pOH} = 7$ .

Для кислого:  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ ,  $\text{pH} < 7$ .

Для лужного:  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ ,  $\text{pH} > 7$ .

Значення pH розчинів точно можна визначити лише електрохімічним шляхом. Для швидкого і наближеного визначення pH розчинів користуються *індикаторами* – складними органічними речовинами, які за хімічним характером є слабкими кислотами чи основами.

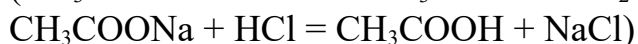
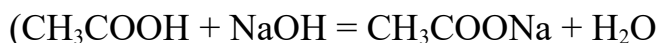
Щоб процес відбувався при сталому значенні pH, у розчин вводять так звані *буферні суміші*, які здатні зв'язувати йони  $\text{H}^+$  або  $\text{OH}^-$  і підтримувати значення pH незмінним.

## 2. Буферні розчини

*Буферні розчини – це суміші концентрованих розчинів слабкої кислоти чи основи та її солі, утвореної сильною основою (кислотою).*

Наприклад, ацетатний буфер:  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ ; аміачний –  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ; фосфатний –  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

При введенні до буферної суміші розчину сильної кислоти чи основи змінюється концентрація слабкої кислоти чи основи, проте pH розчину практично не змінюється.



Розведення розчину не впливає на його pH, оскільки pH залежить лише від співвідношення концентрацій солі та кислоти і не залежить від ступеня розведення:

$$pH = pK_{\text{кисл}} + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{кисл}}}$$

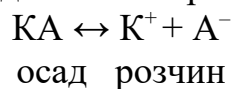
Для лужного буферного розчину

$$pH = 14 - pK_{\text{осн}} - \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{осн}}}$$

Найважливішою характеристикою буферних розчинів є їх **буферна ємність** – кількість кислоти чи луку, яку треба додати до 1 л буферного розчину, щоб змінити його pH на одиницю. Максимальну ємність мають розчини з однаковими концентраціями кислоти (основи) та солі.

### 3. Добуток розчинності

Для малорозчинної сполуки, яка перебуває у рівновазі зі своїм насиченим розчином, рівняння динамічної рівноваги має вигляд:



Згідно із законом діючих мас:

$$K_p = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]}$$

[KA] – концентрація речовини в осаді, яка не залежить від кількості твердої фази. Оскільки [KA] = const, то  $K_p \cdot [KA] = \text{const} = \text{ДР}$

$$\text{ДР} = [K^+][A^-].$$

Отже, у насиченому при певній температурі розчині добуток концентрацій іонів малорозчинного електроліту є сталою величиною і називається **добутком розчинності**. (приклад  $\text{ДР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 4 \cdot 10^{-12}$ ).

Значення ДР погано розчинних у воді речовин можна обчислити за їх розчинністю. Наприклад, обчислити ДР (AgI), якщо розчинність становить  $2,14 \cdot 10^{-5}$  г/л.

Умови виділення та розчинення осаду:

- якщо  $[K^+][A^-] < \text{ДР}$ , розчин ненасичений – осад розчиняється;
- якщо  $[K^+][A^-] = \text{ДР}$ , розчин насичений – система у стані рівноваги;
- якщо  $[K^+][A^-] > \text{ДР}$ , розчин пересичений – випадає осад.

*Вплив однойменних та різнойменних іонів на рівновагу осад – розчин.*

Введення в розчин однойменних іонів зміщує рівновагу осад – розчин в бік утворення осаду, введення ж різнойменних іонів призводить до розчинення осаду (сольовий ефект).

### 4. Реакції обміну між електролітами

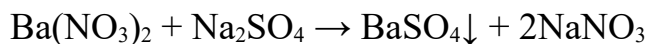
Усі реакції невалентних перетворень між електролітами у розчині зводяться до реакцій обміну між іонами.

Згідно правила Бертолле (1803) іонно–обмінні реакції відбуваються у напрямі зв'язування іонів з утворенням слабких електролітів, важкорозчинних чи летких сполук, комплексних іонів.

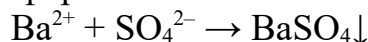
Прикладом суміші, коли реакція іонного обміну не відбувається, може бути NaCl і KNO<sub>3</sub>:



Якщо до розчину Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> додати розчин Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, то випаде білий осад BaSO<sub>4</sub>:



У йонно–молекулярній формі:

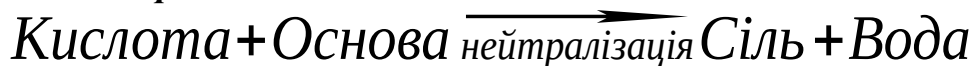


Як видно, фактично реакція відбувається між іонами Ba<sup>2+</sup> і SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Різновидом іонно–обмінних реакцій є **реакції нейтралізації** – взаємодія іонів H<sup>+</sup> з OH<sup>-</sup> з утворенням води. Одночасно вони є реакціями солеутворення. Реакції нейтралізації пов'язані із взаємодією сполук, що мають кислотну функцію (кислоти, амфотерні гідроксиди, кислі солі) із сполуками основної природи. Взаємна нейтралізація кислот і основ, що відрізняються за силою, до кінця не відбувається. У цих випадках реакції є оборотними.

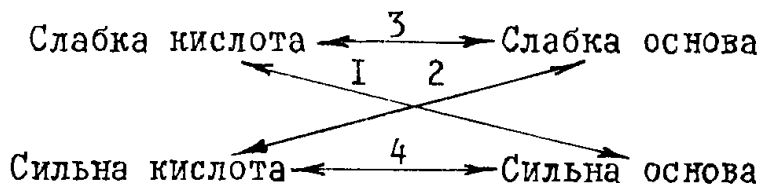
## 5. Гідроліз солей

Зворотні реакції – взаємодія солі з водою з утворенням кислот та основ – називаються **гідролізом**.

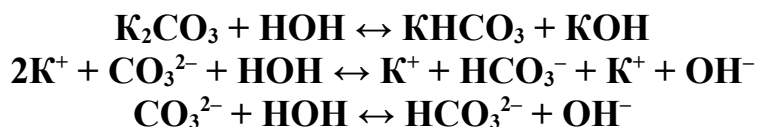


Гідролізом солей називають обмінну взаємодію іонів солі з іонами води, внаслідок якої утворюється слабкий електроліт.

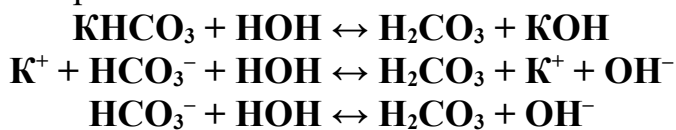
залежно від катіонів та аніонів, що входять до складу солей, їх можна розділити на 4 типи, які відрізняються характером основ та кислот, що їх утворюють:



1. **Солі слабких кислот і сильних основ гідролізують за аніоном з утворенням слабких кислот чи кислих солей.** Реакція середовища – лужна, рН >7. Наприклад,

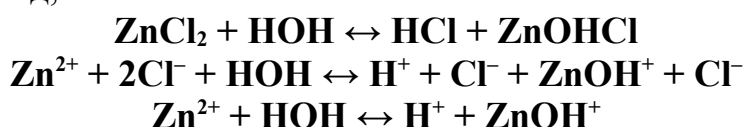


Друга стадія гідролізу відбувається значно меншою мірою, оскільки другий іон  $\text{H}^+$  утримується кислотним залишком сильніше, а утворені іони  $\text{OH}^-$  сприяють зміщенню рівноваги вліво:

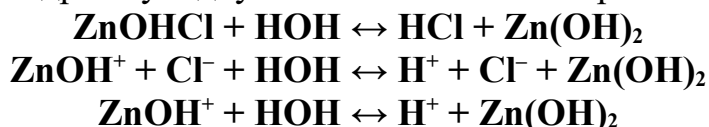


Рівновагу можна змістити: вправо – додаванням кислоти – гідроліз посилюється за рахунок зв'язування іонів  $\text{OH}^-$  у молекули води; вліво – додаванням лугу.

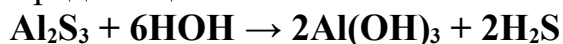
2. *Солі слабких основ і сильних кислот гідролізують за катіоном з утворенням слабких основ чи основних солей.* Реакція середовища – кисла,  $\text{pH} < 7$ . Наприклад,



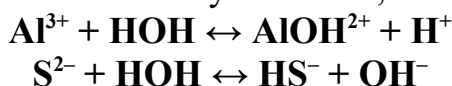
Друга стадія гідролізу відбувається незначною мірою:



3. *Солі слабких основ і слабких кислот піддаються двосторонньому гідролізу: з водою реагують катіони і аніони солі. При цьому утворюються малорозчинні слабкі основи і малодисоційовані слабкі кислоти.* Залежно від співвідношення  $K_{\text{дис}}$  утворених електролітів, розчини солей цього типу можуть мати слабокислу, слаболужну або близьку до нейтральної реакцію середовища:

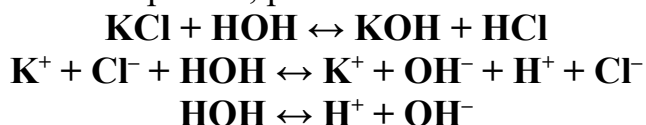


Внаслідок гідролізу іон  $\text{Al}^{3+}$  зв'язує іон  $\text{OH}^-$ , а  $\text{S}^{2-}$  –  $\text{H}^+$ :

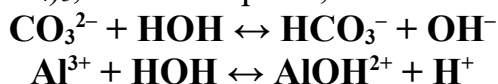


У результаті в розчині не накопичуються ні іони  $\text{OH}^-$ , ні  $\text{H}^+$ , і гідроліз іде до кінця, тобто не зупиняється на перших стадіях.

4. *Солі сильних основ і сильних кислот не гідролізують, оскільки їх катіони та аніони не зв'язують іони води з утворенням слабких електролітів.* Розчини нейтральні,  $\text{pH} = 7$ :

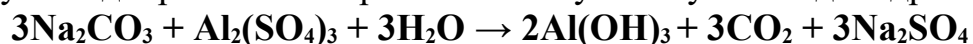


Розчини двох солей можуть взаємно підсилювати гідроліз. Наприклад, у розчинах  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , взятих окремо, встановлюється рівновага:

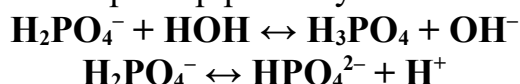




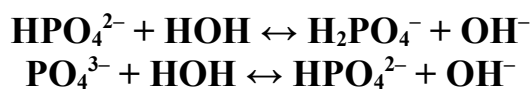
Гідроліз обох солей закінчується на першій стадії. Якщо ж змішати розчини обох солей, то іони  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$  вилучаються з реакції у вигляді води, що зміщує обидві рівноваги вправо і активізує наступні стадії гідролізу:



Не завжди гідроліз кислих солей зумовлює утворення кислого середовища. Наприклад, дигідрогенфосфати ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) утворюють при гідролізі кисле середовище. Це пояснюється тим, що одночасно з гідролізом іону  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  відбувається його дисоціація, причому переважає процес дисоціації, який і визначає характер розчину:



Гідрогенфосфати ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) утворюють слабколужне середовище, а фосфати – сильнолужне:



#### 6. Константа та ступінь гідролізу

Кількісно гідроліз оцінюють за ступенем і константою гідролізу.

**Константа гідролізу солі, утвореною слабкою кислотою (основою) і сильною основою (кислотою), дорівнює частці від ділення  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  на  $K_{\text{дис}}$  слабого електроліту:**

$$K_2 = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл(осн)}}$$

Для солі, утвореної слабкою і кислотою, і основою:

$$K_2 = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл}} \cdot K_{\text{осн}}}$$

Чим менше значення  $K_2$ , тим гірше гідролізує сіль.

**Ступінь гідролізу  $h$  – відношення концентрації прогідролізованої солі до її загальної концентрації.**

Між константою та ступенем гідролізу існує зв'язок – рівняння, аналог закону розбавлення Оствальда:

$$K_2 = \frac{ch^2}{1-h}$$

Якщо  $h \ll 1$ , то  $K_2 \approx ch^2$

$$h = \sqrt{\frac{K_2}{C}} = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C \cdot K_{\text{кисл(осн)}}}}$$

Для солей, утворених слабкою кислотою (чи основою) та сильною основою (кислотою) ступінь гідролізу визначається природою солі, її концентрацією і температурою. Він тим більший, чим менша концентрація

солі і Кдис, і зростає при підвищенні температури, бо при цьому зростає КН2О.

Для солей слабких кислот і основ не залежить від концентрації.

$$h = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{\text{кисл}} \cdot K_{\text{осн}}}}$$

. У цьому випадку він

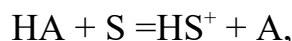
### 7. Теорії кислот та основ

Більшість електролітів виявляють властивості кислот чи основ. Існує декілька теорій, які дають пояснення цих понять.

Згідно *теорії Лавуазьє* (1778), кислотні властивості пояснювали наявністю Оксигену, за *теорією Деві* (1814) наявністю Гідрогену, здатного заміщуватись металом.

Згідно *електролітчної теорії Арреніуса* (1887), *кислота* це електроліт, водний розчин якого містить йони Гідрогену. *Основа* електроліт, який у водному розчині дисоціює з утворенням гідроксидіонів. Теорія стосується лише водних розчинів, проте кислоти і основи можуть реагувати між собою і без дисоціації, а реакції нейтралізації відбуватись без участі йонів Н<sup>+</sup> і ОН<sup>-</sup>.

Якщо теорію поширити на неводні розчини, та врахувати взаємодію розчиненої речовини (НА) з розчинником (S)

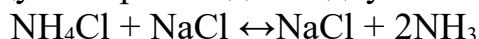


то кислота це електроліт, яктй у даному розчиннику відщеплює катіон продукт приєднання йону Гідрогену до розчинника

Згідно *теорії сольвосистем* (Франклін, Кеді, 1905), кислота це речовина, яка в розчині дає такі ж позитивні йони, які утворюються при автоіонізації розчинника (*ліоній-йон*, Н<sub>3</sub>О<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> тощо). Основа речовина, яка в розчині дає такі ж аніони, які утворюються при автоіонізації розчинника (*ліат-йони*, ОН<sup>-</sup>, NH<sub>2</sub><sup>-</sup> тощо). Наприклад, для розчинів у рідкому амоніаку, який дисоціює згідно рівняння

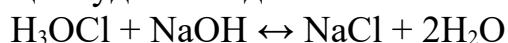


взаємодія амоній хлориду з натрій амідом відбувається за рівнянням



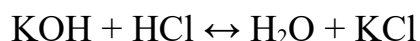
Кислота    Основа    Сіль    Розчинник

У водному розчині реакція буде виглядати



Кислота    Основа    Сіль    Розчинник

Якщо розчинником вважати, наприклад, розплав КСl, то ліоній-йоном буде К<sup>+</sup>, а кислотою сполука, яка його відщеплює, наприклад, КОН. Основою ж для розчинника КСl може бути будь яка сполука, яка містить ліат-йон, наприклад, НСl. Тоді реакція нейтралізації між кислотою і основою буде мати вигляд:



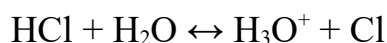
Кислота Основа Сіль Розчинник

Отже, кожному розчиннику відповідає своя система кислот і основ *сольвосистема*. Обмеженням теорії є обв'язкова наявність розчинника.

Згідно *протонної теорії Бренстеда Лоурі* (1923), кислота є донором протону, а основа його акцептором. Якщо речовина підвищує концентрацію Гідроген-йонів понад власну дисоціацію, вона є кислотою, якщо знижує основою. Взаємодія кислоти з основою призводить не до утворення солі, а нової кислоти та основи, кислота та основа є спряженими. Наприклад,

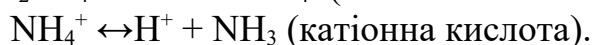
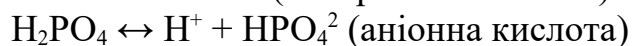


Кислота Основа Кислота Основа

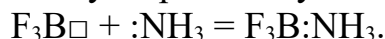


Кислота Основа Кислота Основа

За протонною теорією кислотами чи основами можуть бути не лише нейтральні молекули, але йони. Тому існують нейтральні, аніонні та катіонні кислоти та основи. Наприклад,



Згідно *електронної теорії Льюїса* (1923), кислота акцептор електронної пари, основа донор. Взаємодія між кислотою та основою полягає у виникненні ковалентного зв'язку за донорноакцепторним механізмом, що характерно для утворення адуктів

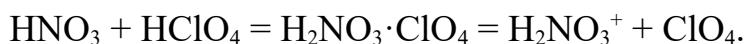


Теорія має ряд недоліків: не враховує роль розчинника, не пояснює амфотерність сполук, силу кислот тощо.

Згідно *хімічної теорії Ганча* (1927), кислоти це сполуки Гідрогену, у яких від здатний заміщуватись металом чи радикалом. Найважливіша ознака кислот здатність утворювати солі. У розчинах кислотні властивості проявляються не самою кислотою, а сольватованими йонами Гідрогену. Наприклад,  $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  розглядається як сіль оксонію  $\text{H}_3\text{OClO}_4$ , подібно до амоній перхлорату  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  продукту приєднання  $\text{NH}_3$  до  $\text{HClO}_4$ . Особливістю теорії є уявлення про амфотерність як загальну властивість хімічних сполук. Наприклад, сильна нітратна кислота, взаємодіючи з слабкою ацетатною з утворенням ацилоній нітрату, виявляє властивості кислоти:



А у парі з сильнішою перхлоратною основи, утворюючи нітроній перхлорат:



Згідно *позитивнегативної теорії Усановича* (1939), кислота це сполука, яка здатна віддавати катіони, сполучатися з аніонами чи електронами, нейтралізувати основи з утворенням солей. Основа сполука, що може віддавати аніони чи електрони, сполучатися з катіонами,

нейтралізувати кислоти з утворенням солей. Згідно цієї теорії практично усі реакції є кислотно-основними.

Згідно *теорії твердих та м'яких кислот і основ Пірсона* (ТМКО, SSAB) до *твердих основ* належать донорні частинки, які мають високу електронегативність, низьку здатність до поляризації і важко окислюються (ОН, F, SO<sup>42-</sup>, NH<sub>3</sub> тощо). Донорні частинки з низькою електронегативністю, високою здатністю до поляризації належать до *м'яких основ* (I, SCN, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). *Тверді кислоти* це акцепторні частинки з низькою здатністю до поляризації (H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, BF<sub>3</sub> тощо). *М'які кислоти* акцепторні частинки з високою здатністю до поляризації (Ag<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, I<sub>2</sub> тощо). Згідно теорії, тверді кислоти реагують з твердими основами, а м'які кислоти з м'якими основами.

## ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 6 ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ

### ТЕМА 18 ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ. ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ

*Електрохімія* – розділ хімії, що вивчає взаємне перетворення хімічної та електричної енергії, тобто, перетворення хімічної енергії в електричну (гальванічний елемент, паливний елемент), перетворення електричної енергії в хімічну (електроліз водних розчинів і розплавів).

#### 1. Рівноважний електродний потенціал

Розглянемо, що відбувається при зануренні металічної пластинки у воду. При зануренні будь-якого металу у воду полярні молекули води, діючи своїми негативними полюсами на позитивні йони металу, переводять їх у розчин. При цьому електрони залишаються на поверхні металу, заряджаючи її негативно (рис. 31). Нагромадження йонів металу у розчині гальмує його подальше розчинення. Даний процес є рівноважним, так як у міру накопичення йонів металу у розчині відбувається зворотний процес – перехід катіонів з розчину на поверхню пластинки. У результаті встановлюється рухлива рівновага:



Гідратовані йони металу, які переходять в розчин (*провідник другого роду*), притягуються зарядженою поверхнею пластинки (*провідник першого роду*) і розміщуються близько від неї. В результаті утворюється два шари з протилежними зарядами, так званий *подвійний електричний шар*.

Шар катіонів, що прилягає до негативно зарядженої пластинки, називають *адсорбційним* (товщина 10<sup>-8</sup> см). Далі від металу, концентрація йонів металу поступово зменшується, утворюється *дифузійний шар* (товщина 10<sup>-7</sup>÷10<sup>-3</sup> см). Ступінь дифузійності зростає з підвищенням температури, зменшенням концентрації розчину та заряду металу.

На межі поділу фаз метал – розчин виникає різниця потенціалів, яка називається *електродним потенціалом  $\phi$* .

З рівняння рівноваги метал – розчин випливає, що перехід катіонів металу в розчин супроводжується втратою електронів атомами металу, тобто є процесом окиснення. Зворотний процес – перетворення гідратованих іонів металу у атоми – процес відновлення. Стан рівноваги залежить як від активності металу, так і від концентрації його іонів у розчині.

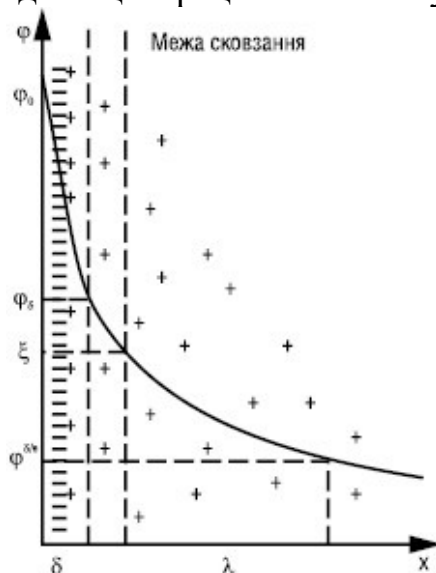


Рис. 31. Будова подвійного електричного шару:  $\delta$  адсорбційний,  $\lambda$  дифузійний.

Якщо середовищем є вода, то якісно для усіх металів картина є однозначна: метал заряджається негативно, а шар рідини – позитивно.

При зануренні металу не у чисту воду, а в розчин своєї солі, рівновага на межі метал – рідина зміститься, утвориться нова різниця потенціалів. Але може реалізуватися два механізми утворення подвійного електричного шару.

На поверхні активних металів (Zn, Fe, Al, Mg, Cd тощо) виникає негативний заряд (відносно водню).

Якщо взяти пластинку малоактивного металу, наприклад, міді (Ag, Hg тощо) і занурити її в розчин своєї солі, тоді буде переважати зворотний процес: йони металу втрачають свою гідратну оболонку і переходять із розчину в кристалічну ґратку металу, заряджаючи пластинку позитивно. Розчин за рахунок надлишку аніонів, які залишаються, заряджається негативно. В результаті виникає подвійний електричний шар з певним значенням електродного потенціалу  $\phi$ .

Благородні метали (Au, Pt, Pd) не створюють різниці потенціалів за рахунок переходу іонів металу у розчин. Вони можуть лише адсорбувати на своїй поверхні іони, атоми чи молекули з розчину.

## 2. Стандартні (нормальні) електродні потенціали. Електрохімічний ряд напруг металів

Потенціал окремо взятого електрода називається абсолютним. Виміряти його надзвичайно важко. На практиці зазвичай знаходять відносні електродні потенціали. Для цього абсолютний потенціал одного з електродів умовно приймають рівним нулю (електрод порівняння).

Як *електрод порівняння* використовують *стандартний (нормальний) водневий електрод*. Він складається з платинової пластинки, покритої тонким шаром дрібнодисперсної губчастої платини (платинової черні), опущеної у розчин сульфатної кислоти з концентрацією 1 моль/л. Платину насичують воднем, який пропускають під тиском 101325 Па та при 298 К. Така пластинка електрохімічно поводить себе так, ніби вона є твердим воднем. На електроді відбувається процес  $2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2$  або  $\text{H}_2 - 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{H}^+$ , залежно від того, чи надходять електрони до електрода, чи відходять від нього.

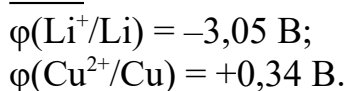
(Електродами порівняння найчастіше служать хлорсрібний і каломельний. Хлорсрібний електрод – це срібний дріт, покритий шаром  $\text{AgCl}$  і занурений в розчин  $\text{HCl}$  або її солі. На електроді відбувається реакція:  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} + \bar{\text{e}}$ . Каломельний електрод – це система із ртуті, покритої суспензією каломелі  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  у розчині калій хлориду.)

Практично електродні потенціали визначають за допомогою *гальванічних елементів* – приладів з двох електродів, занурених у розчини електролітів. Різницю потенціалів цих електродів називають *електрорушійною силою гальванічного елемента (ЕРС) або його напругою*.

При визначенні *стандартного електродного потенціалу* одним з електродів беруть водневий.

Розмістивши метали у порядку зростання алгебраїчного значення їх стандартних електродних потенціалів, одержують електрохімічний ряд напруг металів або ряд стандартних електродних потенціалів (Бекетов, 1865):

**Li, K, Ca, Al, Zn, Fe, Cr, Pb, H<sub>2</sub>, Cu, Ag, Hg, Au.**



Усі напівреакції прийнято записувати як відновні (європейська система):  $\text{Ox}^{n+} + n\text{e} \leftrightarrow \text{Red}^0$ , де  $\text{Ox}^{n+}$  – окиснена, а  $\text{Red}^0$  – відновлена форма речовини. Чим менша алгебраїчна величина потенціалу, тим вища відновна властивість цього металу і тим нижча окисна здатність його йонів. Із ряду напруг виходить, що металічний літій – найсильніший відновник, а золото – найслабший. І навпаки, йон золота  $\text{Au}^{3+}$  – найсильніший окисник, а йон  $\text{Li}^+$  – найслабший.

У електрохімічному ряді напруг кожен попередній метал активніший за наступний і може витіснити його з розчину солі; метали, розміщені до водню, витісняють його з кислот-неокисників; чим далі розміщуються метали один від одного, тим більшим буде значення ЕРС гальванічного елемента, який

вони утворюють. Наведений ряд металів справедливий лише для водного середовища.

Розміщення металів у ряді напруг відрізняється від їх послідовності у періодичній системі. Починається з найменш активного лужного металу – літію. Це пояснюється тим, що відновна активність металів у водних розчинах визначається рядом послідовних стадій: атомізацією металу, іонізацією атомів і гідратацією іонів. У літію енергія гідратації його іонів є надзвичайно великою, тому він і випереджає усі інші метали.

### 3. Гальванічний елемент

**Гальванічний елемент** – це пристрій для безпосереднього перетворення хімічної енергії в електричну (своєю назвою гальванічні елементи завдячують італійському фізику Луїджі Гальвані – італійський медик і фізик, вважається засновником електрофізіології).

Набільш відомі гальванічні елементи Вольта (Cu і Zn в солоній воді), Данієля–Якобі, Лекланше (анод – цинковий стержень, катод – вугільна пластина, оточена діоксидом марганцю. Електроди були занурені в розчин нашатирного спирту і хлористого цинку. Це основа сухого елемента).

Дія будь-якого гальванічного елемента ґрунтується на проходженні в ньому окисно-відновної реакції. У найпростішому випадку гальванічний елемент складається з двох металевих електродів, занурених у розчин електроліту. Окиснення відбувається на одному електроді, а відновлення – на другому. Електрони при цьому переходять від відновника до окисника по зовнішньому колі (провідник першого роду).

Розглянемо роботу гальванічного елемента, що складається з мідного електроду, зануреного в розчин купрум (II) сульфату і цинкового електроду, зануреного в розчин цинк сульфату (рис. 32).

На цинковому електроді (аноді), зануреному у розчин солі цинку, відбувається розчинення електроду, тобто окиснення його атомів у іони:  $Zn^{\circ} - 2\bar{e} = Zn^{2+}$ . Йони купруму (окисник) приймаючи електрони, відновлюються:  $Cu^{2+} + 2\bar{e} = Cu^{\circ}$ . Сумарне рівняння реакції, внаслідок якої виникає напрямлений рух електронів – електричний струм,:

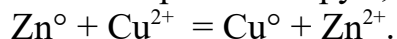


Схема гальванічного елемента має вигляд:



(Мнемонічне правило: анод і окиснення починаються з голосної букви, катод і відновлення – з приголосної).

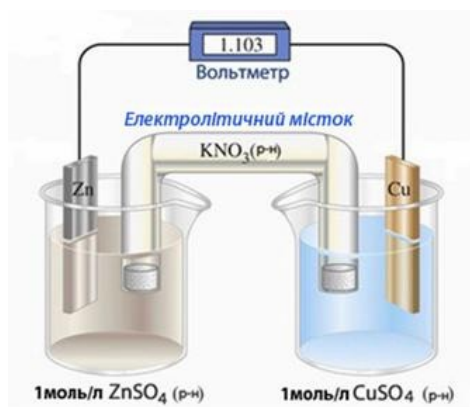


Рис. 32. Гальванічний елемент ЯкобіДаніеля

Оскільки в цинковому напівелементі концентрація катіонів цинку у розчині зростає, а у мідному – навпаки, зменшується, то для вирівнювання концентрацій іонів в обох напівелементах їх з'єднують провідником другого роду – електролітичним містком, по якому рухаються аніони.

При розрахунку ЕРС гальванічного елемента потенціал з меншим значенням віднімають від потенціалу з більшою величиною, тобто від потенціалу додатного полюсу (катода) відняти потенціал негативного (анода).

$$EPC = \varphi^\circ(\text{катод}) - \varphi^\circ(\text{анод})$$

#### 4. *Ізобарно–ізоермічний потенціал і його зв'язок з ЕРС*

Робота електричного струму, який виникає в гальванічному елементі з електрорушійною силою  $E^\circ$ , за стандартних умов при відновленні та окисненні  $n$  речовини:

$$A_{\text{макс}} = -\Delta G^\circ = nFE^\circ$$

де  $EPC = \varphi^\circ(\text{ох}) - \varphi^\circ(\text{ред})$ ,  $F$  – число Фарадея, 96485 Кл – кількість електрики, необхідної для виділення одного еквівалента речовини.

Оскільки стандартна  $\Delta G^\circ$  описується рівнянням  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{298}$ , то, комбінуючи його з попереднім, можна одержати рівняння, яке пов'язує стандартну ЕРС гальванічного елемента з константою рівноваги реакції, що в ньому відбувається  $RT \ln K = nFE^\circ$ , або при стандартних умовах

$$\lg K = nE^\circ / 0,059.$$

Наприклад, для реакції, що відбувається у гальванічному елементі Якобі–Даніеля,  $E^\circ = +0,34 - (-0,76) = 1,1$  В. Якщо  $E^\circ > 0$ , то  $\Delta G^\circ < 0$  – це означає, що дана реакція проходить у прямому напрямку. Зміна  $\Delta G^\circ$  для процесу  $\Delta G^\circ = -2 \cdot 96485 \cdot 1,1 = -212300$  (Дж/моль). Велике від'ємне значення  $\Delta G^\circ$  свідчить про спонтанне відновлення міді цинком. Глибину процесу підтверджує  $K$  рівноваги:

$$\lg K = 2 \cdot 1,1 / 0,059 = 37; K = 10^{37}.$$

Велике значення  $K$  свідчить про практично необоротний процес – до повного розчинення цинку.

Таким чином, висновки про можливість здійснення процесу і його константу рівноваги у випадку окисно-відновних реакцій у водних розчинах



можна робити не лише на основі термодинамічних характеристик, а й на основі різниці електродних потенціалів, оскільки  $E$  відображає зміну  $\Delta G^\circ$ .

### 5. Рівняння Нернста

Значення відновних потенціалів залежить від властивостей електродів, співвідношення концентрацій (активностей) відновленої та окисненої форм, природи розчинника, температури та характеру середовища.

Залежність значення відновного потенціалу від концентрації та температури виражає рівняння Нернста (1889):

$$\phi_{red} = \phi_{red}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Red]}{[Ox]}$$

де  $\phi_{red}^0$  – стандартний потенціал;  $R$  – універсальна газова стала;  $T$  – температура;  $n$  – число електронів, що беруть участь у процесі;  $F$  – стала Фарадея;  $[Red]$  і  $[Ox]$  – концентрація відновленої (продукти) та окисненої (реагенти) форм речовини.

Якщо підставити усі сталі величини і перейти від натурального до десяткового логарифму

$$\phi_{red} = \phi_{red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [Ox]$$

Для водневого електроду  $\phi^0=0$  і  $n=1$ . Для випадку, коли  $[H^+] \neq 1$ , маємо

$$\phi^0(H_2) = 0,059 \lg [H^+] = -0,059 \text{pH}.$$

### 6. Поляризація електродів

Під час роботи гальванічного елемента його ЕРС зменшується в результаті *поляризації електродів – відхилення потенціалу електрода від його рівноважного значення*.

Розрізняють *концентраційну та хімічну* поляризації.

В елементі Якобі–Даніеля концентрація іонів цинку біля електрода зростає (розчинення цинку), що призводить до збільшення потенціалу. Внаслідок відновлення на катоді міді концентрація її іонів у розчині зменшується, і потенціал знижується. Таке зміщення значень потенціалів електродів від вихідного рівноважного значення внаслідок зміни концентрації іонів називають *концентраційною поляризацією*.

Якщо поляризація викликана зміною природи електрода, її називають *хімічною*. Так, інертний електрод (Cu) на межі з розчином  $H_2SO_4$  насичується воднем і поводить себе як водневий електрод, потенціал якого менший, ніж у Cu. Тому ЕРС елемента менша, ніж повинна була б бути.

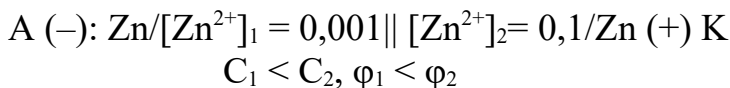
Щоб зменшити чи усунути поляризацію, використовують окисники (деполяризатори), які взаємодіють з речовинами, що викликають хімічну поляризацію. Концентраційну ж можна зменшити перемішуванням розчину.

### 7. Концентраційні гальванічні елементи

У концентраційних ланцюгах електроди і електроліт мають однакову природу. ЕРС в гальванічному елементі виникає за рахунок різниці концентрацій електроліту в обох напівелементах.

Розглянемо ланцюг, що складається з цинкового електрода, поміщеного в розчин  $ZnSO_4$  з різною концентрацією: 0,1 М та 0,001 М.

Схема запишеться так:



На аноді відбувається процес:  $Zn^0 - 2e \rightarrow Zn^{2+}$ . За рахунок розчинення електрода концентрація іонів цинку у розчині збільшується.

На катоді:  $Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn^0$ . Іони цинку відновлюються, тому їх концентрація у розчині зменшується.

Таким чином, потік електронів у концентраційному елементі завжди направлений в сторону вирівнювання концентрації електроліту. Анодом виступає розчин з меншою концентрацією, а катодом – з більшою концентрацією електроліту.

Коли концентрація електроліту в обох напівелементах зрівняється, тобто  $C_1 = C_2$ , тоді  $\varphi_1 = \varphi_2$ , і гальванічний елемент перестане працювати, бо його ЕРС стане рівною нулю.

В концентраційних елементах для обох електродів величини  $n$  і  $\varphi^0$  є однаковими, тому ЕРС такого ланцюга пропорційна логарифму відношення концентрацій іонів електроліту в обох напівелементах:

$$E = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_2}{C_1}$$

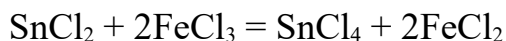
Для водневого ланцюга, коли  $[H^+]_2 > [H^+]_1$

$$E = 0,059 \lg \frac{[H^+]_2}{[H^+]_1} = 0,059 (pH_1 - pH_2)$$

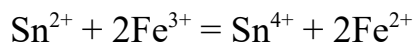
### 8. Окисно-відновні гальванічні елементи (редокс-елементи)

Окисно-відновними (редокс) прийнято називати такі електроди, метал яких не приймає участі в окисно-відновній реакції, а служить тільки для переносу електронів, тобто є інертним електродом.

У гальванічних редокс-елементах хімічні реакції окиснення і відновлення відбуваються окремо – в посудинах-напівелементах. Розглянемо реакцію:



чи в йонній формі:

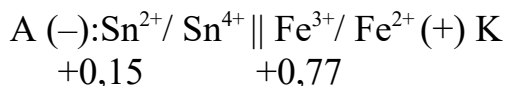


У наведеній реакції усі частинки є електроноактивні. Відновленими формами (Red) є  $Sn^{2+}$  і  $Fe^{2+}$ , а окисненими (Ox) –  $Sn^{4+}$  і  $Fe^{3+}$ . Відновлені форми можуть стати донорами електронів, а окиснені – акцепторами. Найбільш

електроннофільними є йони  $\text{Fe}^{3+}$ , які відтягують на себе валентні електрони від відновленої форми  $\text{Sn}^{2+}$ , переводячи їх у окислену.

У напівелементі I йде приелектродний процес окиснення олова. Це анод гальванічного елемента. Концентрація іонів  $\text{Sn}^{2+}$  знижується,  $\text{Sn}^{4+}$  – зростає.

У напівелементі II за рахунок електронів, які по зовнішньому колу від I переходять до II йде процес відновлення феруму, причому концентрація іонів  $\text{Fe}^{3+}$  знижується, а  $\text{Fe}^{2+}$  – зростає. Це катод гальванічного елемента. Схема ланцюга:



$$E = E(\text{Fe}) - E(\text{Sn}) = +0,77 - (+0,15) = +0,62 \text{ В.}$$

Редокс-потенціали, виміряні за стандартних умов, наводяться у таблицях.

*Окислювальна здатність різних окислених форм (Ox) з ростом алгебраїчної величини редокс-потенціалу зростає.*

*Відновна здатність відновленої форми зростає при зменшенні значення редокс-потенціалу.*

Отже, в окисно-відновних ланцюгах:

1). Електрод–окисник (катод) – це електрод гальванічного елемента, що приймає електрони із зовнішнього ланцюга; має більше значення стандартного потенціалу;

2). Електрод–відновник (анод) – електрод–донор електронів; має менше значення величини потенціалу.

Таким чином, при роботі окисно–відновних елементів потік електронів по зовнішньому колу завжди направлений від відновленої форми атому чи йону з меншим значенням потенціалу до електроду з вищим значенням потенціалу. Потік електронів завжди направлений в бік *вирівнювання електродних потенціалів*.

## 9. Напрявленість окисно–відновних реакцій

Знання електродних редокс-потенціалів, а також розрахунок ЕРС відповідних елементів дозволяє робити висновок про інтенсивність реакції, а також її принципову можливість протікання в тому чи іншому напрямі.

1. Визначити, як буде відбуватись взаємодія між йонами феруму і перманганат-іонами в кислому середовищі.  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,01$ ,  $[\text{H}^+] = 0,1$ ,  $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}] = 1$ .

$$\varphi^\circ(\text{Fe}) = +0,77\text{В}; \varphi^\circ(\text{Mn}) = +1,52\text{В}$$

$$\varphi(\text{red}) = \varphi^\circ(\text{Fe}) - 0,059/1 \lg([\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]) = +0,77 - 0,059 \lg(0,1/0,01) = +0,675\text{В}$$

$$\varphi(\text{ox}) = \varphi^\circ(\text{Mn}) - 0,059/5 \lg([\text{Mn}^{2+}]/[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8) = +1,51 - 0,059/5 \lg(1/1 \cdot (0,1)^8) = +1,51 - 0,059 \cdot 8/5 = 1,51 - 0,0944 = +1,4156\text{В}$$

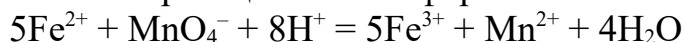
Для збалансування електронів реакцію феруму помножимо на 5:

$$\varphi(\text{red}) = \varphi^\circ(\text{Fe}) - 0,059/5 \lg([\text{Fe}^{2+}]^5/[\text{Fe}^{3+}]^5) = +0,77 - 0,059 \lg\{(1 \cdot 10^{-1})^5/(1 \cdot 10^{-2})^5\} = +0,675\text{В}$$

$$E = +1,4156 - (+0,675) = +0,74\text{В}$$

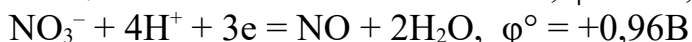
Співвідношення потенціалів свідчить, що потік електронів буде направлений від феруму до іонів  $\text{MnO}_4^-$ . Отже, ферум буде окиснюватись, а  $\text{MnO}_4^-$  – відновлюватись.

Рівняння реакції в іонній формі:



2. Чи можна іон  $\text{Cr}^{3+}$  окислити до  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  дією нітратної кислоти (з відновленням  $\text{HNO}_3$  до  $\text{NO}$ )?

Запишемо напівреакції:



Наведені дані показують, що іон  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  є сильнішим окисником, ніж  $\text{NO}_3^-$ . Отже,  $\text{HNO}_3$  не може окиснювати солі  $\text{Cr}^{3+}$ . Реакція буде відбуватись у зворотному напрямі:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$ .

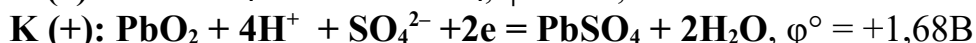
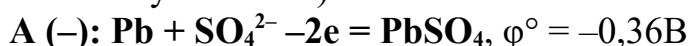
## 10. Акумулятори

Гальванічні елементи оборотної та багаторазової дії називають **аккумуляторами**. Вони здатні перетворювати нагромаджену енергію хімічної реакції в електричну (при розряджанні), а електричну – на хімічну (при заряджанні). Найпоширенішими є свинцевий (кислотний) та лужні акумулятори.

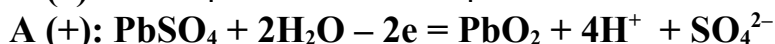
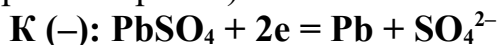
Розглянемо будову та принцип дії свинцевого акумулятора.

Він складається з свинцевих пластин. Отвори одних пластин заповнені губчастим свинцем, інших –  $\text{PbO}_2$ .  $\text{PbO}_2$  служить позитивним полюсом, а другий – негативним полюсом акумулятора. Електролітом служить 25–38 % розчин  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . У хімічній реакції, що протікає при роботі акумулятора, губчастий свинець є відновником, а  $\text{PbO}_2$  – окисником.

При **розряджанні** акумулятора ідуть реакції (електроди як у гальванічному елементі):



Під час **заряджання** акумулятора ідуть протилежні процеси (електроди як при електролізі):



Загальне рівняння реакції роботи свинцевого акумулятора має вигляд:



$$E_{\text{РС}} = 1,68 - (-0,36) = 2,04\text{В}$$

Схема:



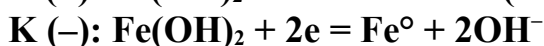
Серед лужних акумуляторів найпоширенішим є залізо-нікелевий. Роль губчастого свинцю тут відіграє спресований порошок заліза, а роль плюмбум діоксиду – нікол (III) гідроксид (точніше гідратований нікель оксид

$\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , або  $\text{NiO}(\text{OH})$ ). Електролітом є  $\text{KOH}$  (23%). На поверхні поділу фаз  $\text{Fe}/\text{KOH}$  у невеликій кількості утворюється  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

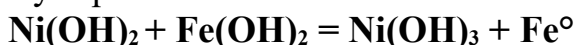
При *розряджанні* акумулятора ідуть реакції (електроди як у гальванічному елементі):



Під час *заряджання* акумулятора ідуть протилежні процеси (електроди як при електролізі):



Сумарно:



$E_{PC} = 1,33 - 1,35 \text{ V}$ .

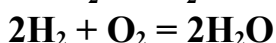
## 11. Паливні елементи

Принцип дії паливних елементів був відкритий ще у 1839 р. англійським вченим У. Гроувом, який виявив, що процес електролізу оборотний, тобто водень і кисень можна об'єднати в молекули води без горіння, але з виділенням тепла і електрики. Свій прилад, де вдалось провести цю реакцію, він назвав "газовою батареєю", і це був перший паливний елемент. Однак в наступні 100 років ця ідея не знашла практичного використання.

В 1937 р. професор Ф. Бекон почав роботи над своїм паливним елементом. На кінець 1950-х він розробив батарею із 40 паливних елементів з потужністю 5 кВт. Таку батарею можна було застосувати для забезпечення енергією зварочного апарату чи вантажопід'йомника.

Паливні елементи є порівняно новими джерелами електричного струму. Електричний струм у них виникає в результаті хімічної взаємодії горючих речовин (водню, бензину, коксу, природного газу) з окисниками (кисень, хлор, повітря), які безперервно подаються ззовні до електродів, а продукти реакції відводяться.

Прикладом може бути воднево-кисневий паливний елемент, який складається з пористих вугільних або нікелевих електродів, занурених у лужний розчин електроліту:



Енергія реакції виділяється не у вигляді тепла, а перетворюється у електричну. Паливні елементи виробляють постійний струм низької напруги (0,7 – 0,9В). Можуть працювати постійно протягом довгого часу, безшумно, не забруднюючи навколишнє середовище. Високий ККД може бути доведений до 100% (у порівнянні – 35-40% у теплових станцій). Знаходять

широке використання в електрохімічній промисловості, у супутниках, космічних кораблях, у транспорті.

У наш час обмеженими партіями випускаються: BMW Hydrogen 7 і Mazda RX-8 Hydrogen двопаливні (бензин / водень) легкові автомобілі; автобус Ford E-450; міські автобуси MAN Lion City Bus. Boeing Company розробляє безпілотний літак для великих висот і великої тривалості польоту (High Altitude Long Endurance (HALE)).

ККД сучасного автомобільного двигуна внутрішнього згоряння досягає 35%, а ККД водневого паливного елемента – 45% і більше. Під час випробувань автобуса на водневих паливних елементах канадської компанії Ballard Power Systems був продемонстрований ККД в 57%.

## ТЕМА 19 ЕЛЕКТРОЛІЗ. КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ

### 1. *Електроліз*

*Електролізом* називається сукупність окисно-відновних процесів, що відбуваються на електродах при проходженні постійного електричного струму через розплав або через розчин електроліту.

Під час електролізу, як і в гальванічному елементі, **на аноді** відбувається процес *окиснення*, а **на катоді** – *відновлення*. Однак при цьому **анодом є позитивний електрод, а катодом – негативний**.

При електролізі хімічна реакція відбувається за рахунок енергії, що підводиться ззовні, на відміну від хімічних джерел струму (гальванічні елементи, акумулятори). де хімічна реакція є джерелом електричного струму.

Характер протікання електродних процесів залежить від: складу і стану електроліту, розчинника, концентрації, температури, матеріалу електродів і режиму електролізу (напруга, густина струму – сила струму на 1 площі електрода).

Перш за все слід розрізнити електроліз розплавів і розчинів. У випадку водних розчинів буде існувати кілька електрохімічних систем.

Які саме електрохімічні процеси будуть протікати на електродах при електролізі, перш за все залежить від співвідношення електродних потенціалів відповідних систем. Із декількох можливих процесів відбуватись буде той, здійснення якого пов'язане з *мінімальною затратою енергії*.

Це означає, що **на катоді** будуть *відновлюватись окиснені з найбільшим значенням електродного потенціалу*. Відповідно **на аноді** будуть *окислюватись* ті відновлені системи. для яких *значення електродного потенціалу є найменшим*.

#### 1.1. *Катодні процеси*

1. При електролізі водних розчинів необхідно враховувати величину потенціалу процесу відновлення іонів  $H^+$ . Цей потенціал залежить від концентрації іонів  $H^+$ . В 1н розчині  $H_2SO_4$  він рівний 0.

У нейтральному розчині з рН = 7 цей потенціал становить  
 $\varphi = -0,059\text{pH} = -0,059 \cdot 7 = -0,41\text{В}$ .

Звідси зрозуміло, що, якщо електроліт утворений металом, що має значно більший потенціал, то він і буде виділятися (розряджатися) у першу чергу на катоді з нейтрального розчину.

Такі метали знаходяться в електрохімічному ряді напруг **правіше Sn**.

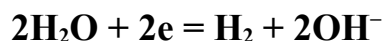
2. Якщо ж електроліт утворений металом, стандартний відновний потенціал якого значно менше, ніж  $-0,41\text{В}$ , то цей метал відновлюватися не буде. Відбуватиметься відновлення  $\text{H}_2$ .

Це метали від **Ti** і лівіше.

3. Якщо ж значення  $\varphi^\circ$  металу близьке до  $-0,41\text{В}$ , то в залежності від концентрації  $\text{H}^+$  і сили струму (густини струму) можуть відновлюватися або метали (**Zn, Cr, Fe, Cd, Ni**) або  $\text{H}_2$ , або і один, і другий разом.

4. Якщо електролізу піддається водний розчин, що містить катіони різних металів, то, при достатній напрузі, виділення їх на катоді йде у порядку зниження алгебраїчної величини електродного потенціалу металу. Наприклад, із суміші катіонів  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  при достатній напрузі спочатку будуть відновлюватися катіони  $\text{Ag}^+$  ( $\varphi^\circ = +0,80\text{В}$ ), потім –  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\varphi^\circ = +0,34\text{В}$ ), потім  $\text{H}^+$  ( $\varphi^\circ = -0,41\text{В}$ ), а потім аж  $\text{Zn}^{2+}$  ( $\varphi^\circ = -0,76\text{В}$ ). Електрохімічне розділення металів використовується в техніці і в кількісному аналізі.

5. Електрохімічне виділення водню з *кислих розчинів* відбувається за рахунок розрядки  $\text{H}^+$ . У випадку *нейтральних та лужних розчинів* йде відновлення молекул  $\text{H}_2\text{O}$ :



Ця реакція протікає при  $\varphi^\circ = -0,83\text{В}$ .

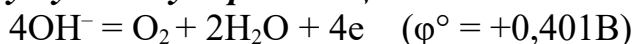
## 1.2. Анодні процеси

11. При розгляді цих процесів слід мати на увазі, що матеріал аноду може окиснюватися. Тому розрізняють електродні процеси з **інертним** (нерозчинним) анодом і електродні процеси з **активним** (розчинним) анодом. Інертні аноди: графітовий, Pt, Cu тощо.

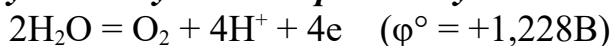
12. На **інертному** електроді при електролізі водних розчинів лугів, оксигеновмісних кислот і їх солей, а також HF, відбувається електролітичне окиснення  $\text{H}_2\text{O}$ .

У залежності від рН розчину цей процес може відбуватися по-різному:

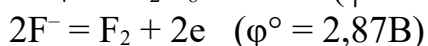
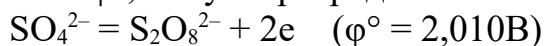
**у лужному середовищі:**



**у кислому чи нейтральному:**



13. Оксигеновмісні кислоти, їх аніони, а також  $\text{F}^-$  мають значно вищі значення  $\varphi^\circ$ , тому не розряджаються:



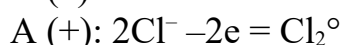
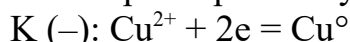
14. Аніони безоксигенних кислот і їх солей ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ) будуть окиснюватись на аноді. Проте у випадку  $2\text{Cl}^- = \text{Cl}_2 + 2e$  ( $\varphi^\circ = 1,359\text{В}$ ) значення  $\varphi^\circ$  також більше, ніж для  $\text{H}_2\text{O}$ , проте у цьому випадку окиснюється хлор. Тут відіграє роль явище *перенапруги*.

15. Електроліз з **активним** (розчинним) електродом.

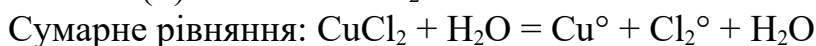
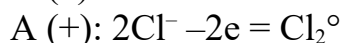
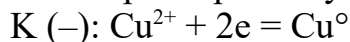
Число конкуруючих реакцій зростає до 3-х: додається ще й електрохімічне окиснення аноду. Буде відбуватись той процес, який енергетично найвигідніший ( $\varphi^\circ$  є найменшим). В якості активних електродів використовують  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$  тощо.

### 1.3. Приклади електролізу.

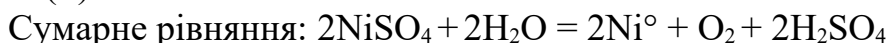
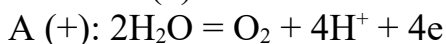
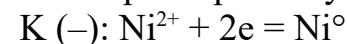
1. Електроліз розплаву  $\text{CuCl}_2$ .



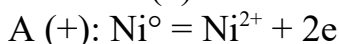
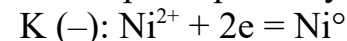
2. Електроліз розчину  $\text{CuCl}_2$  з інертним електродом.



3. Електроліз розчину  $\text{NiSO}_4$  з інертним електродом.



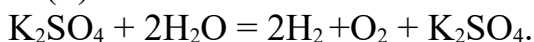
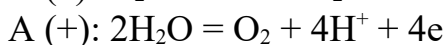
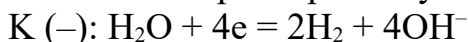
4. Електроліз розчину  $\text{NiSO}_4$  з  $\text{Ni}$  електродом.



Процес зводиться до перенесення  $\text{Ni}$  з аноду на катод, а кількість солі у розчині лишається сталою.

Анодне розчинення металів застосовується у техніці для одержання чистих металів (*рафінування*) і нанесення захисного покриття на інші метали (*гальваностегія*).

5. Електроліз розчину  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .



Розчин біля катоду – лужний, біля аноду – кислий. Тобто, використовуючи електричний струм можна здійснити гідроліз солі  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , хоча спонтанно ця реакція не відбувається.

### 1.4. Закони електролізу

Кількісно електроліз виражають двома **законами М. Фарадея** (1833 р.). Вони виражають зв'язок між кількістю струму, що пройшов через електроліт, і кількістю речовин, що виділились на електродах.



1. **Кількість речовин, що виділяються на електродах при електролізі, прямопропорційна кількості електрики, що пройшла через електроліт.**
2. **Однакові кількості електрики виділяють на електродах під час електролізу еквівалентні кількості речовин.**

У такому формулюванні II-й закон Фарадея є наслідком закону еквівалентів (еквівалентні кількості речовин, що беруть участь у реакції, є однаковими) для електрохімічних процесів.

Виходячи із законів Фарадея, кількість електрики, необхідна для розрядження 1 моля еквівалентів речовини відповідає 1 молю елементарних електричних зарядів – сталій Фарадея.

Математично закони Фарадея виражають рівнянням:

$$v = kQ = kIt,$$

де  $v$  – кількість речовини, моль;  $Q$  – кількість електрики, Кл;  $I$  – сила струму, А;  $t$  – час електролізу, с;  $k$  – коефіцієнт пропорційності (електрохімічний еквівалент).

Якщо  $It = 1 \text{ Кл}$ , то  $v = k$ .

Отже, **електрохімічний еквівалент – це кількість речовини, що виділяється на електродах при проходженні через електроліт 1-го кулона електрики.**

Якщо перейти від кількості речовини до маси (через молярні маси) і врахувати, що електрохімічний еквівалент визначається відношенням

$K = M/nF$ , де  $M$  – молярна маса, г/моль;  $n$  – еквівалентне число або число електронів, що надходять від відновника до окисника;  $F$  – стала Фарадея. Одержимо

$$m = \frac{M}{nF} It = \frac{E_m}{F} It$$

де  $E_m$  – молярна маса еквівалента, г/моль.

### 1.5. Застосування електролізу

- 1) Добування металів, хлору, водню, кисню, лугів.
- 2) **Рафінування** – анодне розчинення металів застосовується у техніці для одержання чистих металів.
- 3) **Гальваностегія** (покриття) – нанесення за допомогою електролізу на поверхні металевих виробів (катоде) шарів інших металів для захисту цих виробів від корозії, надання їх поверхні твердості, а також для декоративних цілей. З численних гальванотехнічних процесів, що застосовуються в техніці, найважливішими є хромування і нікелювання.
- 4) **Гальванопластика** – одержання шляхом електролізу рельєфних зображень певної товщини. Цей метод використовується для зняття точних копій з різних рельєфних предметів.
- 5) **Електросинтез** – одержання різних речовин електрохімічним шляхом (хлорати, перхлорати,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

6) **Електроаналіз** – в аналітичній хімії.

7) **Інші застосування:**

- *очистка води* – видалення розчинених солей; при цьому одержують м'яку воду, подібну до дистильованої;
- *анодування* – одержання оксидних захисних плівок на металах;
- *електрохімічне полірування* – одержання гладкої, блискучої поверхні (анодний процес);
- *електрохімічна заточка ріжучих інструментів* (хірургічних ножів, бритв);
- *електрохімічне забарвлення металів* – (міді, латуні, цинку, хрому, сталі) в чорний. кольори побіжалості (від золотистого до синього).

### 1.6. **Перенапряга**

Як уже говорилося, при електролізі водних розчинів електролітів електродні процеси ускладнюються в результаті конкуренції іонів, поляризації і вторинних реакцій.

Для здійснення електролізу потрібно застосовувати зовнішню ЕРС, що перевищує ЕРС гальванічного елемента на величину опору розчину. Тоді слід очікувати, що при наявності у розчині кількох типів катіонів та аніонів на катоді впершу чергу повинні розряджатись ті катіони, потенціал яких є найбільшим. На аноді, відповідно, будуть розряджатись ті аніони, потенціал яких є найменшим. У реальних процесах цей порядок розрядження іонів порушується у зв'язку з різними процесами (дифузія іонів до електродів, їх адсорбція, розрядження, моляризація, для газів – десорбція). Для подолання цих кінетичних утруднень необхідно докласти деяку додаткову ЕРС, яка називається *перенапрягою*.

**Перенапряга  $\eta$**  – це різниця між *напрягою розкладання електроліту  $E_p$* , при якій починається електроліз, і *ЕРС утвореного гальванічного елемента:*

$$\eta = E_p - E$$

При наявності перенапряги потенціал катода змищується у напрямку менших значень, а потенціал анода – у напрямку більших значень.

Внаслідок перенапряги і незначної концентрації іонів  $H^+$  у нейтральному розчині ( $\varphi^\circ = -0,41V$ ) потенціал його стає ще меншим. Тому іони  $H^+$  практично відновлюються лише при електролізі солей дуже активних металів (Li – Al). Отже, у ряді розряджуваності катіонів іон  $H^+$  знаходиться значно лівіше, ніж у електрохімічному ряді напруг. Розрядження гідроксид-іонів з виділенням кисню відбувається також з досить значною перенапрягою. Тому при електролізі солей безкисневих кислот легше розряджаються аніони кислот. І, навпаки, при електролізі оксигеновмісних кислот легше розряджаються гідроксид-іони.

## 2. **Корозія металів. Захист від корозії**

**Руйнування металів під дією навколишнього середовища називають корозією.**

Розрізняють два види корозії: **хімічну та електрохімічну.**

**Хімічна корозія** виникає в результаті безпосередньої хімічної взаємодії металу з оточуючим середовищем. Вона буває **газова і рідинна.**

**а) Газова** корозія – окислення металу газоподібними окисниками: киснем повітря, продуктами згорання кам'яного вугілля, а також інших видів палива.

В основі корозійних явищ, що протікають в газовому середовищі при невисоких температурах, у більшості випадків лежить хемосорбція атмосферного кисню. При цьому на ряді металів утворюється тонка оксидна плівка. Вона захищає метал від подальшої корозії.

На поверхні таких металів, як Ni, Cr, Cu плівка надзвичайно тонка (1–1,5 нм) і не змінює зовнішнього вигляду металу. При товщині плівки 5–10 нм і більше зовнішній вигляд металу змінюється – він втрачає металічний блиск, тускніє. Товщина плівок у Mg, Al, Pb досягає 20–40 нм. У цьому випадку метал набуває кольору свого оксиду.

Щільну оксидну плівку можна штучно одержати при невисокій температурі і на залізі. Це досягається дією сильних окисників (концентрованою нітратною кислотою). При цьому залізо її пасивує. Пасивоване залізо деякий час навіть не реагує з розведеною нітратною кислотою, у якій метал добре розчиняється. Аналогічно можна пасивувати Al, Cr, Ti.

**б) Рідинна** корозія – корозія металу в рідкому середовищі, що не проводить електричний струм. В таких середовищах, як нафта, бензин, газ розвивається хімічна корозія.

Метали можуть кородувати і в результаті взаємодії з твердими речовинами. Велику роль тут відіграє вологість речовини і хімічна активність. Наприклад, залізо сильно ржавіє при дотику з хлорним чи гашеним вапном.

Особливо великої шкоди завдає **електрохімічна** корозія – руйнування металів у розчинах електrolітів (чи у воді) під дією електричного струму. Вона зумовлена утворенням гальванічних мікроелементів, в яких більш активний метал руйнується (**мікроелектрокорозія**).

Як приклад мікрокорозійного процесу розглянемо ржавіння технічного заліза.

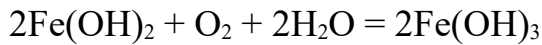
Відомо, що технічне залізо дуже швидко ржавіє у вологому повітрі і тим сильніше, чим вища вологість. У виникаючих тут мікроелементах анодом виступає залізо. Катодами – включення інших металів чи вугілля.

На аноді:  $\text{Fe} - 2\text{e} = \text{Fe}^{2+}$

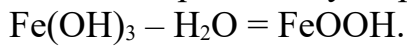
На катоді:  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 4\text{OH}^-$  (в нейтральному середовищі) або  $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$ .

Вторинні реакції:  $-\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2$  – біла ржа;

– Окиснення киснем з утворенням бурого гідроксиду:

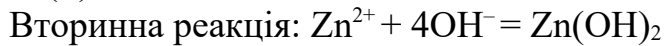
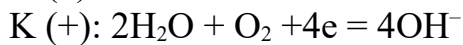
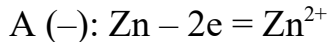


Його дегідратація з утворенням бурої іржі:



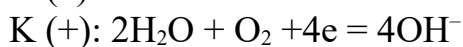
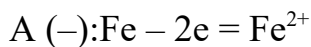
**Макрогальванокорозія.** Розглянемо на двох прикладах.

1) Корозія оцинкованого заліза (в контакті з цинком). Цинк, як активніший елемент, піддається анодному окисненню і переходить у розчин.



У процесі роботи гальванопари руйнується цинк, а залізо захищається від корозії.

2) Корозія лудженого заліза (в контакті з оловом). У даному випадку залізо є більш активним металом, тобто анодом.



Вторинні реакції такі ж самі, як і при мікрогальванокорозії. Вони призводять до утворення бурої іржі. Таким чином, руйнується залізо.

Руйнування металів може відбуватись і під дією блукаючих струмів, які з'являються при експлуатації електротранспорту і електрокабелів у трубопроводах і підземних спорудах – електрокорозія.

### 3. *Захист від корозії*

#### 1) *Захисні покриття: металічні, неметалічні і хімічні.*

Металічні: Zn, Cd, Al, Cr, Sn, Pb, Ni, Cu, Ag, Au, Pt. Розрізняють анодне і катодне покриття.

До анодних покриттів належать метали, алгебраїчна величина стандартного відновного потенціалу якого менша, ніж у металу, який покривають. Для заліза найчастіше використовують цинк.

До катодних покриттів належать метали із вищим значенням електродного потенціалу. Такими для заліза і сталі є Sn, Pb, Ni, Cu, Ag, Pt. На практиці широко використовується олово (біла жесть). Покриття Ni, Ag, Au, Pt є декоративним.

**Гальванічні покриття.** Одержують електрокристалізацією захисного металу на поверхню, яку захищають, яка є катодом електролізної ванни.

**Неметалічні покриття.** До них належать органічні покриття: лаки і фарби, гумування (покриття гумою), бітум, асфальт, мастила, технічний вазелін. Із неорганічних покриттів – емалі (скловидна маса) і торкрет (тонкий шар цементу).

**Хімічні покриття.** Поверхня металу, що захищається, піддається хімічній обробці для одержання на ньому плівки з його сполуки, стійкої від корозії. За складом бувають оксидні, фосфатні, хроматні тощо.

2) **Антикорозійне легування металу.** Спосіб полягає у навмисній зміні складу металу введенням в нього легуючих добавок (нержавіюча сталь: хромова – 13% Cr, хромонікелева – 18% Cr і 8% Ni).

3) **Катодний захист.** Полягає у приєднанні металу, який захищають (катода), до негативного полюса джерела струму, а до позитивного – допоміжний матеріал (графіт, залізо), який поступово окиснюючись, захищає основний матеріал.

4) **Протекторний захист** – здійснюється з'єднанням металу, який захищають (катоду), з протектором (анодом) – більш активним металом (Zn, Mg), який легше окиснюється.

5) **Обробка корозійного середовища.** Додавання інгібіторів ( $\text{NaCrO}_4$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), які добре адсорбуються поверхнею металу, але не адсорбуються його сполуками (наприклад, іржею). Тонка адсорбційна плівка захищає метал від дії на нього агресивних середовищ, наприклад, кислот.

## ТЕМА 20 ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

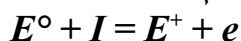
Є велика кількість реакцій, які проходять зі зміною ступеня окиснення елементів – такі реакції називаються **окисно-відновними**. Окисно-відновні реакції належать до числа найбільш поширених хімічних процесів і мають важливе значення для теорії і практики хімічної науки. Спалювання палива, електролітичне осадження металів, процеси, що мають місце в гальванічних елементах та акумуляторах, одержання простих речовин (заліза, хрому, марганцю, нікелю, вольфраму, міді, сірки, хлору, йоду і т.д.), складних речовин – аміаку, лугів, сульфур (IV) оксиду, нітратної, сульфатної та інших кислот базуються на окисно-відновних процесах.

Окиснення–відновлення – один із найважливіших процесів природи. В основі таких процесів як дихання, засвоєння вуглекислого газу рослинами з виділенням кисню, обміну речовин і ряду інших біологічних процесів є окисно–відновні процеси. При вивченні окисно-відновних процесів необхідно усвідомити, які з речовин можуть бути окисниками, які – відновниками, вяснити, як впливає ступінь окиснення атому елементу на його окисно-відновні властивості, а також, від яких факторів залежить перебіг процесу, щоб розуміти, які продукти реакцій можуть утворюватися. Слід звернути увагу на зміну окисно-відновних властивостей елементів у періодах і групах періодичної системи елементів.

Неоднакова хімічна активність різних окисників та відновників пояснюється неоднаковою здатністю приєднувати та втрачати електрони. Ця здатність кількісно характеризується енергією йонізації, спорідненістю до електрону та електронегативністю.

### 1. Енергія йонізації

**Енергія, необхідна для відриву електрона від незбудженого атома, називається енергією йонізації або йонізаційним потенціалом:**



Енергія йонізації  $E_i$  пов'язана з йонізаційним потенціалом  $I$  співвідношенням  $E_i = e \cdot I$  ( $e$  – заряд електрона). Енергію йонізації виражають в кДж/моль або еВ/атом. Значення енергії йонізації в еВ чисельно дорівнює потенціалам йонізації у вольтах.

Для багатоелектронних атомів потенціали йонізації відповідають відриванню першого, другого та наступних електронів. Їх значення постійно зростають ( $I_1 < I_2 < \dots < I_n$ ). Перші потенціали йонізації перебувають у періодичній залежності від положення елемента у періодичній системі, тобто залежать від заряду ядра, відстані між ядром та зовнішнім електроном, ефектом екранування, електронної конфігурації атома. Потенціал йонізації є кількісною характеристикою металічності та відновної здатності елемента.

## **2. Спорідненість до електрону**

**Енергія, що виділяється чи поглинається при приєднанні електрону до нейтрального атому, називається спорідненістю до електрону:**

$$E^\circ + e = E^- \pm F$$

Спорідненість до електрону виражають у кДж/моль або еВ/атом. Вона чисельно рівна, але протилежна за знаком енергії йонізації негативно зарядженого йону. Для атомів металів приєднання електрону енергетично невигідне і тому спорідненість до електрону для них прямує до нуля або має від'ємне значення. У періодах і групах спорідненість до електрону атомів елементів змінюється закономірно, відповідно до характеру електронних структур атомів. Виділенням енергії супроводжується приєднання одного електрону до атомів Оксигену, Гідрогену, Сульфуру тощо. Проте приєднання наступного електрону – процес ендотермічний, тому не можуть існувати ні у вільному стані, ні в молекулах, ні у кристалах багатозарядні аніони типу  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $N^{3-}$  тощо. Спорідненість до електрону може бути кількісною характеристикою неметалічності та окисної активності елемента.

## **3. Електронегативність**

Якщо атоми перебувають не в ізольованому стані, то вводять поняття **електронегативності**, тобто здатності атому відтягувати на себе електрони, що стають спільними при утворенні хімічного зв'язку. Електронегативність атому залежить від електронної структури, валентного стану, розмірів, типу сполуки, числа і виду сусідніх атомів. Тому для певного атому вона не може бути сталою. На практиці користуються усередненим значенням. Існує декілька шкал електронегативностей, в основу розрахунків яких покладені різні властивості. Наприклад, за Полінгом  $\chi = 0,208 \sqrt{\Delta E}$ , де  $\Delta E = E_{AB} - 1/2(E_{AA} + E_{BB})$  при  $E_{AA}$ ,  $E_{BB}$ ,  $E_{AB}$  – енергія зв'язку між атомами у молекулах AA, BB і AB.

Між електронегативностями елементів та відновними потенціалами простих речовин існує взаємозв'язок. Із зростанням електронегативності елемента зростає відновний потенціал. Наприклад, найменші відновні потенціали мають найменш електронегативні лужні метали, а найбільший

відновний потенціал ( $\varphi^\circ = +2,87\text{В}$ ) – у найбільш електронегативного флуору. За значенням електронегативності можна кількісно оцінити стан атому у сполуці, використовуючи поняття ступеня окиснення.

#### 4. **Ступінь окиснення**

Ступінь окиснення – фундаментальне поняття неорганічної хімії. **Ступінь окиснення** – умовний заряд атому у хімічних сполуках, обчислений, виходячи із припущення, що молекула складається з йонів. При утворенні хімічних зв'язків спільні електронні пари зміщуються до того з атомів, який має більше значення електронегативності  $\chi$ . Атом при цьому набуває негативного заряду, а той атом, від якого відтягнута електронна пара – позитивного.

Для обчислення ступеню окиснення елементів у сполуках слід пам'ятати, що:

- 1) ступінь окиснення атомів у простих речовинах рівний нулю;
- 2) ступінь окиснення Оксигену в більшості сполук (за винятком сполуки з флуором як більш активним неметалом, та в так званих перокссполуках) рівний  $-2$ ;
- 3) ступінь окиснення Гідрогену у більшості сполук рівний  $+1$  (за винятком гідридів – йонних сполук Гідрогену з активними металами);
- 4) для визначення ступеней окиснення елементів у складних сполуках необхідно пам'ятати, що, у більшості випадків, один атом має негативний ступінь окиснення, інші – позитивні;
- 5) найвищий ступінь окиснення відповідає номеру групи, за винятком Флуору, Оксигену, елементів VIII групи (крім Хе, Ос, Ру). Для елементів підгрупи Си та актиноїдів найвищий ступінь окиснення вищий за номер групи.

Ступінь окиснення не можна ототожнювати з валентністю, яку визначають числом зв'язків, якими даний атом з'єднаний з іншими. Вона не враховує електронегативності атомів і не має знаків. Наприклад, для Карбону у сполуках  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  валентність Карбону = 4, а ступені окиснення  $-4$ ,  $-3$ ,  $-2$ ,  $-1$ ,  $0$ ,  $+2$ ,  $+4$ .

*Атоми, йони чи молекули, що віддають електрони, називаються **відновниками**. Відновники, віддаючи електрони, окиснюються, при цьому їх ступінь окиснення збільшується на число відданих електронів.*

*Атоми, йони чи молекули, що приймають електрони від відновника, називаються **окисниками**. Окисники, приймаючи електрони, відновлюються, при цьому їх ступінь окиснення зменшується на число прийнятих електронів.*

#### 5. **Відновники**

Відновниками можуть бути нейтральні атоми, негативно заряджені йони неметалів, позитивно заряджені йони металів в нижчому ступені окиснення; складні йони і молекули, що містять атоми в проміжному ступені окиснення.

##### **а) Нейтральні атоми**

Із електронейтральних атомів типовими відновниками є метали. До металів відносяться всі *s*- (крім H і He), *d*-, *f*-елементи і десять *p*- елементів. Відновні властивості проявляють і деякі неметали, зокрема, водень і вуглець (відповідно, *s*- і *p*-елементи). У хімічних реакціях метали віддають електрони згідно схеми:  $Me^0 - n\bar{e} \rightarrow Me^{n+}$ .

Найбільш сильними відновниками є атоми елементів головних підгруп двох перших груп періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва – лужні і лужно-земельні метали, а також лантаноїди та актиноїди. Такі метали, як Au, Ag, Pt, Ir, Os, Pd, Ru, Rh – хімічно малоактивні, важко окиснюються і мають значні потенціали йонізації. У головних підгрупах відновна здатність нейтральних атомів збільшується з збільшенням порядкового номеру.

#### **б) Негативно заряджені йони неметалів**

Негативно заряджені йони (наприклад,  $Cl^-$ ,  $I^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$ ,  $Te^{2-}$ ,  $N^{3-}$ ,  $Sb^{3-}$ ,  $As^{3-}$ ,  $P^{3-}$ ) є сильними відновниками, оскільки вони можуть віддавати надлишкові електрони, що слабо втримуються ядром. Відновна здатність негативно заряджених йонів при однаковому заряді зростає зі збільшенням радіусу атому. Наприклад, у групі галогенів йон  $Br^-$  володіє більшою відновною здатністю, ніж  $Cl^-$ -йони. Відновниками можуть бути йони  $S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$ ,  $Te^{2-}$ ,  $I^-$ ,  $Br^-$  тощо в сполуках, таких як  $H_2S$ ,  $H_2Se$ ,  $H_2Te$ ,  $HI$ ,  $HBr$  (та в їх солях), а також  $N^{3-}H_3$ ,  $Sb^{3-}H_3$ ,  $As^{3-}H_3$ ,  $P^{3-}H_3$ , тощо.

#### **в) Позитивно заряджені йони металів у нижчому ступені окиснення**

Йони металів у нижчому ступені окиснення можуть проявляти відновні властивості, якщо у них можливі валентні стани з більш високим ступенем окиснення:  $Sn^{2+}$ ;  $Cr^{2+}$ ;  $Fe^{2+}$ . Йони  $Cr^{3+}$  можуть віддати ще  $3\bar{e}$  і перейти в  $CrO_4^{2-}$  в лужному розчині або в  $Cr_2O_7^{2-}$  в кислому розчині; йон  $Fe^{3+}$  може віддати  $3\bar{e}$  і перейти у  $FeO_4^{2-}$ .

Йони металів у нижчому ступені окиснення можуть проявляти і окисні властивості, але вони виражені значно слабше, ніж відновні.

#### **г) Складні йони і молекули, що містять атоми у проміжному валентному стані**

Складні йони (або комплексні аніони), наприклад  $SO_3^{2-}$ ,  $NO_2^-$ ,  $AsO_3^{3-}$ ,  $CrO_2^-$ ,  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  проявляють відновні властивості, оскільки в них атоми S, N, As, Cr, Fe знаходяться у стані з проміжним ступенем окиснення. Аналогічними властивостями володіють і деякі молекули, наприклад  $S^{+4}O_2$ ,  $C^{+2}O$ ,  $N^{+2}O$  тощо, у яких відповідні атоми знаходяться також в проміжному ступені окиснення. У реакціях окиснення-відновлення такі йони і молекули можуть віддавати електрони окисникам і переходити в стан з більш високим ступенем окиснення.

Таким чином, у техніці і лабораторному практикумі мають важливе значення відновники: атоми металів, водень (молекулярний і атомарний), C, CO,  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $H_2SO_3$ , HI, HBr, HCl,  $SnCl_2$ ,  $FeSO_4$ ,  $MnSO_4$ ,  $CrCl_3$ , NO,  $H_3PO_3$ ,  $HNO_2$ , та її солі,  $Na_2S_2O_3$ , щавлева кислота –  $H_2C_2^{+3}O_4$ , мурашина –  $HC^{+2}OOH$ , спирти, зокрема, етиловий  $C_2H_5OH$ , альдегіди, зокрема, оцтовий  $CH_3COH$ ,



деякі сполуки неметалів і металів, зокрема  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NaN}$ ,  $\text{LiH}$ ,  $\text{CaH}_2$ . Найсильнішим відновником слід вважати електричний струм на катоді.

## **6. Окисники**

Окисниками можуть бути нейтральні атоми і молекули, позитивно заряджені йони металів; складні йони і молекули, що містять атоми металів у найвищому ступені окиснення; складні йони і молекули, що містять атоми неметалів у позитивному ступені окиснення.

### **а) Нейтральні атоми**

Окисниками є атоми елементів, які мають на зовнішньому рівні 7, 6, 5 або 4 електрони, тобто  $p$ -елементи ( $s^2p^2 - s^2p^5$ ).

Типові окисники-неметали – це флуор, кисень, хлор, які мають велику спорідненість до електрону. Окисники приймають електрони, перетворюючись в негативні йони:  $E^0 + n\bar{e} \rightarrow E^{n-}$ .

У неметалів електронегативність, а, отже, і здатність приєднувати електрони, зменшуються в послідовності: F, O, Cl, N, Br, S, I, At, Se, P, Te, H, C, As, Si, B. Найсильніші окисники – атоми галогенів і кисень – приймають один або два електрони, найслабші – атоми елементів четвертої групи – приймають чотири електрони.

У головних підгрупах VII, VI, V і IV груп окисна здатність знижується з збільшенням радіусу атома, тобто зверху вниз. У неметалів окисні властивості виражені сильніше, ніж відновні.

### **б) Позитивно заряджені йони металів**

Усі позитивно заряджені йони металів у тій чи іншій мірі проявляють окисні властивості. Із них більш сильними окисниками є позитивно заряджені йони у високому ступені окиснення. Зокрема,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  – окисні властивості. Останні залежно від умов реакції можуть відновлюватися як до йонів у нижчому ступені окиснення, так і до нейтральних атомів.

Проте і катіони в низькому ступені окиснення можуть проявляти окисні властивості при взаємодії з типовими відновниками, наприклад, йони благородних металів (Au, Ag, Pt, Os, Ir, Pd, Ru, Rh) навіть в низькому ступені окиснення є сильними окисниками. Необхідно зрозуміти, що, чим більш активний метал як відновник, тим менш він хімічно активний в йонному стані як окисник і навпаки.

### **в) Складні йони і молекули, що містять атоми металів у найвищому ступені окиснення**

Типовими окисниками є речовини, що містять атоми металів у найвищому ступені окиснення, зокрема  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{HAuCl}_4$ , із яких вони намагаються перейти в стан з нижчим або нульовим ступенем окиснення.

### **г) Складні йони і молекули, що містять атоми неметалів у позитивному ступені окиснення**

До цих окисників належать оксигеновмісні кислоти, оксиди, що їх утворюють, а також солі, наприклад  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ , конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{NaOBr}$ ,  $\text{KClO}_3$  і ін. З цього стану вказані неметали намагаються перейти в стан з більш низьким ступенем окиснення.

У кислотах  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{TeO}_3$ , і їх солях, а також в  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ , Нітроген, Арсен, Сульфур, Селен, Телур і Манган знаходяться в проміжному ступені окиснення  $\text{N}^{+3}$ ,  $\text{As}^{+3}$ ,  $\text{S}^{+4}$ ,  $\text{Se}^{+4}$ ,  $\text{Te}^{+4}$  і  $\text{Mn}^{+6}$ . Ці речовини залежно від реакційної здатності компонентів і умов реакцій можуть проявляти як відновні, так і окисні властивості.

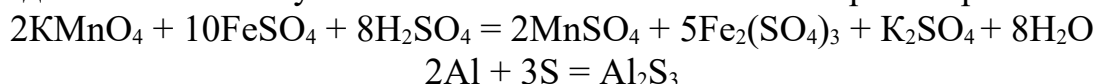
Таким чином, у техніці і лабораторній практиці мають важливе значення окисники: кисень  $\text{O}_2$ , озон  $\text{O}_3$ , галогени ( $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ );  $\text{KMnO}_4$ ;  $\text{MnO}_2$ ;  $\text{PbO}_2$ ;  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ;  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ;  $\text{CrO}_3$ ;  $\text{HNO}_3$  (і її солі);  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $\text{NaOCl}$  і ін.;  $\text{CaCl}(\text{OCl})$ ;  $\text{NaOBr}$  і ін.;  $\text{NaClO}_2$  і ін.;  $\text{KClO}_3$  і ін.; „царська горілка“; конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{SeO}_2$ ;  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{NaBiO}_3$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , електричний струм на аноді тощо.

Кількісною характеристикою окисно-відновної активності є електродні потенціали. **Чим менша алгебраїчна величина електродного потенціалу, тим легше речовина окиснюється, тобто є більш активним відновником і навпаки, чим більша алгебраїчна величина електродного потенціалу, тим сильніше виражені окисні властивості речовини.**

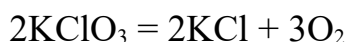
## 7. Класифікація окисно-відновних реакцій

Усі окисно-відновні реакції можна розділити на чотири групи:

1) реакції **міжмолекулярного** (міжатомного) окиснення-відновлення, які проходять зі зміною ступеня окиснення атомів елементів різних речовин:



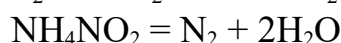
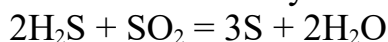
2) реакції **внутрішньомолекулярного** (внутрішньокристалічного) окиснення-відновлення – реакції, в яких окисник і відновник знаходяться в складі однієї і тієї ж речовини:



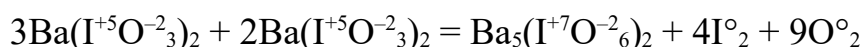
3) реакції диспропорціонування (дисмутації, самоокиснення-самовідновлення), в яких атоми елементу з проміжним ступенем окиснення змінюють його на вищий та нижчий:



4) реакції контрдиспропорціонування (конмутації): атоми одного і того ж елементу з різними ступенями окиснення набувають проміжного значення:



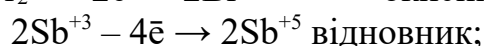
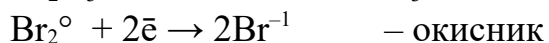
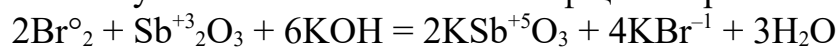
Реакцію термічного розкладу барій іодату відносять до усіх трьох типів:



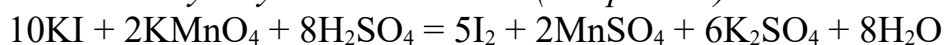
## 8. Складання рівнянь окисно-відновних реакцій

При складанні рівнянь окисно-відновних реакцій використовують різні методи урівнювання коефіцієнтів.

1) *Метод електронного балансу*. Дотримуються певної послідовності дій: а) складають схему реакції з урахуванням вихідних і кінцевих продуктів реакції; б) визначають ступені окиснення атомів елементів, що їх змінюють; в) випишують елементи, які змінили ступінь окиснення, складають рівняння електронного балансу і визначають головні коефіцієнти рівняння реакції:



2) *Метод аналізу ступенів окиснення (Некрасова)*:



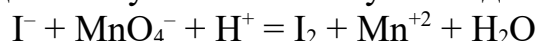
2      5

За цим методом, числа, що відповідають втраті та приєднанню електронів, підписують під відповідними елементами. Для знаходження коефіцієнтів, число, що стоїть під відновником, ставлять перед окисником, а число, що стоїть перед окисником – перед відновником.

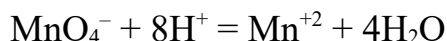
3) Для реакцій, які відбуваються у розчинах, віддають перевагу *іонно-електронному методу або методу напівреакцій*. При цьому окиснення та відновлення розглядають як окремі процеси. Наприклад, для попередньої реакції визначають не ступені окиснення, а заряди іонів, що беруть участь в окисненні та відновленні.

При складанні йонно-електронних рівнянь дотримуються певного порядку:

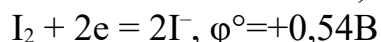
1) рівняння реакції записують в йонному вигляді:



2) якщо вихідна речовина містить більше атомів Оксигену, ніж продукт реакції, то у ліву частину напівреакції дописують стільки йонів  $\text{H}^+$ , скільки їх потрібно для зв'язування Оксигену, а у праву частину додають відповідне число молекул води:



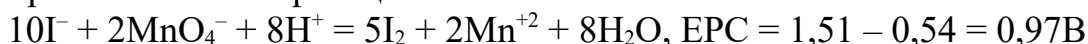
3) у довідникових таблицях знаходять значення стандартних редокс-потенціалів:



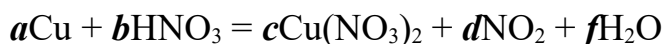
4) напівреакцію із меншим значенням потенціалу, яка відіграє роль відновника, записують у зворотному напрямку;

5) число електронів повинно дорівнювати сумарній зміні заряду йонів. Для цього реакції множать на такий множник, щоб зрівняти кількість електронів;

6) після цього рівняння обох напівреакцій підсумовують і записують йонне рівняння повної реакції:



4) Алгебраїчний метод Кістяківського базується на законі збереження числа атомів:



Щоб розрахувати коефіцієнти, складають систему алгебраїчних рівнянь: за Купрумом:  $a = c$ , за Гідрогеном:  $b = 2f$ , за Нітрогеном:  $b = 2c + d$ , за Оксигеном:  $3b = 6c + 2d + f$ . Розв'язавши систему рівнянь, отримують, що  $a = 1$ ,  $b = 4$ ,  $c = 1$ ,  $d = 2$ ,  $f = 2$ .

### 9. Залежність окисно-відновних реакцій від характеру середовища

Важливим фактором, що визначає перебіг окисно-відновних реакцій, є середовище. Так, наприклад, у кислому середовищі  $\text{KMnO}_4$  відновлюється до солей Mn (II), тобто відбувається процес:  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\varphi^\circ = +1,51\text{В}$ ), розчин знебарвлюється. У нейтральному середовищі чи слабколужному – до  $\text{MnO}_2$  – нерозчинної у воді речовини бурого кольору. Тобто  $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$  ( $\varphi^\circ = +0,59\text{В}$ ). У лужному середовищі утворюється  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  – розчинна у воді сполука зеленого кольору:  $\text{MnO}_4^- + 1\text{e}^- = \text{MnO}_4^{2-}$  ( $\varphi^\circ = +0,56\text{В}$ ).

## БІБЛІОГРАФІЯ

1. Голуб А. М. Загальна та неорганічна хімія: В 2 ч. / А. М. Голуб. – К.: Вища шк., 1971. – 442 с.
2. Григор'єва В. В. Загальна хімія / В. В. Григор'єва, В. М. Самійленко, А. М. Сич. – К.: Вища шк., 1991. – 431 с.
3. Кириченко В. І. Загальна хімія: Навч. посібн. / В. І. Кириченко. – К.: Вища шк., 2005. – 639 с.
4. Неділько С. А. Загальна й неорганічна хімія. Задачі та вправи / С. А. Неділько, П. П. Попель. – К.: Либідь, 2001. – 400 с.
5. Рейтер Л. Г. Теоретичні розділи загальної хімії: Навчальний посібник / Л. Г. Рейтер, О. М. Степаненко, В. П. Басов. – К.: Каравела, 2003. – 344 с.
6. Романова Н. С. Загальна та неорганічна хімія / Н. С. Романова. – К.: Вища шк., 1988. – 432 с.
7. Сиса Л. В. Неорганічна хімія в розрахункових задачах для комп'ютерного контролю знань / Л. В. Сиса, В. М. Сомов. – Луцьк: Видав. обл. друкарні, 2006. – 287 с.
8. Степаненко О. М. Загальна та неорганічна хімія. Том I, том II / О. М. Степаненко, Л. Г. Рейтер. – Київ: Педагогічна преса, 2002. – 765 с.
9. Телегус В. С. Основи загальної хімії / В. С. Телегус, О. І. Бодак, О. С. Заречнюк, В. В. Кінджибало. – Л.: Світ, 2000. – 424 с.
10. Дикерсон Р. Основные законы химии. Том I / Р. Дикерсон, Г. Грей, Дж. Хейт. – М.: Мир, 1982. – 652 с.

11. Дикерсон Р. Основные законы химии. Том II / Р. Дикерсон, Г. Грей, Дж. Хейт. – М.: Мир, 1982. – 620 с.
12. Зайцев О. С. Задачи и вопросы по химии / О. С. Зайцев. – М.: Химия, 1985. – 302 с.
13. Кульман А. Г. Общая химия / А. Г. Кульман. М.: Колос, 1978. 528с.
14. Некрасов Б. В. Основы общей химии / Б. В. Некрасов. – М.: Химия, 1965. – 519 с.
15. Николаев Л. А. Современная химия / Л. А. Николаев. – М.: Просвещение, 1970. – 544 с.
16. Полинг Л. Общая химия / Л. Полинг. – М.: Мир, 1974. – 846 с.
17. Романцева Л. М. Сборник задач и упражнений по общей химии / Л. М. Романцева, З. Л. Лещинская, В. А. Суханова. – М.: Высшая школа, 1991. – 288 с.
18. Угай Я. А. Общая химия / Я. А. Угай. – М.: Высшая школа, 1984. – 486 с.

**Навчально-методичне видання**

**Оксана Мар'янівна Строк,  
Інна Алімівна Іващенко**

## **ЗАГАЛЬНА ХІМІЯ**

Конспект лекцій

Друкується в авторській редакції