

Міністерство охорони здоров'я України
Запорізький державний медичний університет

Кафедра токсикологічної та неорганічної хімії



ЗАГАЛЬНА ХІМІЯ

Підручник

Для студентів вищих навчальних закладів фармацевтичного профілю

Запоріжжя 2015

УДК 54(075.8)

ББК 24.1я73

З-14

*Затверджено на засіданні Центральної методичної ради ЗДМУ,
протокол № 6 від 20.05.2015 року.*

Авторський колектив:

Панасенко О. І., Василега-Дерибас М. Д., Буряк В. П., Кремзер О. А.,
Мельник І. В., Парченко В. В., Щербина Р. О., Сафонов А. А., Постол Н. А.,
Гоцуля А. С., Куліш С. М., Саліонов В. О.

Рецензенти:

Петюнін Г. П. доктор фармацевтичних наук, професор, завідувач кафедри клінічної біохімії, судово-медичної токсикології та фармації, Харківської медичної академії післядипломної освіти.

Омельянчик Л. О. доктор фармацевтичних наук, професор, завідувач кафедри хімії Запорізького національного університету.

Загальна хімія: підручник / Панасенко О. І. [та ін.]. – Запоріжжя, 2015.
-422 с.

Підручник складено з урахуванням кредитно-модульної системи та у відповідності до типової програми навчальної дисципліни «Неорганічна хімія» для студентів напрямку підготовки спеціальностей 7.12020101 «Фармація» і 7.12020104 «Технологія парфюмерно-косметичних засобів» вищих навчальних закладів фармацевтичного профілю III–IV рівнів акредитації. Рекомендовано для використання при вивченні дисципліни, підготовці студентів до практичних занять з неорганічної хімії.

ISBN

© Панасенко О. І., Буряк В. П., Кремзер О. А.

© Запорізький державний медичний університет, 2015

Передмова	7
Вступ.....	9
Тема 1. Хімія в системі природничих наук. Історія розвитку хімії. Атомно-молекулярне вчення	12
1.1 Термін «хімія».....	12
1.2 Наука хімія та її предмет	12
1.3 Метод хімії.....	14
1.4 Значення хімії для розвитку медицини і фармації.....	16
1.5 Хімічний елемент, проста речовина і хімічна сполука.....	17
1.6 Умовні позначення ступеня чистоти (класифікація речовин за чистотою).....	18
1.7 Теоретичні основи очищення речовин.....	20
1.8 Фізичні константи, як спосіб ідентифікації речовин	23
1.9 Основні етапи передісторії хімії.....	26
1.10 Зародження хімічної атомістики	27
1.11 Атомно-молекулярне вчення	30
1.12 Атомно-молекулярна теорія.....	31
1.13 Значення атомно-молекулярної теорії	33
1.14 Поняття про атом і молекулу	33
1.15 Визначення молекулярних мас	35
1.16 Відносна атомна і молекулярна маси. Масова частка елемента	38
1.17 Кристалічний стан речовин і формульна маса	40
Тема 2. Класифікація та номенклатура неорганічних сполук.....	44
2.1. Назви і символи хімічних елементів	44
2.2 Назви простих речовин.....	47
2.3 Загальні правила номенклатури ІЮПАК щодо складних речовин	49
2.4 Назви бінарних сполук	50
2.5 Бінарні гідрогенові сполуки.....	51
2.6 Бінарні оксигенові сполуки - оксиди, пероксиди. Супероксиди (оксогеніди) та озоніди	52
2.7 Бінарні галогеніди.....	53
2.8 Назви складніших сполук.....	53
2.9 Гідроксиди металів	53
2.10 Кислоти і середні солі.....	54
2.11 Кислі солі.....	58
2.12. Основні солі.....	59
2.13 Подвійні солі	59
2.14. Кристалогідрати	59
2.15 Хімічні формули.....	64
Тема 3. Основні закони хімії	66
3.1 Закон збереження маси і енергії	66
3.2 Закон сталості складу	67
3.3 Закон кратних відношень	67
3.4 Закон об'ємних відношень	69
3.5 Закон Авогадро.....	69
3.5.1 Молярний об'єм газів.....	71
3.5.2 Зв'язок між густиною газу і його молекулярною масою.....	71
3.6 Приведення газів до нормальних умов, рівняння Клапейрона-Менделєєва.....	72
3.7 Хімічні формули та їхні типи.....	73
3.8 Хімічні рівняння.....	76
3.8.1 Класифікація хімічних реакцій.....	77
3.9 Стехіометрія	78
3.10 Розрахунки за хімічними формулами та рівняннями	78
Тема 4. Поняття еквівалента речовин.....	80
4.1 Історичний екскурс	80
4.2. Визначення еквіваленту.....	82
4.3. Еквівалент в окисно-відновних реакціях.	83
4.4. Приклади розв'язання задач.....	87
Тема 5. Будова атома.....	94
5.1 Основні етапи і діалектика розвитку вчення про будову атома	94
5.2 Принцип Паулі	97
5.3 Принцип найменшої енергії.....	97
5.4 Правила Клечковського	98

5.4.1 Перше правило (принцип найменшої енергії)	98
5.4.2 Друге правило	98
5.5 Правило Гунда.....	100
5.6 Спінова теорія валентності	103
5.7 s-Елементи (елементи головних підгруп I і II груп, а також Гідроген та Гелій).....	104
5.8 p-Елементи.....	109
5.9 d-Елементи.....	117
5.9 f-Елементи	122
5.10 Будова ядра.....	126
5.11 Атомні спектри.....	127
5.12 Корпускулярно-хвильовий дуалізм мікрочастинок. Рівняння Луї де Бройля	129
5.13 Природна радіоактивність.....	130
5.14 Штучна радіоактивність	131
5.15 Радіоактивні препарати	133
Тема 6. Періодичний закон Д. І. Менделєєва	135
6.1 Перші спроби систематики хімічних елементів.....	135
6.2 Д. І. Менделєєв і відкриття періодичного закону	138
6.3 Електронна будова атомів і періодична система елементів Д. І. Менделєєва.....	140
6.4 Значення Періодичного закону і Періодичної системи хімічних елементів Д. І. Менделєєва	143
6.5 Періодичність властивостей хімічних елементів	145
6.6 Спорідненість атома до електрону. Електронегативність атома	147
6.7 Атомні та йонні радіуси	149
Тема 7. Природа хімічного зв'язку і будова хімічних сполук	151
7.1 Хімічний зв'язок і валентність	151
7.2 Енергія хімічного зв'язку.....	152
7.3 Довжина хімічного зв'язку	153
7.4 Електричний момент диполя і спрямованість зв'язку.....	155
7.5 Іонний зв'язок	157
7.6 Ковалентний зв'язок.....	159
7.7 Поняття про квантову хімію	160
7.8 Метод валентних зв'язків (МВЗ).....	161
7.9 Валентність і МВЗ.....	164
7.10 Насичуваність ковалентного зв'язку	167
7.11 Поляризація хімічного зв'язку	167
7.12 Спрямованість ковалентного зв'язку.....	170
7.13 Кратність хімічного зв'язку	174
7.14 Про зв'язки з надлишком і дефіцитом валентних електронів	176
7.15 Поняття про метод молекулярних орбіталей.....	177
7.16 Порівняння МВЗ і ММО	180
7.17 Металічний зв'язок.....	181
7.18 Хімічний зв'язок в твердих неорганічних речовинах	185
7.19 Електростатична міжмолекулярна взаємодія	186
7.20 Поняття про водневий і міжмолекулярний зв'язки	187
Тема 8. Вчення про розчин	189
8.1 Визначення розчину.....	189
8.2 Типи розчинів	190
Тема 9. Способи вираження складу розчинів	198
9.1 Парціальні мольні величини	198
9.2 Класифікація розчинів	199
9.3 Недоліки простого фізичного трактування розчинів	199
9.4 Розчин електролітів. Теорія електролітичної дисоціації	200
9.5 Іонні реакції	203
9.6 Іонні рівноваги	205
9.7 Поняття про активності	207
9.8 Гідратація в розчинах. Розвиток поглядів д. І. Менделєєва	208
9.9 Теплоти розчинення, енергія гідратації	209
9.10 Вплив іонів на структуру води.....	212
9.11 Крайні випадки взаємодії іона і води	213
9.12 Добуток розчинності, іонний добуток. Константа дисоціації.....	213
9.13 Протоліфічна теорія кислот і основ.....	216
9.14 Кислоти і основи Льюїса	217
Тема 10. Колігативні властивості розчинів.....	218

10.1 Закон Генрі. Закон розподілу	218
10.2 Закон Рауля	219
10.3 Склад пари сумішей	219
10.4 Температура замерзання і кипіння розчинів	220
10.5 Розчинність речовин в рідинах	222
10.6 Осмотичний тиск. Закон Вант - Гоффа	223
10.7 Визначення рН, індикатори	224
10.8 Вибір індикатора	227
10.9 Буферні дії	228
10.10 Гідроліз	228
10.11 Константа гідролізу	230
10.12. Утворення комплексних сполук при гідролізі	232
10.13. Типи кислот	234
10.14 Сила кислот	235
10.15 Колоїдні системи	237
10.16 Стабільність колоїдних систем	239
10.17 Коагуляція колоїдних систем	240
10.18 Основні уявлення теорії фаз	241
Тема 11. Основні поняття хімічної термодинаміки. Перший закон термодинаміки.	
Термохімія	247
11.1 Внутрішня енергія. Ентальпія	250
11.2 Стандартні ентальпії утворення речовин	255
11.3 Стандартні ентальпії згоряння речовин	256
11.4 Стандартна ентальпія розчинення та гідратації (сольватації)	256
11.5 Стандартні ентальпії фазових перетворень	259
11.6 Закон Лавуазьє—Лапласа	260
11.7 Закон Гесса	260
Тема 12. Другий закон термодинаміки. Напрявленість хімічних процесів	264
12.1 Ентропія	264
12.2 Ентропія та імовірність	265
12.3 Характеристичні функції. Рівняння Гіббса - Гельмгольца	270
12.4 Енергія Гіббса	279
Тема 13. Швидкість та механізми хімічних реакцій. Каталіз	286
13.1 Поняття про механізми реакції	288
13.2 Чинники, що впливають на швидкість хімічних реакцій в гомогенних та гетерогенних системах	291
13.3 Теорія зіткнень	295
13.4 Каталіз	300
13.5 Швидкість гетерогенних реакцій	304
Тема 14 Хімічна рівновага	306
14.1 Умови незворотності хімічних реакцій	306
14.2 Застосування закону діючих мас до врівноважених систем	308
14.3 Зсув хімічної рівноваги. Принцип Ле-Шательє	310
14.4 Зсув хімічної рівноваги	311
Тема 15. Теорія сильних і слабких електролітів	316
15.1 Основні положення	316
15.2 Механізм електролітичної дисоціації	317
15.3 Ступінь дисоціації. Фактори, що впливають на ступінь дисоціації	318
15.4 Властивості основ, кислот та солей у світлі теорії електролітичної дисоціації	320
15.5 Теорія розчинів сильних електролітів Дебая і Хюккеля	324
15.6 Константа дисоціації	326
Тема 16. Рівновага в розчинах малорозчинних електролітів	329
16.1 Рівновага між розчином і осадом малорозчинних електролітів. Добуток розчинності (ДР)	329
16.2 Умови утворення та розчинення осадів	331
16.2.1 Розчинність речовини	331
16.2.2 Умови утворення осаду	332
16.2.3 Послідовність осадження	332
16.2.4 Умови, що впливають на розчинність	333
Тема 17. Теорії кислот і основ. Дисоціація води, рН	336
17.1 Теорія кислот і основ (Арреніуса, Бренстеда-Лоурі, Льюїса)	336
17.1.1 Кислоти та основи	336
17.2 Кислоти. Класифікація кислот	338

17.3 Основи.....	346
17.4 Дисоціація води. Йонний добуток води.....	350
17.5 Водневий та гідроксильний показник (рН та рОН) розчинів слабких та сильних кислот і основ	352
Розділ 18. Протолітичні процеси та їх направленість.....	354
18.1 Протолітичні реакції та теорія Бренстеда–Лоурі	354
18.2 Гідроліз	357
18.3 Ступінь та константа гідролізу	360
18.4 Роль гідролізу в організмі людини	362
Тема 19 Реакції з перенесенням електронів.....	364
19.1 Окислювачі та відновники	365
19.1.1 Окислювачі.....	365
19.1.2 Відновники.	366
19.2 Класифікація окислювально-відновних реакцій (ОВР).....	366
19.3 Методи складання рівнянь ОВР	367
19.4 Окисно-відновлювальні реакції які протікають у кислому середовищі	368
19.5 Окислювально-відновні реакції які протікають в лужному середовищі	372
19.6 Реакції окислення-відновлення, які протікають в нейтральному середовищі.....	376
19.7 Електродні потенціали - міра окислювально-відновних властивостей речовин	379
Тема 20. Реакції комплексоутворення. Координаційні сполуки	384
20.1 Координаційна теорія А. Вернера. Склад комплексних сполук	384
20.2 Хімічний зв'язок в комплексних сполуках	387
20.3 Метод валентних зв'язків (МВЗ).....	387
20.4 Теорія кристалічного поля (ТКП).....	389
20.5 Метод молекулярних орбіталей (ММО)	390
20.6 Способи отримання комплексних сполук.....	390
20.7 Класифікація комплексних сполук.....	390
20.8 Номенклатура комплексних сполук	392
20.9 Ізомерія комплексних сполук	393
20.10 Властивості комплексних сполук	394
20.11 Застосування в медицині комплексних сполук	398
ЛІТЕРАТУРА.....	402
Додатки.....	406

*Медик без довольного знання
химии совершенен быть не может*
М. В. Ломоносов

Передмова

Основи викладання загальної хімії та хімії елементів були закладені ще у XIX сторіччі видатним хіміком М.М. Зініним. Медицину і фармацію у ті часи вивчали переважно в університетах, і тому курс хімії для медиків і фармацевтів уявляв собою адаптовану до потреб фармації модель університетського курсу: окремі розділи загальної хімії, хімії елементів, аналітичної, органічної, фізичної та колоїдної хімії.

З 2010 – 2011 навчального року до учбового плану вищих фармацевтичних навчальних закладів та фармацевтичних факультетів вищих медичних навчальних закладів III – IV рівнів навчання введений курс загальної хімії та хімії елементів, який був розроблений у відповідності з умовами Болонського процесу і призначений для викладання загального курсу студентам для спеціальностей « Фармація» 7.110201 та 7. 12020104 – «Технологія парфумерно-косметичних засобів» відповідно напрямку підготовки 1102 та 1202. Підручник створено у відповідності з освітньо-кваліфікаційними характеристиками (ОКХ) і освітньо-професійними програмами (ОПП) підготовки фахівців за згаданими спеціальностями, що затверджені МОН України, навчальним планом, розробленим на засадах Європейської кредитно – трансферної системи (ECTS) і затвердженим наказом МОЗ України №930 від 07.12.2009 р. за навчальним планом спеціальності 7.110201 «Фармація» і 7.12020104 «Технологія парфумеро-косметичних засобів» (освітньо-кваліфікаційний рівень - спеціаліст) вивчення загальної хімії та хімії елементів здійснюється в продовж I і II семестрів 1-го року навчання.

Підручник структурований за темами відповідно до вимог «Рекомендацій щодо розроблення навчальних програм навчальних дисциплін» (наказ МОЗ України від 12.10.2009 р. №492).

Метою запропонованого підручника є наповнення змістом програми курсу «Неорганічна хімія». В основу підручника покладено багаторічний досвід викладання неорганічної хімії на кафедрі токсикологічної та неорганічної хімії Запорізького державного медичного університету.

Підручник (загальна хімія) складається з 20 розділів. В першій частині підручника викладені наступні розділи : 1. Хімія в системі природних наук.

Історія розвитку хімії. Атомно-молекулярне вчення. 2. Класифікація та номенклатура неорганічних сполук. 3. Основні закони хімії. 4. Поняття про еквівалент речовин. 5. Будова атома. 6. Періодичний закон Д.І. Менделєєва. 7. Природа хімічного зв'язку. 8. Вчення про розчини. 9. Способи вираження складу речовини. 10. Колігативні властивості розчинів. 11. Основні поняття хімічної термодинаміки. Перший закон термодинаміки. Термохімія. 12. Другий закон термодинаміки. Напрявленість хімічних процесів. 13. Швидкість та механізм хімічних реакцій. 14. Хімічна рівновага. 15. Теорія сильних електролітів. 16. Рівновага в розчинах малорозчинних електролітів. 17. Теорія кислот і основ. Дисоціація води. 18. Реакції з перенесенням електронів. 20. Реакції комплексоутворення.

Правила ІЮПАК дозволяють використання невеликої кількості несистемних, спеціальних назв, таких як вода, амоніак, амоній. Згідно державної фармакопеї України у фармації застосовуються тривіальні назви, наприклад соляна кислота, гашене вапно, сода і т.д.

На форзаці підручника вміщена періодична система елементів Д.І. Менделєєва, у якій наведені назви хімічних елементів та простих речовин.

Усі зауваження і побажання, які будуть спрямовані на покращення підручника, будуть сприйняті із вдячністю.

Автори.

Вступ

З давніх часів людина спостерігала хімічні явища в природі та намагалася використати їх для покращення умов свого існування.

До витоків хімії як науки відносять атомістичну уяву про будову речовини, що була розроблена стародавніми грецькими філософами, які у своїй багатій спадщині залишили нам філософію природи, яка з часом стала фундаментом сучасної науки.

Термін «хімія» прийшов до нас від арабів, які перетворили його у «алхімію». Цей період розвитку хімії, який зараз називають періодом алхімії, тривав із III по XV сторіччя. Від алхіміків сучасна наука успадкувала виключно цінний метод праці - експеримент.

Реформу алхімії почав з XV сторіччя Т. Парацельс. В результаті виник новий напрямок – застосування хімії в медицині та фармації – ятрохімія (грец. ятрос – лікар). Т. Парацельс (1493-1541) вважав, що справжня мета хімії полягає не у одержанні золота, а у виготовленні ліків, оскільки здоровий організм вміщує у собі чітко визначену кількість хімічних речовин, а хвороби виникають у випадку їх змін.

Перетворення хімії в науку відбулося тоді, коли значних успіхів досягла математика, і з її допомогою фізики (Р.Бойль, Е.Маріот, Г.Кавендиш, Дж.Пристлі, А.Авогадро, С.Каніцаро) фундаментально вивчили гази. Сполучення результатів дослідження газів із величезним досвідом алхіміків і ятрохіміків стало найважливішим етапом у становленні хімії як окремої галузі природознавчих наук.

Значний внесок у розвиток хімії внесли медики та фармацевти. Окрім згаданого Парацельса (справжнє ім'я – Філіп Ауреол Теофраст Бомбаст фон Гогенгейт) це і німецький лікар Т.Е. Шталь (1659-1734), який запропонував теорію флогістону і французький фізіолог А.Ф. Фуркруа (1755-1809), який сприяв встановленню анти флогістонній теорії. Він видав 11 томів «Системи хімічних знань».

Шведський фармацевт К.В. Шеєле (1742-1786) розробив методики одержання нітрогену, кисню, багатьох мінеральних і органічних кислот, зокрема синтезував з CO_2 , C і NH_3 , ціанідну кислоту, описав її запах і навіть смак.

Німецький судовий лікар Ю.Р. Майєр (1814-1878) за правом вважається разом із Д. Джоулем (1818-1889) основником термодинаміки. Значна частина наукових праць лікаря-фізіолога І.М. Сеченова (1829-1905) присвячені застосуванню в медицині хімічних методів дослідження. Він детально вивчив, як переноситься CO_2 з тканин до крові, а із неї у легені.

У XX сторіччі з'явилися істотні зміни у галуззі методів хімічних і

фізико-хімічних досліджень. Перед усім це стосується рентгеноструктурного аналізу, з допомогою якого почали вивчати будову кристалічних речовин і геометрію молекул. Метод рентгенівської спектроскопії знайшов застосування у визначенні енергії орбіталей та ефективних зарядів. Такі спектроскопічні методи, як ядерний магнітний резонанс, електронний парамагнітний резонанс, гамма-резонансна спектроскопія, активно використовуються для дослідження будови неорганічних сполук, кінетики та механізмів зазначених реакцій. Розвиток оптичних досліджуваних методів, в частковості електронної та інфрачервоної спектроскопії, спектрополяриметрії, мас-спектроскопії, відкрив нові можливості у хімічному аналізі неорганічних сполук.

Більшість хімічних процесів, які відбуваються в природі, при вивченні неорганічного синтезу та при створенні лікарських засобів базуються на основі теоретичних законів неорганічної хімії. Наприклад, зміна структури та функції клітин крові у розчинах кровозамінників пояснюється законами осмотичного тиску і розподіленням йонів електролітів між клітинами і зовнішнім середовищем - законами мембранної рівноваги Донана; механізм передавання нервових імпульсів – положеннями теорії електролітичної дисоціації; сталість концентрації йонів H^+ у біологічних рідинах у значній мірі залежить від наявності у їх складі буферних систем, учення про окисно-відновні реакції в організмі людини, що обумовлені надходженням і витратою енергії.

Неорганічна хімія вивчає загальні закони хімії, електронну будову хімічних елементів та реакційну здатність їх у вигляді окремих атомів, молекул та хімічних сполук, теорію хімічного зв'язку у комплексних сполуках.

Жодна з наук не відкрила перед людством такі значні перспективи і не зробила для нього більше, ніж загальна хімія та хімія елементів.

Прогрес сучасної фармації обумовлений досягненнями у хімії. Позитивний ефект у лікуванні на 70% визначається наявністю лікарських препаратів, значна кількість яких синтезована хіміками.

Неорганічна хімія забезпечує багатогранною інформацією таких профілів, як фармацевтичний (загальна хімія, хімія елементів, органічна хімія, фізична і колоїдна хімія, аналітична хімія, біологічна хімія, фармацевтична хімія, фітохімія, токсикологічна хімія) і клінічний (патологічна фізіологія, фізіологія, фармакологія, анестезіологія та інші). В свою чергу, зазначені дисципліни як джерело первинної інформації впливають на розвиток неорганічної хімії.

Широке застосування хімії у фармації та медицині ще раз підкреслює

мудрість думки бувшого студента Києво-Могилянської академії, великого вченого М.В. Ломоносова: «...медик без довольного познання химии совершенен быть не может».

Тема 1. Хімія в системі природничих наук. Історія розвитку хімії. Атомно-молекулярне вчення

1.1 Термін «хімія»

Вперше термін «хімія» зустрічається в трактаті Зосімуса (2–3 ст. н. е.), який пов'язує це слово з мистецтвом перетворення неблагородних металів у золото та срібло. Зосімус вважав, що родоначальником цього мистецтва був Єгипет, точніше єгипетські жерці. Північну частину Єгипту називали Хемі. Ця назва за легендою пов'язується з ім'ям сина Ноя Хемеса (або Хама), який немовби викрав книги чорної магії і передав їх єгипетським жерцям. Отже, за твердженнями стародавніх істориків, слово «хімія» (правильніше хемія) відноситься до мистецтва Хемеса – «першого хіміка».

Зародження хімії з Північним Єгиптом пов'язує також давньогрецький історик Плутарх, який твердить, що в давнину чорнозем Північного Єгипту називали хеміа. Через це довгий час прийнято було відносити слово «хеміа» (сучасне хімія) до всякої чорної справи. Цікаво відзначити, що дуже близьке співзвуччя зі словом «хімія» мали назви підробленого під золото металічного стовпу (хюмейя), який виготовляли в Єгипті в давнину і видавали його за справжнє золото, та спеціального еліксиру (кіміа), за допомогою якого немовби можна було перетворити різні метали в золото.

З вищезгаданого видно, що слово «хімія» вперше було вжито у відношенні до дій та речовин, які переслідували далеко не благородні цілі. Хімією спочатку називалося таємниче мистецтво, покликком якого було одурманення людей, виготовлення різних підробок, фальшивих замінників благородних металів і в кращому випадку виробництво фарб та різних металічних стовпів. Ще у XVII – XVIII ст. у Росії слово «хімік» було лайливим та образливим.

1.2 Наука хімія та її предмет

Значення слова «хімія» в наш час нічого спільного не має з його першим тлумаченням. Це слово тепер відповідає науці, яка досягла величезних успіхів і сформувалася внаслідок спростування чудодійного мистецтва всього два століття тому назад.

Хімія – це матеріалістична наука, яка не мириться з вигаданими істинами, а вивчає лише матеріальну природу.

Усе, що оточує нас, є матерія. Матерія існує незалежно під свідомості людини і сприймається нею за допомогою органів чуття. Тепер відомо взагалі дві форми матерії: речовинна та матерія поля. До останньої форми відноситься матерія електромагнітного, гравітаційного, ядерного та інших

полів, різні мікрочастинки, які не мають маси спокою. До речовинної форми матерії відноситься вода, земля, повітря, вугілля, фосфор, водень і навіть електрони, нейтрони і т. д. Окремий вид речовинної матерії з певними хімічними властивостями називається речовиною.

Основною властивістю матерії є її здатність рухатися. Усі зміни матерії відбуваються у просторі й часі відповідно до законів природи. Але рух матерії може бути кількох видів, а саме: механічний, ядерний, хімічний, біологічний і навіть геологічний. Коли говорять про різні види руху матерії, то при цьому мають на увазі не тільки найпростіше переміщення тіл у просторі, але й всяке їх перетворення чи змінювання. Танення льоду, іржавіння заліза, зсув гори, випадання дощу, світіння електричної лампочки, проростання зерна в ґрунті і т. д. – усе це рух матерії. Нема матерії без руху і нема руху без матерії.

В той час як механічна форма руху здійснюється при простих переміщеннях тіл у просторі, фізична – при зміні зовнішнього стану речовин або тіл, біологічна при розвитку живих організмів, хімічний рух пов'язаний зі зміною внутрішньої природи речовини, їх складу або структури (внутрішньої будови).

При ядерній формі руху теж відбувається корінна зміна внутрішньої природи речовини, але ця форма руху в значній мірі пов'язана з матерією поля.

Хімія вивчає хімічну форму руху, тобто хімічні реакції (перетворення одних речовин в інші), а також склад та властивості речовин, які складніші за електрони та ядерні частинки (нуклони). Хімія має відношення до таких перетворень речовин, при яких утворюються нові молекули, кристали, вільні радикали, йони або атоми.

На противагу хімічним перетворенням при фізичних змінах речовин їх молекули чи кристали зберігають постійний склад. Якщо взяти скляну пластинку і нагріти її в полум'ї газового пальника до червоного жару, а потім охолодити на повітрі, то можна помітити, що скло залишається склом: і природа, і склад скла не змінюються. При нагріванні та охолодженні скла відбувалися фізичні перетворення. Коли ж стрічку магнію внести в полум'я пальника, то вона спалахує, випромінюючи сліпуче світло. Після закінчення горіння магній немовби перестав існувати, а точніше перетворився у білий порошок оксид магнію. Це вже зовсім інша речовина, і за складом, і за властивостями вона різко відмінна від металічного магнію. Оскільки при горінні магній перетворився в іншу речовину, то сам процес уже буде хімічним, а не фізичним.

Хімічна форма руху може іноді відбуватися і без зовнішньої зміни

складу речовин. Так, при охолодженні нижче - 15°C біле олово перетворюється в сіре, яке за своїми властивостями помітно відрізняється від вихідної речовини. Перетворення однієї видозміни олова на іншу, як і полімеризація NO₂ або ізомеризація роданіду амонію в тіосечовину, є хімічні реакції, хоч при цьому вихідні та кінцеві речовини мають однаковий склад. Під час цих реакцій змінюється структура або молекулярний склад новоутворюваних речовин порівняно з вихідними.

Отже, хімія вивчає речовини та їх перетворення. Речовини бувають органічні, які містять у своєму складі вуглець, сполучений з воднем, киснем, азотом, сіркою і фосфором, та неорганічні - всі інші. Перші з цих речовин вивчає органічна хімія. На відміну від органічної неорганічна хімія вивчає речовини неорганічної природи. Крім того, неорганічна хімія вивчає властивості всіх елементів.

Основні закони хімії лежать в основі загальної хімії. Оскільки вивчення основних законів найдоцільніше проводити паралельно з вивченням всіх хімічних елементів, то перший курс хімії називають загальною та неорганічною хімією.

1.3 Метод хімії

Хімія допомагає пізнавати природу. Всяке пізнання взагалі відбувається в три стадії: від живого споглядання через абстрактне мислення до практики. Наші органи чуття сприймають певні прояви речовин: колір, запах, смак, твердість, звукові ознаки тощо.

Живе споглядання – це перше джерело всіх знань про речовину. Хімікам часто доводиться спостерігати осадження речовин з розчину, а тому важливим проявом речовин є їх розчинність. Так, за утворенням осаду при зливанні розчинів солей сульфату натрію та хлориду барію можна одержати інформацію про появу третьої речовини сульфату барію. За смаковими якостями можна робити висновок про присутність кислот (кислий смак), цукру, сахарину, йонів свинцю та берилію (солодкі). Дуже часто доводиться розпізнавати речовини за кольором. Так, за кольором зручно відрізнити газуватий бром (бурий) від газуватого йоду (фіолетовий) або хлору (жовто-зелений). За запахом перелічені речовини не можна розрізнити. Іноді живе споглядання зводиться до чуття дотику (слизькі на дотик луги, розчин соди), чуття слуху (потріскування олова при згинанні палички).

Але одного споглядання не досить для проникнення в суть явища. Кожна речовина або явище будуть охарактеризовані досить повно, коли для них точно визначені найрізноманітніші властивості. Для повноти пізнання речовин необхідно знати також зв'язок між окремими властивостями, що їх

дає живе споглядання. Це досягається абстрактним мисленням. Одержавши перші відомості про явища чи речовину, спостерігач повинен їх осмислити, зіставити в уяві дане явище чи речовину з іншими, а то й передбачити місце в ряду інших, добре вивчених речовин чи явищ. При абстрактному мисленні висуваються певні гіпотези, які об'єднують собою спільні ознаки багатьох властивостей однієї речовини або навіть кількох явищ чи речовин. Вивчення будь-якого процесу чи факту не може обійтися без абстрактного мислення. Так, при спалюванні сріблястого металу одержуємо білий оксид, який, будучи внесений у воду, дає розчинний гідроксид з лужними властивостями. При додаванні до розчину цього гідроксиду сірчаної кислоти спостерігається випадання білого осаду, який не розчиняється в кислотах і лугах. З одержаних відомостей напрошується гіпотеза, що взятий нами метал - барій. Але подібні властивості має і стронцій, і радій, і навіть кальцій. Тому для остаточного пізнання не можна обмежитись абстрактним мисленням.

Щоб гіпотеза була корисною для вивчення не тільки даної, але й інших речовин, її необхідно перевірити. Це здійснюється на практиці, за допомогою досліду, тобто спеціальним відтворенням явища у лабораторії. Перевірка хімічної гіпотези може здійснюватися двоюко: методом аналізу та синтезу. Якщо гіпотеза підтверджується дослідом, вона стає теорією або законом.

На відміну від гіпотези теорія може бути поширена не тільки на добре відомі факти, вона допомагає робити передбачення про існування ще невиявлених фактів та закономірностей. Так, одержання окремих даних про барій, стронцій, кальцій привело спочатку до висунення гіпотези про подібність цих елементів між собою. Перевірка на досліді підтвердила цей висновок і дозволила зробити передбачення про існування аналогічних груп інших елементів та ін.

Теорія стає провідною силою пізнання хімічних процесів лише завдяки підтвердженню її на практиці. Теорія, по суті, є узагальненням досліду та практики. Таким чином, широко користуючись практичними методами (аналізом і синтезом) для дослідження речовин, хімія одночасно займається і теоретичними узагальненнями, необхідними для передбачення нових фактів.

Кожний хімік, ставлячи певний дослід, спочатку задається якоюсь ідеєю. Якщо така ідея або гіпотеза не підтверджується на досліді, вона не може бути корисною в пізнанні певних явищ і, як правило, відкидається. Дуже рідко, але трапляється, що хибна гіпотеза відіграє позитивну роль у пізнанні того або іншого явища.

Здебільшого ж нові явища легше відкриваються завдяки передбаченню їх науковою теорією. Тому особливо цінними і важливими є ті гіпотези, що допомагають розвитку науки, які підтверджуються на досліді і

переростають у теорію.

Помилково було б думати, що розроблені вченими теорії вічні, що те або інше поняття – непорушні. Наші знання про природу, як і сама природа, постійно розвиваються. Кожна теорія, яка б вона точна і правильна не була, з часом поповнюється новими даними про природу, а тому поглиблюється, уточнюється. Тому всякий хімік повинен турбуватися не тільки про перевірку гіпотез, користуючись дослідом, а й розвивати старі та створювати нові теорії, поглиблювати і розширювати зміст понять. Отже, хімія — це теоретична наука. Недарма М. В. Ломоносов відмічав, що «хімік повинен бути і філософом».

1.4 Значення хімії для розвитку медицини і фармації

Хімія займає одне з провідних місць у розвитку фармації, адже без досягнень науки хімії було б неможливо виготовляти практично жодного лікарського препарату. Але зв'язок хімії з фармацією та медициною має давнє коріння. Так, у середні століття алхіміки неодноразово робили спроби втрутитися в медицину і часто лікар, і хімік сполучалися в одній особі. Проте алхімічні теорії не могли принести користі практичній медицині, тому що вони ґрунтувалися не на досвіді, а на упереджених і помилкових твердженнях і, як правило, вели до помилок. Випадкові успіхи хіміків і використання народного досвіду все-таки допомагали медикам, і контакти між ними і хіміками ніколи не переривалися.

В даний час всі лікарські речовини можна розділити на неорганічні і органічні. Їх отримують як з природної сировини, так і штучним шляхом, тобто в результаті синтезу.

Отримання лікарського препарату дуже трудомісткий процес, який вимагає участі в своєму процесі людей – фахівців різних областей знань: хіміків, біологів, мікробіологів, фармакологів, технологів, токсикологів і т.д.

До моменту розвалу Радянського Союзу країна виробляла близько 3000 тисяч найменувань індивідуальних субстанцій (у той час як розвинуті країни для найбільш повного вирішення проблем охорони здоров'я повинні випускати за нормативами ВООЗ 12000 – 15000 тисяч індивідуальних субстанцій). Хіміко-фармацевтичні заводи України виробляли в основному лікарські форми: пігулки, мазі, суспензії, розчини, ін'єкційні лікарські форми, капсули, аерозолі і т. інш. Однак вітчизняна хіміко-фармацевтична промисловість в основному забезпечувала населення нашої країни лікарськими засобами для лікування більшості захворювань (це були високоефективні препарати: сульфаніламід, антибіотики, алкалоїди, гормональні препарати, інсулін та інш.).

В даний час в Україні створюються і проводять велику роботу по синтезу і дослідженню нових лікарських препаратів найбільший науково-виробничий центр (Державний науковий центр лікарських засобів, м. Харків). Також слід сказати, що у вирішенні проблеми створення оригінальних вітчизняних препаратів беруть участь науковці медичних та фармацевтичних ВУЗів нашої країни. Тому, хімія як наука має величезне значення для розвитку фармації та медицини.

1.5 Хімічний елемент, проста речовина і хімічна сполука

Закон збереження ваги речовин став науковою основою для створення перших понять хімії. Завдяки цьому законові вже сам Ломоносов, а особливо Лавуаз'є дають перші уявлення про хімічні елементи та різні види речовин. Як не дивно, але Ломоносов розрізняє хімічний елемент і просту речовину майже так, як це прийнято зараз.

Уже наприкінці XVIII ст. під хімічним елементом стали розуміти хімічно найпростішу складову частину речовин. Тоді ж індивідуальною хімічною речовиною називали чисту речовину, яка володіє певними властивостями. Такі речовини було названо індивідуальними подібно до окремих видів у біології та мінералогії.

Аналіз різних індивідуальних речовин показав, що одні з них містять якусь одну складову частину (елемент), а інші – дві або більше. Так, у чистій сірці, яка зустрічається у природі, аналізом можна виявити лише одну складову частину – сірку. Коли ж взяти свинцевий блиск, то аналіз виявляє в ньому вже два елементи – свинець і сірку. Виходить, що сірка є і в складі свинцевого блиску, але сірка інша, ніж тоді, коли вона вільна. У першому випадку сірка проста речовина, а в складі свинцевого блиску вона – елемент. До складу як вільної сірки, так і свинцевого блиску входить елемент сірка.

Вільна сірка складається з одного елемента і вона простіша, ніж свинцевий блиск, який складається з двох елементів. Через це такі індивідуальні речовини, які складаються з одного хімічного елемента, називаються простими. До них, крім сірки, відносяться вільний кисень, чисте металічне залізо, вільний водень, метал свинець тощо. Іноді одному й тому ж елементові відповідають не одна, а кілька простих речовин — алотропних видозмін. Так, може бути кілька видів сірки: аморфна, призматична та октаедрична. Кілька простих речовин відповідає елементам олову, фосфору, арсену, вуглецеві та багатьом іншим. Отже, простих речовин значно більше, ніж хімічних елементів, а тому не можна змішувати цих двох понять.

Крім простих речовин, є також складні речовини. В останню групу входять як індивідуальні речовини, так і суміші. Індивідуальні речовини, що

складаються з двох або більше елементів, називаються хімічними сполуками. Тоді як хімічні елементи скорочено позначають символами, прості речовини та хімічні сполуки скорочено зображають формулами: H_2 , P_4 , S_8 , H_2O , HCN , $BaCO_3$ тощо. Механічні суміші виражати формулами не можна, бо їх склад не характеризується постійністю.

Хімічна сполука і механічна суміш, хоч і входять в одну категорію речовин, проте дуже відрізняються. Утворення механічної суміші не супроводжується виділенням тепла. Компоненти суміші можна брати в будь-якому співвідношенні.

Для одержання ж хімічної сполуки, до складу якої входили б, наприклад, сірка і цинк, останні треба було взяти в певному співвідношенні. В іншому разі сірка або цинк залишались би невикористаними. Коли суміш цинку з порошком сірки злегка підігріти, то з часом бачимо, що маса загоряється. Як тільки горіння припиняється, з сірого порошку утворюється біла маса, яка нічого спільного не має ні з сіркою, ні з цинком. Коли подіяти соляною кислотою на механічну суміш цинку з сіркою, то взагалі спостерігаємо виділення водню, як і при взаємодії кислоти з цинком. При обробці ж соляною кислотою білої речовини, що утворилася з цієї суміші при горінні, відчувається запах сірководню. Біла речовина є хімічна сполука сульфід цинку.

На відміну від механічної суміші, утворення сполуки супроводжується енергетичним ефектом (виділення або поглинання енергії), а компоненти, що використовуються при цьому, втрачають свої попередні властивості і відокремити їх можна лише з допомогою хімічних реакцій. Утворення хімічної сполуки з простих речовин відбувається не при простому механічному перемішуванні, а внаслідок хімічної реакції. Дійсно, виділення тепла після початкового нагрівання суміші цинку з сіркою є прояв сполучення цих останніх між собою.

У природі індивідуальні речовини зустрічаються рідко. Частіше трапляються речовини, які є сумішшю кількох індивідів. На практиці хіміки часто мають справу як з хімічними індивідами, так і з механічними сумішами.

1.6 Умовні позначення ступеня чистоти (класифікація речовин за чистотою)

Існуюча класифікація хімічних реактивів в Україні базується на положенні про присвоєння реактивам класифікації, прийнятої в СРСР. Так, виділяють наступні кваліфікації чистоти реактивів:

«Технічний» («тех.») – нижча кваліфікація реактива. Зміст основного

компонента вище 70%. Колір смуги на упаковці – світло-коричневий.

«Чистий» («ч.») – вміст основного компонента (без домішок) 98% і вище. Колір смуги на упаковці – зелений.

«Чистий для аналізу» («ч.д.а.») – вміст основного компонента може бути вище або значно нижче 98%, в залежності від галузі застосування. Домішки не перевищують допустимої межі, що дозволяє проводити точні аналітичні дослідження. Колір смуги на упаковці – синій.

«Хімічно чистий» («х.ч.») – вищий ступінь чистоти реактиву. Зміст основного компонента більш 99%. Колір смуги на упаковці – червоний.

«Особливо чистий» («осч») – кваліфікація встановлена для речовин високої чистоти. До особливо чистих відносяться речовини більш високого ступеня чистоти в порівнянні з відповідними хімічними реактивами вищої з існуючих кваліфікацій. Особливо чисті речовини містять домішки в такій незначній кількості, що вони не впливають на основні специфічні властивості речовин. Число і концентрація домішок в окремих особливо чистих речовинах різні і визначаються, з одного боку, потребами практики, а з іншого – досягненнями препаративної та аналітичної хімії. Колір смуги на упаковці ОСЧ реактивів – жовтий.

Особливо чисті речовини отримують шляхом глибокої очистки речовин, для якої широко використовують різні фізико-хімічні методи (як правило, в поєднанні) – осадження, ректифікація, дистиляція, екстракція, сорбція, йонний обмін і т. д. Розділення може бути засновано і на розходженні в хімічних властивостях компонентів досліджуваної системи, що дозволяє використовувати для одержання особливо чистих речовин також комплексоутворення, виборче окиснення або відновлення. При очищенні речовин слід враховувати можливе надходження забруднюючих домішок з повітря, реактивів, води, а також з матеріалу апаратури.

Різні сфери застосування хімічних реактивів накладають особливі обмеження на вміст домішок, у зв'язку з чим є спеціальні види кваліфікацій:

- Спектрально чистий;
- Оптично чистий;
- Хірально чистий;
- Ядерно чистий;
- Для кріоскопії;
- Для термохімії;
- Для мікроскопії;
- Для хроматографії;

Також слід сказати про те, що існують і інші кваліфікації хімічних

реактивів, прийняті в інших країнах. Нижче приведений один з варіантів класифікації реактивів (США) у порядку зниження чистоти:

➤ ACS – реактиви максимальної чистоти, що задовольняють вимогам або перевищують вимоги по чистоті, встановлені Американським хімічним товариством (American Chemical Society, ACS).

➤ Reagent (препарат реактивної чистоти) – реагенти високої чистоти, як правило, відповідні по кваліфікації реактивам «ACS»; придатні для використання в більшості лабораторних та аналітичних експериментів.

➤ U.S.P. – реактиви, що задовольняють вимогам або перевищують вимоги по чистоті, встановлені Фармакопеею США (United States Pharmacopeia, USP).

➤ N.F. – реактиви, що задовольняють вимогам або перевищують вимоги по чистоті, приведені в Американському національному формулярі (National Formulary, NF).

➤ Lab (лабораторний) – реактиви щодо високої чистоти, для яких невідоме точне вміст домішок. Придатні для навчальних цілей, але не можуть бути використані в харчовій галузі, медицині і при виробництві ліків.

➤ Purified (очищений), також позначається як «Pure» (Чистий) або «Practical grade» (Практичний) – реактиви хорошої якості, для яких відсутні вимоги офіційних стандартів. Придатні для навчальних цілей, але не можуть бути використані в харчовій галузі, медицині і при виробництві ліків.

➤ Technical (Технічний) – реактиви хорошої якості, призначені для продажу і використання в промисловості. Не можуть застосовуватися в харчовій галузі, медицині і при виробництві ліків.

1.7 Теоретичні основи очищення речовин

Метою будь-якого ціленаправленого синтезу є одержання чистої індивідуальної речовини. Однак хімічні реакції часто супроводжуються побічними процесами, тому реакційні суміші містять залишки вихідних речовин, продуктів прямих і побічних реакцій, а також залишки лабораторного посуду. Тому, знання методів очищення хімічних сполук є необхідною умовою при отриманні нових або вже відомих сполук. Методи очищення залежать від фізичних та хімічних властивостей сполук. Найбільш поширеними є наступні методи:

1. *Перекристалізація.* Очищення перекристалізацією засновано на зміні розчинності речовини зі зміною температури. Під розчинністю розуміють зміст (концентрацію) розчиненої речовини в насиченому розчині. Вона зазвичай виражається або в процентах, або в грамах розчиненої речовини на 100 г розчинника. Нікчемна кількість домішок, яка часто не піддається

визначенню звичайними методами аналізу, може лише захоплюватися кристалами осаду. Однак при повторних перекристалізаціях можна отримати практично чисту речовину. Таким чином, перекристалізація зводиться до розчинення речовини в придатному розчиннику і подальшому виділенні її з утвореного розчину у вигляді кристалів. Це один з поширених методів очистки речовин від домішок.

2. *Сублімація*. Сублімацією називається безпосереднє перетворення твердої речовини в пар без утворення рідини. Досягнувши температури сублімації, тверда речовина без плавлення переходить в пар, який конденсується в кристали на поверхні охолоджених предметів. Сублімація завжди відбувається при температурі нижче температури плавлення речовини.

3. *Перегонка*. Перегонка, або дистиляція, заснована на перетворенні рідини в пар з подальшою конденсацією пари в рідину. Цим методом відокремлюють рідину від розчинених у ній твердих речовин або менш летких рідин. Так, наприклад, за допомогою перегонки очищають природну воду від солей, які в ній містяться. В результаті виходить дистильована вода, позбавлена цих солей або має їх залишки у вкрай малих кількостях. Для перегонки невеликої кількості рідини в лабораторних умовах застосовують прилади для перегонки. Рідина закипає тоді, коли тиск її пара зробиться рівним зовнішньому тиску (зазвичай атмосферному). Чиста речовина при постійному тиску кипить тільки при певній температурі. Суміші киплять при різних (невизначених) температурах. Тому температура кипіння є характеристикою чистоти речовини. Речовина тим чистіше, чим менше різниця між температурою кипіння речовини і температурою, при якій вона переганяється.

4. *Очищення газу*. Очищення газу від газів-домішок досягається шляхом пропускання його через такі речовини, які поглинають ці домішки. Наприклад, при отриманні в приладі Кіппа двоокису вуглецю разом з ним виходять домішки – хлористий водень (від соляної кислоти) і пари води. Якщо двоокис вуглецю з цими домішками пропустити спочатку через фільтр з водою (для поглинання хлористого водню), а потім через хлоркальцієву трубку (для поглинання парів води), то CO_2 вийде практично чистим.

5. *Діаліз*. Діаліз може бути використаний для розділення та очистки речовин, розчинених у воді або в органічному розчиннику. Цим прийомом найчастіше користуються для очистки високомолекулярних речовин, розчинених у воді, від домішок низькомолекулярних або від неорганічних солей. Для очистки методом діалізу необхідні так звані напівпроникні перегородки, або мембранні. Особливість їх полягає в тому, що вони мають

пори, що дозволяють проходити через них речовинам, розмір молекул або йонів яких менше розмірів пор, і затримувати речовини, розміри молекул або йонів яких більше розмірів пор мембрани. Таким чином, діаліз можна розглядати як особливий випадок фільтрування.

6. *Комплексоутворення.* Комплексоутворення є одним із прийомів виділення чистих речовин, особливо неорганічних. Комплексні сполуки можуть бути або важкорозчинні у воді, але легкорозчинні в органічних розчинниках, або навпаки. Якщо комплексна сполука легко розчиняється у воді, її можна витягти в чистому вигляді з водного розчину шляхом екстрагування підходящим органічним розчинником або ж зруйнувати комплекс тим чи іншим шляхом. Прийомом комплексоутворення можна виділити метали в дуже чистому вигляді. Це особливо стосується рідкісних і розсіяних металів, які можуть бути виділені у вигляді комплексів з органічними речовинами.

7. *Хроматографія.* Для поділу сумішей сполук, у тому числі твердих речовин, останнім часом широкого поширення набув метод хроматографії, основи якого були розроблені М. С. Цветом в 1903-1906 рр. Якщо метод розділення сумішей шляхом кристалізації заснований на різній розчинності компонентів, то метод хроматографії заснований на різній здатності адсорбування компонентів суміші яким-небудь адсорбентом. Іноді це розходження настільки велике, що, обробивши розчин невеликою кількістю адсорбенту, можна повністю витягти один компонент суміші, залишивши інший в розчині. Однак у більшості випадків відмінність здатності до адсорбції компонентів суміші недостатньо для їх повного поділу при одноразовій обробці розчину адсорбентом. Багаторазова ж обробка розчину невеликими кількостями адсорбенту незручна і пов'язана з великими втратами. Замість цього розчин з сумішшю речовин пропускають через вертикальну скляну трубку, заповнену адсорбентом (окис алюмінію, силікагель і ін.). В хроматографічній колонці відбувається поглинання компонентів суміші адсорбентом. При цьому компоненти, що володіють найбільшою здатністю до адсорбції, поглинаються першими – верхніми шарами адсорбенту, а компоненти, що володіють меншою здатністю до адсорбції, проходять далі і затримуються наступними шарами. Стовп адсорбенту з такими шарами називається хроматограмою. Далі колонку промивають серією розчинників з поступовим збільшенням десорбуючої здатності (петролейний ефір, бензол, хлороформ та ін.). При цьому компоненти, пересуваючись вниз з різною швидкістю, розділяються набагато повніше (прояв хроматограми). Тоді компоненти суміші можна виділити, розділивши шари на частини механічним шляхом. Іноді компоненти суміші

почергово повністю вимивають з адсорбенту (елюювання). Хроматографічні методи розділення сумішей отримали особливо широке поширення в хімії складних природних сполук, так як багато з цих сполук не перегоняються без розкладання і важко кристалізуються.

1.8 Фізичні константи, як спосіб ідентифікації речовин

Будь-яка існуюча речовина характеризується постійними фізичними властивостями в певних умовах (температура і тиск). Визначивши найважливіші фізичні константи невідомої сполуки і порівнявши їх з літературними даними, можна ідентифікувати невідому речовину (встановити структуру) і довести її чистоту. Слід сказати, що абсолютно чисту речовину можна уявити тільки теоретично. У практиці чистою називають сполуку, що містить домішки нижче визначеної межі (частки відсотка). Маючи значення фізичних констант, дані якісного і кількісного елементного складу, можна перевірити чистоту речовини.

Так, до основних фізичних констант можна віднести:

Температура плавлення і затвердіння – температура, при якій тверде кристалічне тіло здійснює перехід у рідкий стан і навпаки. За іншим визначенням – температура, за якої тверда фаза речовини знаходиться в рівновазі з рідкою. Власне температура переходу твердої речовини в рідкий стан. Температура плавлення фіксується в момент, коли зразок переходить у розплав. При температурі плавлення речовина може перебувати як у рідкому, так і у твердому стані. При підведенні додаткового тепла речовина перейде в рідкий стан, а температура не змінюватиметься доки вся речовина в системі не розплавиться. При відведенні зайвого тепла (охолодженні) речовина буде переходити у твердий стан (застигати) і доки вона не застигне повністю, температура не зміниться.

Температура плавлення (затвердіння) і температура кипіння вважаються одними з найважливіших фізичних властивостей речовини. Температура затвердіння збігається з температурою плавлення лише для чистої речовини. Некристалічні речовини не мають за звичайних умов температури плавлення (затвердіння) взагалі та здійснюють перехід в певному діапазоні температур (у сумішей рідин діапазон особливо широкий).

Оскільки під час плавлення об'єм тіла змінюється незначно, тиск мало впливає на температуру плавлення. Однак саме під дією високого тиску, що чиниться полозом ковзана, лід плавиться, і спортсмен легко ковзає по ньому. Залежність температури фазового переходу (в тому числі і плавлення, і кипіння) від тиску для однокомпонентної системи дається рівнянням Клапейрона-Клаузіуса (1.1):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T \Delta v} \quad (1.1)$$

де P – тиск, T – температура, L – питома теплота фазового переходу, Δv – зміна питомого об'єму тіла при фазовому переході.

Температуру плавлення при нормальному атмосферному тиску (1013,25 гПа, чи 760 мм ртутного стовпчика) називають точкою плавлення.

Температура кипіння (точка кипіння) – температура, при якій рідина настільки інтенсивно перетворюється на пару (тобто газ), що в ній утворюються парові бульбашки, які піднімаються на поверхню і лопаються. Бурхливе утворення бульбашок у всьому об'ємі рідини і називається кипінням. На відміну від простого випаровування при кипінні рідина переходить в пар не тільки з вільної поверхні, але і по всьому об'єму – всередину утворених бульбашок. Температура кипіння будь-якої рідини постійна при заданому атмосферному чи іншому зовнішньому тиску, але підвищується з підвищенням тиску і знижується з його зниженням. Наприклад, при нормальному атмосферному тиску, рівному 100 кПа (такий тиск на рівні моря), температура кипіння води становить 100 °С. На висоті ж 4000 м над рівнем моря, де тиск падає до 60 кПа, вода кипить приблизно при 85 °С.

Температура кипіння речовини залежить також від наявності домішок. Якщо в рідині розчинена летка речовина, то температура кипіння розчину знижується. І навпаки, якщо в розчині міститься речовина менш летка, ніж розчинник, то температура кипіння розчину буде вище, ніж у чистої рідини.

Таблиця 1.1.

Температура кипіння деяких речовин

Водень	-253	Свинець	1740
Азот	-196	Алюміній	2500
Кисень	-183	Мідь	2567
Ефір	35	Олово	2620
Спирт	78	Залізо	2750
Молоко	100	Хлор	-34,1
Вода	100	Графіт	4200
Йод	186	Магній	1095
Ртуть	357	Срібло	2170
Сірка	444,6	Натрій	82,9
Цинк	906	Платина	39000
Кухонна сіль	1465	Золото	2947

Показник заломлення або абсолютний показник заломлення – це характерне для середовища число, яке визначає в скільки разів швидкість розповсюдження світла в середовищі менша за швидкість світла у вакуумі. Здебільшого позначається латинською літерою n .

Величину показника заломлення середовища характеризують також терміном оптична густина. Середовище з більшим значенням показника заломлення називають оптично густішим.

Назва «показник заломлення» пов'язана з історією виникнення цього терміну. Похилі промені світла на межі розділу двох середовищ змінюють напрям руху, або заломлюються. Виявилось, що це явище можна описати кількісно, якщо охарактеризувати кожне з середовищ певними числами n_1 . Тоді можна записати закон Снеліуса (1.2):

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_2}{n_1} \quad (1.2)$$

де α — кут падіння, а β — кут заломлення.

Величину $n_{2/1} = n_2/n_1$ називають відносним показником заломлення середовища 2 стосовно середовища 1.

Показник заломлення залежить від частоти світла. Ця залежність називається дисперсією. У більшості спектральних діапазонів показник заломлення зростає з частотою, що називається нормальною дисперсією. Проте в певних частотних діапазонах близьких до резонансних частот показник заломлення стрімко падає, що називається аномальною дисперсією.

Густина (питома маса) – маса тіла одиничного об'єму, є фізичною характеристикою будь-якої речовини, з якої складається тіло. Для випадку однорідних тіл густина визначається як відношення маси тіла m до об'єму V , який воно займає. Таким чином, густина ρ (1.3) для цього випадку запишеться як:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1.3)$$

У випадку неоднорідних речовин, густина не є сталою в просторі тіла і визначається для кожної його точки окремо. Визначається за умови, що обрана частка речовини, що охоплює задану точку, є як умога меншою. При розгляді речовини в околі точки ми отримуємо густину у цій точці як границю маси dm віднесеної до її об'єму dV за умови, коли розміри частки прямують до нуля (1.4):

$$\rho = \frac{dm}{dV} \quad (1.4)$$

Густина вимірюється в кг/м^3 в системі СІ. В системі СГС одиниця вимірювання густини – г/см^3 .

Для сипких і пористих тіл розрізняють справжню густину – без урахування порожнин і явну густину – відношення маси речовини до всього займаного об'єму.

Як правило, в разі зменшення температури густина збільшується, але є речовини, чия густина в певних температурних діапазонах веде себе інакше, наприклад, вода і чавун. В разі зміни агрегатного стану густина змінюється стрибкоподібно.

Густина відносна – безрозмірна фізична величина, що дорівнює відношенню густини речовини, яка розглядається, до густини іншої речовини. Наприклад, густина газу відносна – відношення густини газу до густини сухого повітря за нормальних умов (нормальної температури 0 °C, нормального тиску 101325 Па = 760 мм рт.ст.) або стандартних (20 °C; 101325 Па) умов. Відносна густина газу перебуває в прямій залежності від його молекулярної маси і змінюється приблизно від 0,5 до 1,2 і більше.

Густина дійсна – характеристика речовини, яка кількісно визначається відношенням маси до об'єму у абсолютно щільному стані (без урахування пор, тріщин).

В'язкість або внутрішнє тертя – властивість рідких речовин (рідин і газів) чинити опір переміщенню однієї їх частини відносно іншої. Одиниця вимірювання динамічного коефіцієнта в'язкості – Па·с.

В'язкість рідин – це результат взаємодії внутрішньомолекулярних силових полів, що перешкоджають відносному рухові двох шарів рідини. Отже для переміщення шару один відносно одного треба подолати їх взаємне притягання, причому чим воно більше, тим більша потрібна сила зсуву. При відносному зсуві шарів у газовому середовищі, в результаті перенесення молекулами газу кількості руху під час їх переходу з шару в шар, виникає дотична сила між шарами, що протидіє проковзуванню останніх.

Таким чином, внутрішнє тертя в рідині, на відміну від газів, зумовлене не обміном молекул, а їх взаємним притяганням. Доказом цього є те, що із збільшенням температури, як відомо, обмін молекул зростає і тертя в газах зростає, а в рідинах спадає у зв'язку із послабленням міжмолекулярного притягання. В'язкість твердих тіл має низку специфічних особливостей і зазвичай розглядається окремо.

1.9 Основні етапи передісторії хімії

Був час, коли хімія плуталась в фантастичних здогадках і не мала в своєму розпорядженні наукових теорій. Це відноситься до тривалого періоду, який нараховує близько 20 століть. Довгий час люди, які називали себе хіміками або алхіміками, оперували такими субстанціями, як вода, земля,

золото, повітря і пробували всю природу звести до дерева та вогню як до першоелементів. Деяко пізніше дійовими стають елементи-якості: тепло, холод, волога, сухість. Алхіміки вважали, що при поєднанні елементів-якостей немовби одержуються земля, вода, метали тощо. Алхіміки XIII–XV ст. до вищезгаданих елементів-якостей додають ще елемент горючості, який міститься насамперед у речовині сірці, елемент металічності (ртуті), елементи розчинності і нелеткості (солі).

У XVII – XVIII ст. робляться спроби звести всі хімічні перетворення до одного елемента – флогістону, який здатний немовби переходити від одного тіла до іншого. Так звана теорія флогістону (Бехер, Сталь) пояснювала горіння тіл втратою ними флогістону, а витоплення металу при нагріванні його оксиду з вугіллям зводилось до переходу флогістону від вугілля до оксиду тощо. Хімічні перетворення, які проводилися в ті часи, були дуже примітивними. Під час деяких з них вдалося відкрити окремі нові речовини і виявити невідомі факти. Але суть цих фактів довгий час залишалась нерозкритою. Про наукові теорії у ті часи не можна було й думати.

Період хімії аж до XVIII ст. можна назвати періодом хімічного ремесла, передісторією хімічної науки. Справжня наукова хімія бере свій початок лише тоді, коли була створена перша матеріалістична теорія, коли було здійснено науковий підхід до вивчення речовин.

Великий російський вчений М. В. Ломоносов був один з перших мислителів, які прагнули до істинно наукового пояснення речовин і з усією серйозністю звернули увагу на те, що від чистоти речовин залежить хід та результат відповідного хімічного перетворення. М. В. Ломоносов говорить про одержання чистих речовин, які не мають домішок. Так виникає поняття «індивідуальна хімічна речовина», яка виділена у чистому вигляді і має певні властивості.

З другої половини XVIII ст. у хімії розпочинається етап кількісних досліджень, який триває до останнього часу. З XVIII ст., коли було відкрито закон збереження ваги речовин, і бере початок ера наукової хімії.

1.10 Зародження хімічної атомістики

Хімічна атомістика бере свій початок від М. В. Ломоносова. Вже в Києво-Могилянській академії М. В. Ломоносов встиг познайомитися з поглядами П. Гассенді, Р. Декарта, І. Ньютона та інших на природу фізичних тіл. Далі він сам відчув важливість розуміння будови речовин і в 1711 р. написав працю «Елементи математичної хімії», в якій виклав свої думки з цього приводу.

За М. В. Ломоносовим, в складі всякої речовини мають бути складові частинки двох типів: елементи і корпускули. «Елемент, – писав М. В. Ломоносов, – це частина тіла, яка не складається з яких-небудь інших тіл». «Корпускула – це скупчення елементів в одну невелику масу».

Корпускулярним вченням для пояснення природи хімічних речовин користувався дещо пізніше також ірландський хімік. В. Хіггінс (1765–1825 рр.). У своїй праці «Порівняння флогістонного й антифлогістонного вчення» (1789 р.) він писав, що тіла складаються з найменших тілець, між якими проявляються сили тяжіння. Крім корпускул, Хіггінс допускав ще частинки. Так, корпускула води складається з однієї частинки кисню і однієї частинки водню. Він давав скорочені позначення елементам: S – сірка, D – кисень (дефлогістоване повітря), I – водень (inflammable).

Важливим етапом у розвитку хімічної атомістики була гіпотеза Дж. Дальтона, викладена ним у праці «Нова система хімічної філософії». Дж. Дальтон (1766—1844 рр.) був сином бідного сільського ремісника. У ранньому віці він захоплювався наукою, особливо фізикою і метеорологією. За своє життя він зробив 200 000 метеорологічних спостережень. Займаючись метеорологією, він цікавився газами, а вивчення газів привело його до атомістичної гіпотези (1804 р.). Суть цієї гіпотези ось у чому:

1. Речовини складаються з найменших частинок – атомів. Складна речовина складається зі складних атомів, а проста речовина – з простих. Атоми даної речовини зовсім однакові, але відмінні від атомів інших речовин.

2. Характерною властивістю атомів є їх маса. Маса складного атома дорівнює сумі мас простих атомів, які входять до нього.

3. Атоми не можуть руйнуватися. Під час хімічних реакцій можливий або розклад складних атомів на прості, або навпаки.

Отже, за Дальтоном, менша частинка речовини, ніж простий атом, не може брати участі у хімічних перетвореннях. Це давало підставу пояснити закон простих вагових відношень. Коли прості атоми неподільні і один елемент з іншим утворює кілька хімічних сполук, то в цих сполуках на певне число атомів одного елемента буде приєднуватися тільки ціле число атомів іншого елемента. Атомістика Дальтона погоджувалась із законом Ломоносова і повністю стверджувала закон Пруста. У цьому було її велике значення для хімії.

Але не менш велике значення гіпотези Дальтона в тому, що вона вказувала на вагомість атомів, допускала можливим визначення їх відносних мас. При цьому за одиницю виміру Дж. Дальтон брав масу атома найлегшого елемента водню. Визначення мас інших атомів можна було здійснити,

зіставляючи їх з масою атома водню за даними аналізу відповідних сполук. Але для того, крім даних аналізу, необхідно було знати, скільки простих атомів елементів входить до складного атома сполуки. Дальтон повністю усвідомлював складність останнього питання і тому змушений був розв'язувати його постулативно. Він вважав, що атоми між собою сполучаються в найпростіших співвідношеннях. Якщо два елементи утворюють між собою одну сполуку, то їх атоми сполучаються один з одним. Коли ж з двох елементів може утворюватися дві сполуки, то одна з них містить по одному простому атому, а в іншій – на один простий атом одного елемента приєднується два простих атома іншого.

Дальтон уперше здійснив і саме обчислення атомних мас. Так, з даних аналізу води було відомо, що кисень з воднем сполучені між собою у ваговому співвідношенні 8:1.

Ідея встановлення мас атомів Дж. Дальтона одержала підтримку великого шведського хіміка Я. Берцеліуса, який заявив так: «Без визначення атомних мас сутінки нової теорії не можуть змінитися днем». Він і сам виконав велику кількість дослідів по визначенню атомних мас, проаналізувавши більше двох тисяч простих і складних речовин. Берцеліус був талановитим хіміком-експериментатором. Його чудова інтуїція дозволила досить точно обчислити атомні маси багатьох елементів. Оскільки у природі переважають кисневі сполуки, то обчислення атомних мас елементів Берцеліус виконував саме з них, а не з водневих сполук. Атомні маси елементів він відносив до маси кисню, приймаючи, що вона дорівнює 100. Якщо перерахувати значення атомних мас Берцеліуса, взявши атомну масу кисню за 16, то одержимо такі величини: C=12,25, P=31,4, N=14,18, S=32,2, Hg=202. Берцеліусом були введені хімічні символи, якими й зараз користуються.

Здавалось Я. Берцеліус повністю сприяв розвиткові атомістичних поглядів у хімії, а вийшло навпаки. Справа в тому, що він відстоював так звану гіпотезу електрохімічного дуалізму, яка допускала сполучення лише різних елементів одного з одним. За цією гіпотезою, кожний атом має різнойменно заряджені полюси, але в одному переважає додатний заряд, а в іншому – від'ємний. Саме ті атоми, в яких переважають різні заряди, можуть сполучатися між собою. Отже, однакові атоми сполучатися не можуть. Таке тлумачення взаємодії між атомами не давало можливості підійти до вияснення природи самих хімічних сполук і особливо простих речовин, тобто гальмувало розробку надійних методів визначення мас атомів.

1.11 Атомно-молекулярне вчення

Перші гіпотези про дискретність будови речовини. Вивчення речовини з кількісного боку дало можливість з'ясувати природу хімічних сполук, провести різницю між ними і механічними сумішами. Але поряд з цим дуже відчутливою була потреба і якісного пояснення тих стрибкуватих змін, які спостерігаються при переході від однієї до іншої сполуки (у разі утворення одними й тими ж елементами кількох сполук). Вимагав якісного пояснення і закон постійності складу індивідуальних речовин. Так назрівало народження нової теорії у хімії, покликаної поряд з кількісним обґрунтуванням дати якісне пояснення хімічних перетворень. Правда, ця нова теорія не виникла несподівано, їй передувала велика кількість гіпотез і здогадок, які своїми коріннями сягають у глибоку давнину.

Розчинення твердих тіл у рідинах і супроводжуване при цьому зниження загального об'єму, стиснення газів, поширення запаху на велику відстань від пахучої речовини – всі ці факти давали підставу думати, що і гази, і тверді та рідкі тіла складаються з маленьких частинок, здатних переміщатися з одного середовища в інше. Не інакше, як ці й їм подібні факти ще в V ст. до н. е. привели древньогрецьких натурфілософів Левкіпа і Демокріта до висновку, що всі тіла побудовані з атомів, тобто дуже маленьких твердих, непроникних і неділимих частинок. Атоми Левкіпа і Демокріта такі малі, що їх не можна розгледіти; вони різні за формою і величиною, але всі складаються з однієї матерії.

Подільність матерії на маленькі рухливіші частинки визнавав Давньоримський поет і мислитель Лукрецій Кар (I ст. до н. е.). Він порівнював суцільні маси матерії з отарою овець, що на сьйній віддалі здається суцільною нерухомою плямою, а насправді складається з великої кількості живих істот.

Як вівці не стоять на одному місці, а рухаються, бігають, стрибають, так і в різних тілах, що мають вигляд зовсім суцільних, найменші складові частинки постійно рухаються. Погляди Демокріта і Лукреція Кара на будову матерії мали філософський характер. Вони швидко були забуті.

Відродження уявлень про дискретність матерії розпочинається лише в XV–XVI ст. Аббат П'єр Гассенді і математик Рене Декарт вели між собою жваву дискусію про межу подільності матерії. Тоді як перший допускав подільність тіл до якогось певного кінця, до найменших частинок, другий твердив про безмежну подільність матерії. За Гассенді, тіло не може без кінця ділитися, бо в протилежному разі воно повинно було б перетворитися в ніщо. Гассенді вперше вживає термін «молекула», це означає «дуже маленька маса» (moles). Декарт, якщо й допускав існування якихось частинок, то у

розумінні математичних точок, атомів без маси.

У XVII ст. про існування маленьких частинок-корпускул говорять передові фізики. Корпускула – це маленьке тільце (зменшувальне від слова corpus). За І. Ньютоном, корпускули здатні рухатися. Д. Бернуллі майже одночасно з Ньютоном спробував пояснити різні фізичні явища за допомогою уявлень про дискретну природу тіл. Він вважав, що гази є такими, як їх звикли спостерігати, лише через те, що вони складаються з маленьких молекул. Ці останні постійно рухаються в пустому просторі.

1.12 Атомно-молекулярна теорія

Незважаючи на свою простоту і наукову цінність, закон Авогадро довгий час не міг стати керівною зброєю в руках дослідників. Перешкодою в цьому була метафізична гіпотеза електрохімічного дуалізму Берцеліуса. Оскільки ця гіпотеза не допускала сполучення водню з воднем, хлору з хлором, більшість хіміків насторожено відносилися до висновків про двоатомний склад молекул елементарних газів, а через це не визнавали необхідності введення поняття «молекула». Аж до середини XIX ст. хіміки замість атомних мас користувались еквівалентами. Для позначення хімічних сполук використовували формули, які нічого спільного не мають з сучасними. У хімії ще довго після відкриття закону Авогадро панувала анархія і хаос.

Але і в часи розброду серед хіміків знайшлися ентузіасти, які підтримали закон Авогадро і виступили проти гіпотези електрохімічного дуалізму. Це насамперед француз Ш. Жерар та італієць С. Канніццаро. У Росії нові погляди в хімії відстоювали О. А. Воскресенський, М. М. Зінін, Д. І. Менделєєв. Боротьба двох протилежних точок зору особливо яскраво проявилася на I Міжнародному з'їзді хіміків у Карлсруе (1860 р.). Цей з'їзд по суті ствердив атомно-молекулярну теорію, зміст якої зводиться до таких положень:

- 1) усі індивідуальні речовини є сукупністю молекул, які в свою чергу побудовані з атомів;
- 2) молекула – це носій основних властивостей сполуки чи простої речовини, за винятком температури плавлення та кипіння, густини, твердості, які не можуть бути визначені для окремої молекули;
- 3) атом – це носій властивостей хімічного елемента, тобто найменша частинка елемента, яку не можна розкласти хімічним способом;
- 4) хімічні реакції відбуваються зі сполученням, розкладом або обміном окремими атомами молекул між собою;
- 5) при утворенні молекул або кристалів атоми сполучаються між собою в

строго певних співвідношеннях, які визначаються валентністю;

б) атоми мають масу, яка називається атомною. Маса молекул виражається сумою мас атомів, що входять до складу молекул, і називається молекулярною.

З прийняттям атомно-молекулярної теорії стало можливим правильне визначення атомних, молекулярних мас і розрізнення їх з еквівалентами. Еквівалент елемента може або дорівнювати, або в ціле число разів бути меншим за атомну масу.

Абсолютні маси атомів і молекул дуже малі. Так, атом одного з найважчих елементів свинцю важить $3,4 \cdot 10^{-22}$ г, а маса атома найлегшого елемента (водню) дорівнює $1,67 \cdot 10^{-24}$ г. Такими величинами користуватися незручно, і тому на практиці оперують відносними масами атомів і молекул, які називаються відповідно атомними і молекулярними.

Дальтон у свій час для вимірювання атомних мас запропонував як еталон водневу одиницю, тобто масу атома водню приймав за одиницю. У водневих одиницях атомна маса кисню становила 16, бо за тодішніми даними аналізу співвідношення вагових часток водню і кисню у воді дорівнювало 1:8, а в її молекулі на один атом кисню припадає два атоми водню.

Оскільки у природі кисневі сполуки переважають, то атомні маси інших елементів було визначено по відношенню саме до кисню, а не до водню. Пізніше проведення точного аналізу показало, що вагове співвідношення між воднем і киснем у воді не 1:8, а 1:7,79. У зв'язку з цим атомна маса кисню у водневих одиницях повинна дорівнювати 15,58. Щоб не перераховувати атомні маси всіх інших елементів, в основі яких по суті лежало значення 16 для маси атома кисню, легше було перерахувати атомну масу водню. Так, за одиницю виміру атомних мас було прийнято міжнародну кисневу одиницю, тобто маси атома кисню. У міжнародних кисневих одиницях маса атома водню дорівнює 1,0078.

Міжнародною кисневою одиницею, яка виводилася з середньої маси атома суміші ізотопів кисню, хіміки користувалися протягом ста років. Фізики ж з 1930 р. мали свою шкалу атомних мас, в основі якої лежало значення 16 для маси атома ізотопу кисню ^{16}O .

Наявність двох шкал атомних мас – фізичної та хімічної – не можна вважати виправданою. У 1960 р. Міжнародна спілка чистої та прикладної фізики, а в серпні 1961 р. Міжнародна спілка чистої та прикладної хімії прийняли єдину шкалу атомних мас. Нова шкала атомних мас базується на значенні 12 для маси атома ізотопу вуглецю ^{12}C . Тепер усі атомні маси елементів перераховано у нових одиницях – міжнародних вуглецевих одиницях (в. о.). У цих одиницях атомна маса кисню дорівнює 15,9994, а не

16,000. Таким чином, атомна маса – це маса атома елемента, виражена в міжнародних вуглецевих одиницях.

1.13 Значення атомно-молекулярної теорії

Атомно-молекулярна теорія, будучи порівняно з попередніми теоріями найлогічнішою і найстрункнішою, відіграла велику роль у розвиткові хімії. Після її ствердження теоретична хімія вийшла з глухого кута, а це було поштовхом і до розширення експериментальних досліджень. Вона остаточно встановила різницю між атомними, молекулярними і еквівалентними масами, створила умови для користування єдиними хімічними формулами, правильно визначила основні поняття хімії.

З точки зору атомно-молекулярної теорії, наприклад, поняття «хімічний елемент» зводиться до певного типу атомів, які характеризуються певною масою атомною масою. Якщо для даного елемента відомо кілька видів атомів з різними масами, вони називаються ізотопами. Так, для кисню виявлено ізотопи з атомними масами 16, 17, 18; для водню відомі ізотопи з масами атомів 1, 2 і 3. Позначаються ізотопи так: ^1H , ^2H , ^3H , ^{17}O і т. ін.

Проста речовина – це така індивідуальна речовина, молекули або кристали якої складаються з атомів одного й того ж елемента. Хімічна ж сполука має молекули або кристали, побудовані з атомів двох або більше елементів.

Здатність атома одного елемента приєднувати певне число атомів інших елементів називається валентністю. Кількісно валентність виражається числом атомів водню або якого-небудь іншого одновалентного елемента, що приєднується до елемента.

1.14 Поняття про атом і молекулу

Атом – це найменша частинка хімічного елемента, здатна до самостійного існування і є носієм його властивостей. Атом являє собою електронейтральну мікросистему, що складається з позитивно зарядженого ядра і відповідного числа електронів.

Хімічний елемент – вид атомів з однаковим зарядом ядра. Хімічний елемент – це поняття, а не матеріальна частинка. Це не атом, а сукупність атомів, що характеризуються певною ознакою – однаков

Електрон – стабільна елементарна частинка, що має масу спокою, рівну $9,109 \cdot 10^{-31} \text{ кг} = 5,486 \cdot 10^{-4} \text{ а.о.м.}^2$, і несучий елементарний негативний заряд, рівний $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$. У хімії і у фізиці при вирішенні багатьох задач заряд електрона беруть за - 1 і заряди всіх інших частинок висловлюють в цих одиницях. Електрони входять до складу всіх атомів.

Протон – елементарна частинка, що є складовою частиною ядер атомів

усіх хімічних елементів, володіє -27 масою спокою $m_p = 1,672 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,007$ а.о.м. і елементарним позитивним електричним зарядом, рівним по величині заряду електрона, то-б-то. $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$. Число протонів в ядрі визначає порядковий номер хімічного елемента в періодичній системі Д. І. Менделєєва.

Нейтрон – електрично нейтральна елементарна частинка з масою спокою, що трохи перевищує масу спокою протона $m_n = 1,675 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,009$ а.о.м.

Масове число – загальне число нуклонів (протонів і нейтронів) в ядрі. Ядро атома складається з протонів, число яких дорівнює порядковому номеру елемента (Z), і нейтронів (N). $A = Z + N$, де A - масове число.

Нукліди – загальна назва атомних ядер, які характеризуються певним числом протонів і нейтронів (величиною позитивного заряду і масовим числом).

Для того щоб вказати хімічний елемент, досить назвати лише одну величину – заряд ядра, тобто порядковий номер елемента в Періодичній системі. Для визначення нукліда цього недостатньо – треба вказати також і його масове число. Іноді, не зовсім точно, поняття «нуклід» відносять не до самого ядра, а до всього атому.

Ізотопи – нукліди, які мають однакове число протонів, але різняться масовими числами. Ізотопи - нукліди, що займають одне і те ж місце в Періодичній системі, тобто атоми одного і того ж хімічного елемента. Наприклад: $^{22}_{11}\text{Na}$, $^{23}_{11}\text{Na}$, $^{24}_{11}\text{Na}$ – ізотопи натрію.

Ізобари – нукліди, що мають однакові масові числа, але різне число протонів відносяться до різних хімічних елементів (наприклад ^{90}Sr , ^{90}Y , ^{90}Zr).

Ізотон – нукліди з однаковим числом нейтронів.

Досить довго хіміки не робили чіткої відмінності між атомами і молекулами простих речовин. В 1811 р. А. Авогадро запропонував гіпотезу, яка дозволяла однозначно визначити ці поняття, однак сучасники її не оцінили, і вона отримала визнання тільки в 1860 р, після того як відбувся в Карлсруе (Німеччина) перший міжнародний з'їзд хіміків, коли молекула стала розумітися як дрібна частка речовини, що бере участь в його хімічних перетвореннях. По мірі розвитку природничих наук визначення молекули зазнало деяких змін.

Молекула – це найменша частинка речовини, яка визначає його властивості. Складається з атомів одного або різних хімічних елементів і існує як єдина система атомних ядер і електронів. В разі одноатомних молекул (наприклад, благородних газів) поняття атома і молекули збігаються. Атоми утримуються в молекулі за допомогою хімічних зв'язків.

У хімії крім атомів і молекул, доводиться розглядати й інші структурні одиниці: йони і радикали.

Йони – електрично заряджені частинки, що утворилися з атомів (або атомних груп) в результаті приєднання або втрати електронів. Позитивно заряджені йони називаються катіонами, негативно заряджені – аніонами.

Наприклад, K^+ – катіон калію, Fe^{2+} – катіон заліза, NH_4^+ – катіон амонію, Cl^- – аніон хлору (хлорид-аніон), S^{2-} – аніон сірки (сульфід - аніон), SO_4^{2-} – сульфат-аніон.

Радикали – частинки (атоми або групи атомів) з неспареними електронами. Вони володіють високою реакційною здатністю. Наприклад, H – радикал водню, Cl – радикал хлору, CH_3 – радикал-метил. Водночас парамагнітні молекули, наприклад, O_2 , NO , NO_2 , що мають неспарені електрони, не є радикалами.

Проста речовина – речовина, що складається з атомів одного хімічного елемента. Проста речовина – це форма існування хімічного елемента. Багато елементів можуть існувати у вигляді кількох простих речовин, наприклад, вуглець (графіт, алмаз, карбін, фулерени), фосфор (білий, червоний, чорний), кисень (озон, кисень). Відомо близько 400 простих речовин.

1.15 Визначення молекулярних мас

Молекулярна маса складається з суми атомних мас елементів, з яких побудована молекула. Зрозуміло, що молекулярна маса вимірюється в тих же одиницях, що й атомна. Таким чином, молекулярна маса – це маса молекули, виражена в міжнародних вуглецевих одиницях.

Вперше були визначені молекулярні маси газуватих речовин. Найпростіший метод визначення молекулярних мас базується на законі Авогадро. Якщо взяти два однакових об'єми різних газів за одних і тих умов, то кількість молекул у них буде однаковою і дорівнюватиме n . Нехай для одного газу молекулярна маса M_1 , а для другого – M_2 . Маси взятих об'ємів газів m_1 і m_2 можна виразити через молекулярні маси (1.5):

$$\begin{aligned} m_1 &= n \cdot M_1 \\ m_2 &= n \cdot M_2. \end{aligned} \quad (1.5)$$

Поділивши ці два рівняння одне на одне, одержимо (1.6):

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} \quad (1.6)$$

Ліва частина останнього рівняння показує, у скільки разів важчий один газ порівняно з іншим за одних і тих же умов. Це відношення інакше називається густиною одного газу за іншим і позначається через D_2 .

Густина якогось газу за іншим легко можна знайти дослідним шляхом.

Отже, відношення між молекулярними масами двох газів та густиною першого з них за другим можна записати у вигляді (1.7):

$$D_2 = \frac{M_1}{M_2} \quad (1.7)$$

Якщо молекулярна маса одного газу відома, то для обчислення молекулярної маси невідомого газу досить визначити густину досліджуваного газу за відомим і помножити одну величину на іншу (1.8):

$$M_1 = D_2 \cdot M_1 \quad (1.8)$$

Коли за порівнюваний газ взяти водень, для якого відомі склад молекули і атомна маса 1,008, то його молекулярна маса дорівнює 2,016. Густину досліджуваного газу за воднем можна позначити через D_{H_2} . Тоді молекулярна маса досліджуваного газу обчислюється за рівнянням (1.9):

$$M = 2,016 \cdot D_{H_2} \quad (1.9)$$

Можна визначити молекулярну масу й за киснем ($M = 32 \cdot D_{O_2}$), але при цьому і густина визначається за киснем. Подібним способом роблять обчислення густини газів за повітрям і тоді користуються для знаходження молекулярної маси різних газів рівнянням (1.10):

$$M = 29 \cdot D_{\text{пов}} \quad (1.10)$$

де 29 – умовна молекулярна маса повітря. Таким чином, молекулярну масу якогось газу можна визначити за будь-яким іншим газом, для якого вже відома молекулярна маса. Але для цього ще необхідно обчислити густину досліджуваного газу за газом з відомою молекулярною масою. Практично це проводиться встановленням ваги й об'єму якоїсь кількості досліджуваного газу і зіставленням її з вагою такого ж об'єму відомого газу, взятих за одних і тих же умов.

Крім молекулярної маси, у хімії широко користуються величиною, яка називається грам-молекулою (г-моль), або молем. Це кількість грамів простої речовини або хімічної сполуки, яка чисельно дорівнює молекулярній масі. Якщо молекулярна маса водню 2,016 в. о., то грам-молекула водню дорівнює 2,016 г.

Для газів доводиться часто оперувати об'ємом, який займають їх грам-молекули за нормальних умов. Така характеристика називається грам-молекулярним об'ємом. Цю величину можна легко вивести з допомогою такого розрахунку. Відомо, що 1 л кисню, взятого при нормальних умовах (760 мм і 0° С), важить 1,43 г. Щоб знайти об'єм 1 г моль кисню (32 г) за нормальних умов, розв'язуємо пропорцію

$$\left. \begin{array}{l} 32 \text{ г} - x \\ 1,43 \text{ г} - 1\text{л} \end{array} \right\} x = \frac{32,1}{1,43} = 22,4 \text{ л}$$

Проведемо такий же розрахунок для водню, 1 л якого при нормальних умовах важить 0,09 г.

$$\left. \begin{array}{l} 2,016 - y \\ 0,09 - 1л \end{array} \right\} y = \frac{2,016 \cdot 1}{0,09} = 22,4 \text{ л.}$$

Така ж величина одержується і для інших газів. Отже, грам-молекулярний об'єм для всіх газів є однакою величиною, як дорівнює 22,4 л.

Коли грам-молекули різних газів займають однаковий об'єм, то й число молекул у них також однакове. Це число називають числом Авогадро і дорівнює воно $6,023 \cdot 10^{23}$.

Користуючись значенням грам-молекулярного об'єму, для обчислення молекулярної маси якогось газу достатньо знати вагу a об'єму (V) цього газу за певних умов (p і T). За універсальним рівнянням стану газу (1.11):

$$\frac{Vp}{T} = \frac{V_0 p_0}{T_0} \quad (1.11)$$

об'єм V_0 , що займе досліджуваний газ за нормальних умов, дорівнюватиме (1.12):

$$V_0 = \frac{V \cdot p \cdot T_0}{p_0 T} \quad (1.12)$$

Розрахунок пропорції (1.13) приводить до знаходження молекулярної маси досліджуваного газу.

$$a \frac{V \cdot p \cdot T_0}{p_0 T} \Big\} z = M = \frac{22,4 \cdot a \cdot p_0 T}{V \cdot p T_0} \quad (1.13)$$

де z – 22,4 л.

Перше експериментальне втілення розглянутого щойно методу було здійснено Ж. Дюма ще в 20-х роках XIX ст. При цьому Дюма керувався досить простим приладом у вигляді колби з відтягнутим горлом, щоб легко можна було її заплавляти. У колбу вносились якась кількість твердої або рідкої речовини, що легко перетворюється в газуватий стан. Колба занурювалася у ванну з температурою трохи вищою, ніж температура кипіння або сублімації досліджуваної речовини. Приймаючи температуру ванни, речовина перетворюється у газуватий стан, витісняє повітря з колби. Зайва кількість речовини також виходить з колби. Після цього отвір колби заплавляється, колба зовні висушується від залишку рідини ванни, зважується.

Знаючи об'єм колби, вагу її з водою, легко розрахувати вагу самої колби, а за різницею вагу такого ж об'єму досліджуваного газу і вагу такого ж об'єму повітря (за різницею ваги колби з повітрям і самої колби). Відношення маси досліджуваної речовини до маси цього об'єму повітря (за однакових умов) дає густину. Далі за формулою обчислюється молекулярна маса досліджуваного газу.

Для розрахунку молекулярної маси можна також скористатись рівнянням стану газу. Якщо $P_0 = 1 \text{ атм}$, а кількість газу дорівнює $1 \text{ г} \cdot \text{моль}$, то

$V_0=22,4$ л, а $T_0 = 273^\circ$; тоді $\frac{p_0V_0}{T_0}$. Коли об'єм у мілілітрах, а тиск у міліметрах ртутного стовпа (760 мм), то $R = 62\,300$ мм • мл/град. Отже, для 1 г • моль рівняння стану газу виражається (1.14):

$$pV = RT \quad (1.14)$$

Коли ж число грам-молекул n , тоді рівняння має вигляд (1.15):

$$pV = nRT \quad (1.15)$$

де n – можна обчислити через масу газу m і величину його грам-молекули M як $n = \frac{m}{M}$. Отже, рівняння стану газу набуває вигляду (1.16):

$$pV = \frac{m}{M} RT \quad \text{або} \quad M = \frac{mRT}{pv}. \quad (1.16)$$

1.16 Відносна атомна і молекулярна маси. Масова частка елемента

Важливою характеристикою атома, окрім заряду ядра, є його маса. Величини атомних мас надзвичайно малі (наприклад, маса атома Гідрогену становить $1,674 \cdot 10^{-27}$ кг, Карбону – $1,993 \cdot 10^{-26}$ кг) і користуватись ними при обрахунках незручно. Тому на практиці використовують значення *відносних атомних мас*. Для цього масу певного атома порівнюють з масою еталона, яким на сьогодні є 1/12 частка маси ізотопу Карбону ^{12}C ($1,674 \cdot 10^{-27}$ кг) – атомна одиниця маси (а.о.м.) – $1,660 \cdot 10^{-27}$ г.

Відносна атомна маса – величина, яка показує, у скільки разів маса атома даного елемента більша від атомної одиниці маси. Відносна атомна маса позначається символом “ A_r ” (від англ. “*Atom*” і “*relative*” – відносний) і є безрозмірною величиною. Виходячи зі сказаного, можна записати:

$$A_r(\text{H}) = \frac{m_a(\text{H})}{\frac{1}{12} m_a(^{12}\text{C})} = \frac{1,674 \cdot 10^{-27} \text{ кг}}{1,660 \cdot 10^{-27} \text{ кг}} = 1,008$$

Значення відносних атомних мас кожного хімічного елемента з урахуванням його ізотопного складу наведено у Періодичній системі Д. І. Менделєєва. Зазвичай використовують округлені значення атомних мас, наприклад, $A_r(\text{H}) = 1$, $A_r(\text{O}) = 16$ тощо.

Для характеристики речовин, що складаються з двох чи більше атомів однакових або різних елементів, використовують поняття «*відносна молекулярна маса*». Вона показує, у скільки разів маса молекули даної речовини більша від атомної одиниці маси і позначається символом « M_r ».

Для обчислення відносної молекулярної маси речовини слід знати її якісний та кількісний склад, відомості про який записані у хімічній формулі. Так, запис H_2SO_4 означає, що до складу молекули сульфатної кислоти входить два атоми Гідрогену, один атом Сульфуру і чотири атоми Оксигену.

Знаючи відносні атомні маси елементів та їх кількість у молекулі, можна обчислити відносну молекулярну масу H_2SO_4 , яка теж є безрозмірною величиною:

$$M_r(H_2SO_4) = 2 A_r(H) + A_r(S) + 4 A_r(O) = 2 \cdot 1 + 32 + 4 \cdot 16 = 98$$

Знаючи хімічну формулу та відносну молекулярну масу речовини, можна визначити відносну кількість кожного елемента у сполуці – його **масову частку**. Масова частка елемента може бути виражена у відсотках (%) або частках від одиниці і обчислюється за формулою (1.17):

$$\omega(E) = \frac{n A_r(E)}{M_r(X)} \cdot 100\% \quad (1.17)$$

де $\omega(E)$ – масова частка елемента E у сполуці X ; n – кількість атомів елемента E у сполуці X ; $A_r(E)$ – відносна атомна маса елемента E ; $M_r(X)$ – відносна молекулярна маса сполуки X .

Розрахуємо масові частки елементів у молекулі H_2SO_4 :

1. масова частка Гідрогену:

$$\omega(H) = \frac{2 A_r(H)}{M_r(H_2SO_4)} \cdot 100\% = \frac{2 \cdot 1}{98} \cdot 100\% = 2\%$$

або у частках від одиниці – 0,02;

2. масова частка Сульфуру:

$$\omega(S) = \frac{A_r(S)}{M_r(H_2SO_4)} \cdot 100\% = \frac{1 \cdot 32}{98} \cdot 100\% = 32,6\%$$

або 0,326;

3. масова частка Оксигену:

$$\omega(O) = \frac{4 A_r(O)}{M_r(H_2SO_4)} \cdot 100\% = \frac{4 \cdot 16}{98} \cdot 100\% = 65,3\%$$

або 0,653.

Сума масових часток усіх елементів, що входять до складу даної сполуки має бути рівною 100% (у випадку використання значень у відсотках) або 1 (при розрахунках у частках від одиниці). Якщо сума незначно відрізняється від цих величин, це означає, що використовувались округлені значення масових часток елементів.

У нашому прикладі $\omega(H) + \omega(S) + \omega(O) = 2\% + 65,3\% + 32,6\% = 99,9\%$ (або 0,999 в частках від одиниці), що свідчить про вищезначене.

Знаючи масові частки елементів у сполуці, можна встановити її

молекулярну (брутто) формулу. Нехай деяка сполука містить 40% Ca, 12% C та 48% O. Поділимо масову частку кожного елемента у сполуці на його відносну молекулярну масу:

$$\begin{aligned} \text{Ca: } \frac{\omega(\text{Ca})}{M_r(\text{Ca})} &= \frac{40}{40 \text{ г/моль}} = 1; \\ \text{C: } \frac{\omega(\text{C})}{M_r(\text{C})} &= \frac{12}{12 \text{ г/моль}} = 1; \\ \text{O: } \frac{\omega(\text{O})}{M_r(\text{O})} &= \frac{16}{48 \text{ г/моль}} = 3. \end{aligned}$$

Одержані цифри вказують молярне співвідношення елементів у сполуці: $n_{\text{Ca}} : n_{\text{C}} : n_{\text{O}} = 1 : 1 : 3$, тобто сполука містить 1 атом Ca, 1 атом C і 3 атоми O і її брутто-формула CaCO_3 .

1.17 Кристалічний стан речовин і формульна маса

Застосування вищезгаданих методів дало змогу визначити молекулярні маси для багатьох простих речовин та хімічних сполук. Але ними не можна скористатися для знаходження молекулярних мас всіх солей і гідроксидів, більшості кислот і оксидів. Для таких речовин молекулярні маси звичайно обчислюються за їх формулами. Знайдені такі маси тільки в окремих випадках відповідають істинній масі молекул. Тому їх краще називати формульними масами.

За формульними масами кислот, основ та солей можна обчислити їх еквіваленти. Для цього формульну масу треба у випадку кислот поділити на основність кислоти, а у випадку основ – на їх кислотність. Для солей еквівалент можна розраховувати діленням формульної маси на добуток валентності металу на його індекс у формулі. Так, еквівалент сірчаної кислоти дорівнює: $\frac{M}{2} = \frac{98}{2} = 49$, а солі $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ $\frac{399,8}{3 \cdot 2} = 66,65$

Але сірчана кислота може мати й інше значення еквівалента. Це залежить від того, з якою кількістю лугу вона взаємодіє. Кілька значень еквівалентів можуть мати і основи. Так, гідроксид бісмуту $\text{Bi}(\text{OH})_3$ може взаємодіяти з одним еквівалентом HCl (тоді його еквівалент дорівнює 260, тобто формульній масі), з двома еквівалентами HNO_3 (тоді еквівалент $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 130) і трьома еквівалентами HClO_4 (тоді еквівалент дорівнюватиме третині формульної маси, тобто 86,66). Отже, коли для визначення еквівалента елемента береться до уваги якась конкретна його сполука, при встановленні еквівалента сполуки треба брати до уваги певну реакцію.

Більшість твердих речовин побудовані так, що в них не можна відокремити одну молекулу від іншої, як це доступно в газах або рідинах. Тверді тіла, як правило, характеризуються правильним розподілом найменших складових частин у просторі, їм характерно утворювати так звані

кристалічні або просторові ґратки, зовнішнім виразом яких є та чи інша форма кристала.

Кристалом називається однорідна тверда, анізотропна речовина, яка обмежена плоскими гранями. При геометричному вивченні кристалів з метою їх класифікації найчастіше доводиться визначати розмір кутів між гранями, симетрію, тобто правильне повторення однакових граней, ребер, кутів у відношенні до «елементів симетрії» – якоїсь точки, осі або площини. Точка може виражати центр симетрії, тобто таку точку всередині кристала, в якій перетинаються всі лінії, що сполучають протилежні точки поверхні. Вісь симетрії – це пряма, при повному обертанні навколо якої кристал займає кілька разів один і той же стан у просторі. Площина симетрії розтинає кристал на дві дзеркально однакові частини.

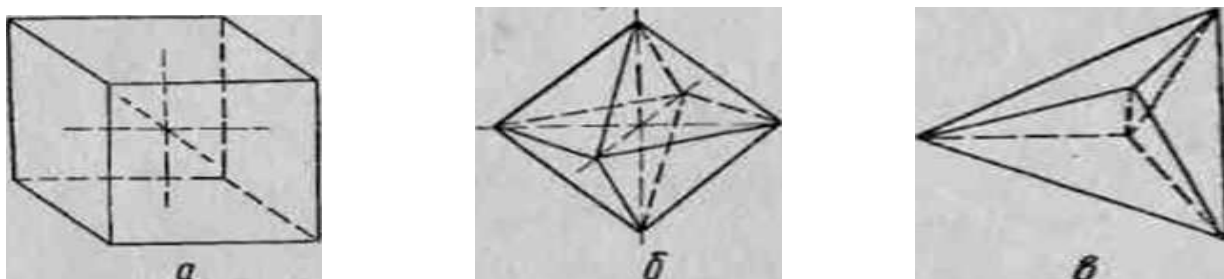


Рис. 1.1. Форми кристалів кубічної сингонії: а – куб; б – октаедр; в – тетраедр.

Видатний російський кристалограф Є. С. Федоров уперше в 1910 р. дав наукову класифікацію кристалів. Він визначив шість основних кристалічних систем, 32 класи кристалів і 230 типів кристалів. У кожну з шести основних систем об'єднані різні типи кристалів, що мають подібні (син) кути (гон). Через це системи кристалів інакше називають сингоніями.

Форми кристалів ділять на шість систем (сингоній): 1) кубічну або правильну (куб, октаедр, тетраедр); 2) гексагональну (гексагональна призма, ромбоедр, біпіраміда); 3) квадратну або тетрагональну (квадратна призма); 4) ромбічну; 5) моноклинну; 6) триклинну. Кубічна система характеризується існуванням трьох осей, взаємно перпендикулярних і рівних між собою (рис. 1.1). Для гексагональної сингонії характерна наявність чотирьох осей, з яких головна вісь перпендикулярна до трьох інших. Вона може бути як коротшою, так і довшою за ці останні. Три побічних осі рівні між собою і проходять одна відносно іншої під кутом 60° (рис. 1.2).

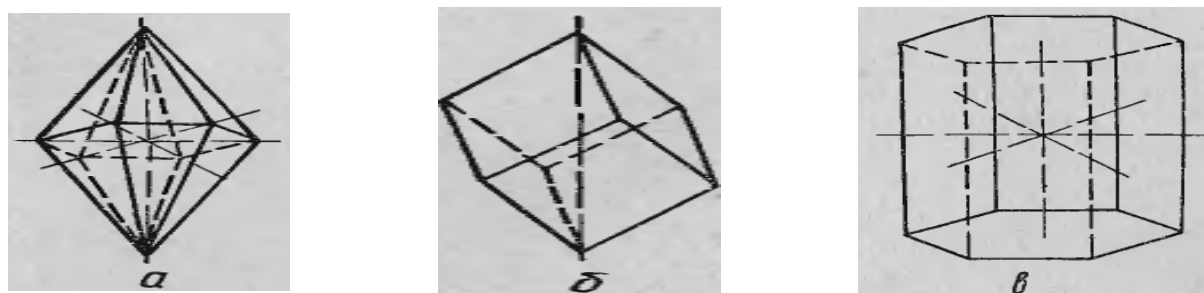


Рис. 1.2. Кристали гексагональної сингонії: а – біпіраміда; б – ромбодр; в – гексагональна призма

Квадратну або тетрагональну сингонію репрезентують кристали, що мають три взаємно перпендикулярні осі, з яких одна коротша або довша інших. До цієї системи відносяться тетрагональна біпіраміда та тетрагональна призма (рис. 1.3).

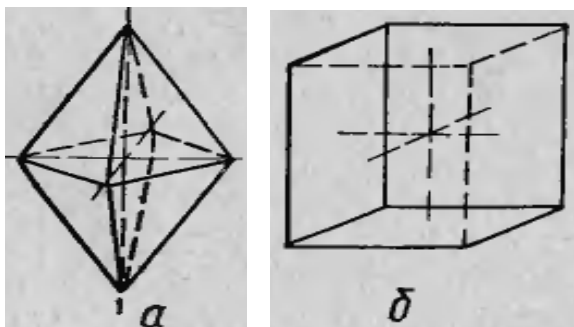


Рис. 1.3. Кристали квадратної або сингонії:

тетрагональної сингонії:

а – тетрагональна біпіраміда;

б – тетрагональна (квадратна) призма.

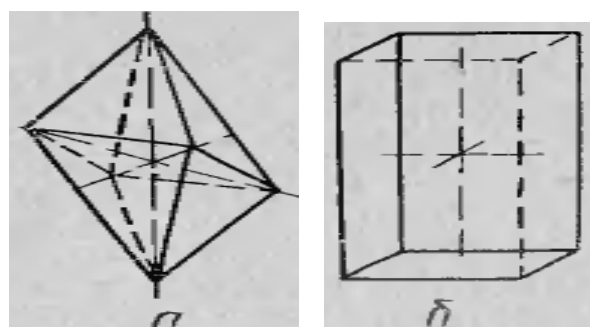


Рис 1.4. Кристали ромбічної

а – ромбічна біпіраміда;

б – ромбічна призма.

Ромбічна сингонія характеризується наявністю трьох рівних і взаємно перпендикулярних осей. До цієї системи відносяться кристали типу ромбічної біпіраміди та ромбічної призми (рис. 1.4). До моноклінної сингонії відносяться кристали, що мають три осі, з яких дві взаємно перпендикулярні, а третя перпендикулярна до однієї з них, але нахилена до площини перших двох. Триклинна сингонія характеризується трьома осями, які мають різну довжину і утворюють різні кути між собою. На рис. 1.5 наведено типи кристалів, що відносяться до монокліної та триклинної сингоній.

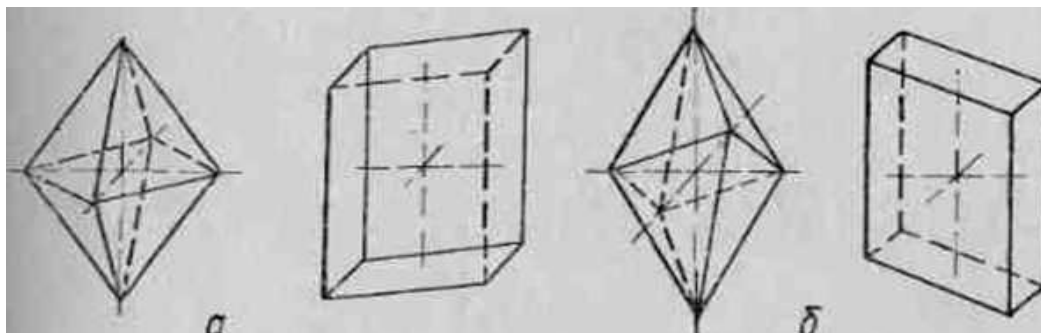


Рис 1.5. Кристали моноклінної (а) та триклинної (б) сингоній.

Для всіх типів кристалів характерна спайність, тобто здатність

кристалів колотися по певних площинах на шари (найбільшою спайністю володіє слюда $2\text{K}_2\text{O}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$), певна температура плавлення, твердість. Твердість частіше виражають в одиницях шкали Мооса. При цьому за найтвердішу речовину приймають алмаз (10 одиниць), потім корунд (9), топаз (8), кварц (7), ортоклаз (6), апатит (5), флюорит (4), кальцит (3), галіт NaCl (2) і тальк (1). Твердість усіх інших речовин визначають порівняно з вищезгаданими мінералами нанесенням риски.

Для твердого стану властиві лише незначні коливні рухи частинок, які розташовані у вузлах ґратки, а також певні температури плавлення. Більшість кристалічних речовин побудовані так: у них не можна об'єднати якусь групу атомів у молекулу, тобто не можна відділити одну молекулу від інших, як це доступно в газах або рідинах. Для великої кількості твердих речовин поняття молекули і молекулярної маси втрачає свій зміст. Кристал в якійсь мірі можна розглядати як дуже велику молекулу.

Кожна індивідуальна речовина здатна кристалізуватися у вигляді певної форми кристалів. Трапляється, що одна й та ж речовина утворює кристали двох або більше різних форм. Таке явище називається поліморфізмом.

Вивчаючи кристалічні речовини, Б. Мітчерліх у 1818 р. помітив, що речовини, які мають однотипну атомну будову, як KMnO_4 і BaSO_4 , K_2SO_4 і K_2SeO_4 тощо, утворюють однакові кристали. Правило Мітчерліха ще інакше називають правилом ізоморфізму. З останнього випливає висновок: коли дві сполуки ізоморфні, тобто їх кристали однакові, то й атомний склад їх однотипний.

Правилом ізоморфізму Мітчерліх, а також Берцеліус скористалися для визначення атомних мас елементів, прості речовини яких тверді і важко перетворюються в газуватий стан.

Тема 2. Класифікація та номенклатура неорганічних сполук

З метою упорядкування системи назв неорганічних сполук у всесвітньому масштабі комісія Міжнародної спілки теоретичної і прикладної хімії (International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC) запровадила правила, які й були покладені в основу розробки національних проектів хімічної термінології.

Номенклатура IUPAC (ІЮПАК) є систематичною. Її мета полягає в тому, щоб у назвах сполук віддзеркалити їх якісний і кількісний склад, а також певною мірою будову й хімічну природу. Це дає змогу виводити формули із назв сполук і навпаки – складати назви сполук, виходячи із формул останніх.

Грунтуючись на рекомендаціях ІЮПАК та взявши за основу номенклатуру, створену професором А.М.Голубом, Комісія з наукової термінології при Верховній Раді України на чолі з професором М.Ю. Корніловим розробила основні принципи і правила української систематичної хімічної номенклатури. Нові українські раціональні назви хімічних елементів та їх простих речовин затверджені Держстандартом України 1994 р. (ДСТУ 2439 – 94).

Отже, номенклатура неорганічних речовин складається з формул і назв.

Хімічна формула віддзеркалює склад речовини за допомогою символів хімічних елементів, числових індексів та деяких інших позначок.

Хімічна назва віддзеркалює склад речовини за допомогою слова або групи слів. Побудова хімічних формул та назв визначається системою номенклатурних правил.

2.1. Назви і символи хімічних елементів

Хімічний елемент — це тип атомів, що має певний додатній заряд ядра (певну кількість протонів у ядрах атомів).

Згідно з вимогами ІЮПАК назви елементів різними мовами повинні відрізнятися якомога менше. Всі ізотопи одного елемента повинні мати однакові назви, крім ізотопів Гідрогену і Радону. Для ізотопів Гідрогену вживаються назви Протій, Дейтерій і Тритій, котрі позначаються символами ^1H , ^2H , ^3H , або H, D, T. Для ізотопів Радону-219 та Радону-220 залишено первісні назви: Актинон (An) і Торон (Tn).

У номенклатурі ІЮПАК групові назви вживаються для таких груп елементів:

Лужні метали — елементи групи IA: Li, Na, K, Rb, Cs, Fr;

Лужноземельні метали — елементи групи IIA: Ca, Sr, Ba, Ra;

Лантаноїди — La — Lu;

Рідкісноземельні метали — Sc, Y, лантаноїди (La — Lu);

Актиноїди — Ac — Lr;

Сидероїди (фероїди) — Fe, Co, Ni;

Платиноїди — Ru, Rh, Pd (тріада Рутенію) та Os, Ir, Pt (тріада Осмію);

Благородні метали — Ag, Au, платиноїди;

Пніктогени (цю назву ІЮПАК нещодавно скасувала) — N, P, As, Sb, Bi;

Халькогени (“рудонароджуючі”) — елементи групи VIA: O, S, Se, Te, Po;

Галогени (“ті, що народжують солі”) — елементи групи VIIA: F, Cl, Br, I,

At;

Благородні (інертні) гази (інертні елементи, бо мають дуже низьку хімічну активність, існують у вигляді одноатомних газоподібних молекул) — елементи групи VIIIA: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn.

Індекси, що позначають масове число (нуклонне число), порядковий номер (заряд ядра), кількість атомів та йонний заряд елемента, розміщують навколо символу елемента таким чином:

Масове число

ядра ізотопу

Символ елемента

Заряд ядра

елемента

Йонний заряд

Кількість атомів

елемента у сполуці

Наприклад, ${}^{16}_8\text{O}_2^{2-}$, причому заряд йону записується так: спочатку число, а вже потім знак заряду **2-** (а не **-2**), як звичайно позначають ступінь окиснення елемента.

Групові та індивідуальні назви хімічних елементів — це наукові терміни. До того ж індивідуальні назви хімічних елементів є складовими частинами систематизованих назв хімічних сполук. Згідно з ухвалою Комісії з наукової термінології і Держстандартом України 1994 р. назви хімічних елементів — цих “цеглинок Всесвіту” — це власні назви індивідів, а тому пишуться з великої літери (Гідроген, Карбон, Флуор, Ферум тощо), як і власні імена людей (Ївга), географічні назви (Україна), наукові назви біологічних видів (Pinus — сосна), планет (Земля) тощо. Тривіальні (традиційні), технічні, побутові та систематичні назви хімічних речовин, як і раніше, пишуться з малої літери (сірчана кислота, чадний газ, залізо, царська вода, перхлорат феруму (III), мідний купорос, пентагідрат сульфату купруму (II) тощо).

Українські назви більшості елементів мають грецькі або латинські корені: Helium — Гелій, Kalium — Калій, Phosphorus — Фосфор, Arsenicum — Арсен, Iodum — Іод (Йод), Manganum — Манган, Magnesium — Магній,

Aluminium — Алюміній тощо.

Хімічні елементи, що у вигляді простих речовин відомі людям з давніх-давен (золото, срібло, мідь, олово, свинець, ртуть, залізо, вуглець, сірка, а значно пізніше — азот, кисень, водень) у багатьох мовах, зокрема і в українській, мають випадкові або штучні назви, які не походять від грецьких чи латинських. І це тоді, коли вимова символів багатьох елементів періодичної системи пов'язана саме з грецькими чи латинськими коренями їхніх назв: As — арсен, Mn — манган, Cu — купрум, Sn — станум, Pb — плюмбум, Hg — гідраргірум, Ag — аргентум, Au — аурум тощо. Латинізованими є і відповідні їм назви аніонів (арсеніт, арсенат, манганіт, манганат, перманганат, куприт, купрат, станіт, станат, плюмбіт, плюмбат, аргентат, аурат та ін.), комплексних катіонів (арсаніл, арсоній, перманганіл тощо), технічних виробів (феросиліцій, силікатне скло), професійних хвороб (бериліоз, силікоз), а також хімічних реакцій (нітрування, сульфування, демеркурація тощо). Саме тому Комісія з наукової термінології і Держстандарт України 1994 р. ухвалили запровадити латинізовані назви усіх хімічних елементів та відповідних їм елементарних катіонів (Ag^+ , Ag^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Pb^{4+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} тощо) (див. періодичну систему Д.І. Менделєєва).

Помилкові і невдалі терміни, наприклад кремній, миш'як, сурма, вісмут, марганець, назавжди вилучаються з української термінології, а замість них вживаються їхні міжнародні, латинські за походженням назви: Силіцій (Si), Арсен (As), Стибій (Sb), Бісмут (Bi), Манган (Mn). Одночасно в українській термінології залишаються вдалі терміни на основі традиційних українських назв елементів: зневоднювання (дегідрогенізація, дегідрування), окиснення (оксидация), азотування, діазотування, азин (NH_3), азиди, вуглеводні, вуглеводи тощо.

Таблиця 2.1

Назви деяких хімічних елементів та їх простих речовин згідно Держстандарту України ДСТУ 2439-94

№ елемента за ПС	Символ елемента	Латинська назва елемента	Українська назва елемента	Назва простої речовини	Формула простої речовини
1	H	Hydrogenium	Гідроген	водень	H_2
6	C	Carboneum	Карбон	вуглець	C
7	N	Nitrogenium	Нітроген	азот	N_2
8	O	Oxygenium	Оксиген	кисень	O_2
9	F	Fluorum	Флюор	фтор	F_2
14	Si	Silicium	Силіцій	кремній	Si

15	P	Phosphorus	Фосфор	фосфор	P ₄ *
16	S	Sulfur	Сульфур	сірка	S ₈ *
25	Mn	Manganum	Манган	манган	Mn
26	Fe	Ferrum	Ферум	залізо	Fe
28	Ni	Niccolum	Нікол	нікель	Ni
29	Cu	Cuprum	Купрум	мідь	Cu
33	As	Arsenicum	Арсен	арсен, мишак	As
47	Ag	Argentum	Аргентум	срібло	Ag
50	Sn	Stannum	Станум	олово, цина	Sn
51	Sb	Stibium	Стибій	стибій	Sb
53	I	Iodum	Йод	йод	I ₂
79	Au	Aurum	Аурум	золото	Au
80	Hg	Mercurius Hydrargyrum	Меркурій, Гідраргірум	ртуть, живе срібло	Hg
82	Pb	Plumbum	Плюмбум	свинець, оливо	Pb
83	Bi	Bismuthum	Бісмут	бісмут	Bi

Примітка.* в рівняннях хімічних реакцій користуються спрощеними формулами цих простих речовин: P та S.

2.2 Назви простих речовин

Всі прості речовини (крім одноатомних, наприклад, газувата ртуть, благородні гази) та всі складні речовини прийнято називати хімічними сполуками, позаяк в них атоми одного або різних елементів з'єднані (сполучені) між собою хімічними зв'язками.

Простими речовинами називають хімічні сполуки, молекули чи кристали яких побудовані з атомів одного хімічного елемента. Хімічний зв'язок у таких сполуках — простих речовинах металів, неметалів та металоїдів-напівпровідників — є металічним, ковалентним або змішаним (металічно-ковалентним). Переважна більшість хімічних елементів утворюють кілька простих речовин — алотропних модифікацій. Нині відомо понад 400 простих речовин. Залежно від типу хімічного зв'язку (металічний чи ковалентний) між атомами прості речовини можна умовно поділити на метали та неметали. Проте і між ними немає чітких меж. Так, біле

(тетрагональне) і крихке (ромбічне) олово — метали, а сіре (кубічне) олово — неметал. Майже всі алотропні модифікації Фосфору — безбарвний, білий, червоний, рубіновий, пурпуровий, фіалковий — неметали, а чорний фосфор має металічні властивості. Дуже поширена алотропія і серед перехідних (*d*- та *f*-, або точніше *sd*- і *sdf*-) елементів. Наприклад, існують α -, β -, γ -залізо; α -, β -, γ -, δ -, η -, ε -плутоній тощо. Серед простих речовин вирізняються метали, окисники (оксоїди), напівпровідники (раніше їх називали металоїдами (“металоподібними”), проте ІЮПАК цей термін скасувала), благородні (рідкісні) гази, проста речовина Гідрогену (водень).

Як уже зазначалося раніше, у систематичних назвах сполук за номенклатурою ІЮПАК має віддзеркалюватися якісний і кількісний склад речовин. Через це згідно з правилами ІЮПАК не лише для складних речовин, а й для простих до назви елемента додається префікс, що вказує на кількість атомів елемента у молекулі, наприклад:

H — моногідроген;

H₂ (HH) — дигідроген (водень), гідрид гідрогену;

O — монооксиген;

O₂ (OO) — діоксиген (кисень), монооксид оксигену;

O₃ — триоксиген (озон), діоксид оксигену OO₂, оксид оксигену (IV);

N — мононітроген;

N₂ (NN) — динітроген (азот), мононітрид нітрогену;

P₄ — тетрафосфор,

S₈ — циклооктасульфур.

У назвах простих речовин полімернокристалічної будови, наприклад В, С, Si, Ge, металів, префікси-числівники, як правило, відсутні. Назви таких простих речовин виводяться із назв відповідних елементів, до яких додається прикметник чи літера грецької абетки, або для них приймаються спеціальні назви: кубічний β -манган; тетрагональний δ -манган; жовтий стибій; червона сірка; алмаз, графіт, карбін, полікумулен, фулерен — алотропні модифікації Карбону.

Для позначення простих речовин в українській хімічній термінології лишаються традиційні історичні назви, що пишуться з малої літери: водень, вуглець, азот, кисень, флуор (фтор), сірка, стибій, манган, залізо, мідь, срібло, олово (цина), свинець (оливо), золото, ртуть (живе срібло). Так само лишаються у нашій мові і похідні від них терміни: вуглеводні, галогеноводні, халькогеноводні, пероксководень, сірководень, залізний, мідний, сірковий, водневий, кисневий, азотний, ртутний (живосрібний), сріблити, срібний, сріблястий, азотувати, окиснювати, вуглецювати тощо. Щодо штучної назви простої речовини Арсену, то у науково-популярній та художній літературах

можна лишити термін “мишак”, а не “миш’як”, адже в українській мові апостроф після літери “ш” ніколи не ставився.

2.3 Загальні правила номенклатури ІЮПАК щодо складних речовин

Складними речовинами називають хімічні сполуки, молекули чи кристали яких побудовані з атомів різних хімічних елементів.

Стехіометричні співвідношення у формулах сполук мають виражатися цілими числами. Записуючи формулу, на першому місці завжди ставлять електропозитивніший елемент, наприклад SO_2 , HF , BeH_2 тощо. Як виняток, записують формули таких нітрогенових сполук: NH_3 , NCl_3 , N_2H_4 , NBr_3 , NI_3 , N_4S_4 тощо.

Українській та російській мовам у назвах складних речовин властиве написання і вимовляння передусім електронегативної, а вже потім електропозитивної частин назви сполуки, наприклад:

FeCl_3 — хлорид феруму (III), трихлорид феруму, тоді як у західноєвропейських мовах — навпаки:

FeCl_3 — Eisen (III) chlorid, Eisentrichlorid (нім.);

FeCl_3 — Iron (III) chloride, Iron trichloride (англ.).

Назви нейтральних комплексних сполук (без зовнішньої координаційної сфери) записуються одним словом, наприклад $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ — пентакарбонілферум.

Кількісні співвідношення між атомами елементів у назвах сполук позначаються префіксами — грецькими числівниками:

1/2 (0,5) — гемі-;

1 — моно-;

3/2 (1,5) — сескві-;

2 — ди- (ді-);

3 — три-;

4 — тетра-;

5 — пента-;

6 — гекса-;

7 — гепта-;

8 — окта-;

9 — нона-;

10 — дека-;

11 — ундека-;

12 — додека-;

13 — тридека- тощо.

Наприклад, Mn_2O_7 — гептаоксид димангану (тобто семиокисень

двомангану), або гемігептаоксид мангану (у буквальному перекладі з грецької мови на українську — півсемиокисень мангану чи сімдругоокисень мангану).

Помножуючі числові префікси грецького походження, як-от:

біс- двічі (x2);
трис- тричі (x3);
тетракіс- учетверо (x4);
пентакіс- уп'ятеро (x5);
гексакіс- ушестеро (x6);
гептакіс- усемеро (x7);
октакіс- увосьмеро (x8);
нонакіс- удев'ятеро (x9);
декакіс- удесятеро (x10);
ундекакіс- одинадцяттеро (x11);
додекакіс- удванадцяттеро (x12);
тридекакіс- утринадцяттеро (x13) тощо

живаються лише у тому разі, коли у назві сполуки уже присутній числовий префікс, а також тоді, коли назва сполуки може виявитись неоднозначною:

$\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ — тетракіс(декаоксотримолібдато)фосфат тригідрогену.

Кінцеві голосні префіксів ніколи не відкидаються, наприклад тетраоксид, а не тетроксид, як іноді писали раніше.

2.4 Назви бінарних сполук

Сполуки двох елементів незалежно від кількості атомів кожного з них називаються **бінарними**, наприклад Na_2O , Na_2O_2 , NaO_3 , H_2S , H_2S_3 , H_2S_9 тощо.

У формулах бінарних сполук двох неметалів на першому місці ставиться символ менш електронегативного елемента-неметалу, наприклад Si_3N_4 , P_2H_4 , SO_3 , ClF_3 , O_2F_2 тощо.

За зростанням електронегативності неметали можна розмістити у такий послідовний ряд:

Rn, Xe, Kr, B, Si, C, As, P, H, Te, Se, S, At, I, Br, Cl, N, O, F.

У формулах сполук метали завжди передують неметалам, наприклад PuH_3 , CrF_5 , NaCl , Cu_2O тощо.

Назва електронегативної частини бінарної сполуки повинна містити суфікс *-ид (-id)*, наприклад:

Cs_2O — оксид цезію;
 CsO_2 — надпероксид (оксогенід) цезію;
 CsO_3 — озонід цезію;

CaH_2 — гідрид кальцію;
 Ag_3N — нітрид триаргентуму;
 AgN_3 — азид аргентуму (I);
 K_2S — сульфід калію;
 SiCl_4 — тетрахлорид силіцію;
 CO_2 — діоксид карбону.

2.5 Бінарні гідрогенові сполуки

Назви бінарних гідрогенових сполук у номенклатурі ІЮПАК можна будувати і звичайним чином, наприклад: LiH — гідрид літію; BeH_2 – дигідрид берилію;

PH_3 — тригідрид фосфору, CH_4 — тетрагідрид карбону.

Але так склалось у хімії, що власне гідридами називають сполуки, які є типовими солями (Li^+H^- , $\text{Ca}^{2+}(\text{H})_2$ тощо), та тверді розчини водню у металах — металоподібні гідриди непевного (змінного) складу (TiH_{1-2} , $\text{Pt}(\text{H})_x$, $\text{Pd}(\text{H})_y$ тощо).

Для більшості бінарних гідрогенових сполук вживають назву гідрани, наприклад:

$(\text{BH}_3)_2 \rightarrow \text{B}_2\text{H}_6$ — диборан;
 CH_4 — монокарбан (метан);
 SiH_4 — моносилан;
 PbH_4 — плюмбан;
 H_2S — моноссульфан.

Бінарні гідрогенові сполуки N, P, As, Sb, Bi називають гідринами:

NH_3 — нітрин, азин, амін (амоніак);
 N_2H_4 — гідразин, діамін;
 PH_3 — фосфін;
 P_2H_4 — гідрфосин, дифосфін.

Із них NH_3 , N_2H_4 і PH_3 виявляють лужні властивості.

Для бінарних гідрогенових сполук галогенів і халькогенів використовуються традиційні і систематичні назви: HF – флуорогідроген (флуороводень, фтороводень);

H_2Se — селеногідроген (селеноводень).

Подібні назви залишаються також за HN_3 — азидоводень, HNO – нітрозоводень та HCN — ціановодень. Назви типу “елементоводнева кислота”, наприклад сірководнева (сульфідна) кислота, відносять до розчинів названих вище сполук у воді, рідкому NH_3 тощо, коли вони виявляють себе як кислоти.

2.6 Бінарні оксигенові сполуки - оксиди, пероксиди. Супероксиди (оксогеніди) та озоніди

У номенклатурі ІЮПАК бінарні оксигенові сполуки, у яких атоми Оксигену не сполучаються між собою, називають *окиснями*, або *оксидами* (за аналогією з галогенідами, сульфідами тощо). У молекулах або кристалах оксидів Оксиген має формальний ступінь окиснення “-2”.

Для зазначення стехіометричних співвідношень у сполуках ІЮПАК пропонує 2 способи побудови назв: вживати відповідні префікси (грецькі числівники) або позначати ступінь окиснення електропозитивнішого елемента римськими цифрами (система Штока), наприклад:

$Cl_2 O^{+1}$ — оксид дихлору, або оксид хлору (I);

$Cl O_2^{+4}$ — діоксид хлору, або оксид хлору (IV);

$Cl O_3^{+6}$ — триоксид хлору, або оксид хлору (VI);

$Cl_2 O_6^{+6}$ — гексаоксид дихлору, або подвійний оксид хлору (VI);

$Cl_2 O_7^{+7}$ — гептаоксид дихлору, або оксид хлору (VII).

Таблиця 2.2

Взагалі існує 8 форм простих оксидів:

Ступінь окиснення або валентність елемента в оксиді	Загальна формула оксиду	Назва оксиду за методом числових префіксів	Приклад оксиду	Назва оксиду
I	R_2O	геміоксид	N_2O	геміоксид нітрогену
II	RO	монооксид	NO	монооксид нітрогену
III	R_2O_3	сесквіоксид	N_2O_3	сесквіоксид нітрогену
IV	RO_2	діоксид	NO_2	діоксид нітрогену
V	R_2O_5	геміпентаоксид	N_2O_5	геміпентаоксид нітрогену
VI	RO_3	триоксид	CrO_3	триоксид хрому
VII	R_2O_7	гемігептаоксид	Mn_2O_7	гемігептаоксид мангану
VIII	RO_4	тетраоксид	RuO_4	тетраоксид рутенію

У власне пероксиснях — пероксидах Оксиген має формальний ступінь

окиснення “-1” : ($H_2\overset{-1}{O}_2$, $Na_2\overset{-1}{O}_2$, $Ba\overset{-1}{O}_2$, NO_3 ($\overset{(-1,-2)}{O}$), SO_4 ($\overset{(-1,-2)}{O}$), CrO_5 ($\overset{(-1,-2)}{O}$) тощо).

H_2O_2 — пероксид гідрогену, пероксогідроген (пероксодень);

BaO_2 — пероксид барію;

CrO_5 , або $Cr\overset{-2}{O}(\overset{-1}{O}_2)_2$ — дипероксид-оксид хрому, або дипероксид хромозилу.

Солі - похідні гіпотетичної супероксидної (оксогенідної) кислоти HO_2 називають супероксидами, або оксогенідами, наприклад KO_2 — супероксид (оксогенід) калію. У оксогенід-йоні O_2^- Оксиген має формальний ступінь окиснення “- 1/2” .

Солі - похідні гіпотетичної озонідної кислоти HO_3 називають озонідами, наприклад RbO_3 — озонід рубідію. У озонід-йоні O_3^- Оксиген має формальний ступінь окиснення “- 1/3”.

2.7 Бінарні галогеніди

$HC1$ — хлорид гідрогену, хлорогідроген (хлороводень);

CF_2 — дифлуорид карбону, або флуорид карбону (II);

PI_3 — трийодид фосфору, або йодид фосфору (III);

$CrCl_2$ — дихлорид хрому, або хлорид хрому (II);

$CrCl_3$ — трихлорид хрому, або хлорид хрому (III).

2.8 Назви складніших сполук

Хімічні сполуки, що містять у своєму складі 3 елементи, називають тернарними, 4 — квартерними, 5 — квінтарними тощо. Саме до таких сполук і належать гідроксиди металів і металоподобних катіонів, оксигеновмісні кислоти, ізополі- та гетерополікислоти, їхні солі, комплексні (координаційні) сполуки тощо. Нижче розглянемо лише деякі з них.

2.9 Гідроксиди металів

Назви цих сполук утворюють подібно до назв оксидів, наприклад:

$Ti(OH)_3$ — тригідроксид титану, або гідроксид титану (III);

$Ti(OH)_4$ — тетрагідроксид титану, або гідроксид титану (IV);

$VO(OH)_2$ — дигідроксид-оксид ванадію.

Лугами (рос. “щелочами”) називаються розчинні у воді основи – $NaOH$, $LiOH$, KOH ,

RbOH, CsOH, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂, NH₄OH.

2.10 Кислоти і середні солі

У номенклатурі ІЮПАК для формування систематичних назв тернарних, квартерних і складніших кислот та їхніх солей ці сполуки розглядаються як комплексні (координаційні), хоч власне вони такими і є насправді. При цьому назва аніону завжди незалежно від ступеня окиснення кислотоутворюючого елемента (центрального атома) містить суфікс *-ат*, який додається до відповідної назви центрального атома комплексу. Для деяких аніонів застосовуються їхні традиційні назви з суфіксом *-ид* (*-id*). Як ліганди у таких комплексних аніонах виступають прості аніони чи катіони.

Таблиця 2.3

Назви деяких аніонів, катіонів, лігандів

Формула аніону чи катіону	Назва вільного аніону чи катіону	Назва ліганду
O ²⁻	Оксид	Оксо-
S ²⁻	Сульфід	Тіо-
O ₂ ²⁻	Пероксид	Пероксо-
OH ⁻	Гідроксид	Гідроксило- (Гідроксо-)
F ⁻	Флуорид	Флуоро-
Cl ⁻	Хлорид	Хлоро-
I ⁻	Йодид	Йодо-
CN ⁻	Ціанід	Ціано-
HS ⁻	Гідрогеносульфід	Меркапто-
N ³⁻	Нітрид	Нітридо-
N ₃ ⁻	Азид	Азидо-
H ⁻	Гідрид	Гідридо-
H ⁺	Катіон Гідрогену	Гідрогено-
Ag ⁺	Катіон Аргентуму	Аргенто-

Отже, усі оксо-, тіо-, галогено- та інші елементарні кислоти — комплексні. Крім того, згідно з правилами ІЮПАК усі кислоти — це солі електропозитивного Гідрогену, а через це назви кислот та їхніх солей будуть однотипними, що видно з нижче наведеної таблиці:

Таблиця 2.4

Назви оксо-, тіо-, галогено- та інших елементарних кислот

Формула сполуки	Систематична назва сполуки за ІЮПАК	Інші раціональні назви	Тривіальні, технічні, побутові назви
$\begin{matrix} +1 \\ \text{HOCl,} \\ +1 \\ (\text{HClO}) \end{matrix}$	оксохлорат (I) гідрогену, (оксо)хлоратна(I) кислота	гіпохлоритна кислота	
$\begin{matrix} +3 \\ \text{HClO}_2 \end{matrix}$	діоксохлорат (III) гідрогену, (діоксо)хлоратна(III) кислота	хлоритна кислота	
$\begin{matrix} +5 \\ \text{HClO}_3 \end{matrix}$	триоксохлорат (V) гідрогену, (триоксо)хлоратна(V) кислота	хлоратна кислота	
$\begin{matrix} +7 \\ \text{HClO}_4 \end{matrix}$	тетраоксохлорат(VII) гідрогену, (тетраоксо)хлоратна(VII) кислота	перхлоратна (надхлоратна) кислота	хлорна кислота
$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$	гексафлуоросилікат дигідрогену, гексафлуоросилікатна кислота	гексафторосилі катна кислота	
$\begin{matrix} +3 \\ \text{H}[\text{AuCl}_4] \end{matrix}$	тетрахлороаурат (III) гідрогену, тетрахлороауратна (III) кислота		
$\begin{matrix} +5 \\ \text{H}_3\text{PO}_4 \end{matrix}$	тетраоксофосфат (V) гідрогену, тетраоксофосфат тригідрогену, (тетраоксо)фосфатна(V) кислота	ортофосфатна кислота	ортофосфорна кислота

Як видно з таблиці, правила ІЮПАК дозволяють вживати для кислот і функціональну номенклатуру, зокрема для перманганатної кислоти HMnO_4 можна вживати і таку назву — тетраоксоманганатна (VII) кислота.

Для багатьох поширених оксигеновмісних кислот і їхніх солей часто пропускають назву ліганду O^{2-} , наприклад:



При складанні традиційних назв кислот та відповідних їм солей треба враховувати наступні правила:

1. Якщо кислотоутворюючий елемент має постійний ступінь окиснення,

назва кислоти має суфікс *-ат* (*-атна кислота*): H_2CO_3 – карбонатна кислота.

2. Якщо кислотоутворюючий елемент має два ступені окиснення, то назва кислоти з вищим його ступенем має суфікс *-ат*, а з нижчим ступенем – *-ит* (*-ит*):

HNO_3 - нітратна, HNO_2 – нітритна.

3. Якщо кислотоутворюючий елемент має більше ніж два ступені окиснення, то назвам кислот з вищими його ступенями надають суфікс *-ат*, а з нижчими *-ит* (*-ит*), але при цьому для побудови назв використовують ще грецькі префікси *гіпо-* і *пер-* (*над-*): HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 – див. вище таблицю (стопчик “інші раціональні назви”).

4. Назви ізополікислот утворюють із назв звичайних кислот, похідними яких вони є, додаючи числові префікси *ди-*, *три-*, *тетра-*, що вказують на кількість атомів кислотоутворюючого елемента в молекулі ізополікислоти:

Таблиця 2.5

Назви ізополікислот

Формула ізополікислоти	Формула кислоти, похідною якої є ізополікислота	Традиційна назва ізополікислот и	Інші варіанти традиційних назв
$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	H_3BO_3	тетраборатна	тетраборна
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	H_3PO_4	дифосфатна	дифосфорна
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	H_2CrO_4 (хроматна)	дихроматна	дихромова
$\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$	H_2CrO_4	трихроматна	трихромова
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	H_2SO_4	дисульфатна	дисірчана

5. Якщо одному й тому ж ступеню окиснення елемента відповідають кислоти з різним “вмістом води”, то назва кислоти з більшим “вмістом води” має префікс **орто-**, з меншим – **мезо-**, а з найменшим – **мета-**.

Таблиця 2.6

Назви кислот в залежності від вмісту води

Формула кислоти	Традиційна назва	Інші варіанти традиційних назв
H_3PO_4	орто фосфатна, або фосфатна	орто фосфорна, або фосфорна
HPO_3	мета фосфатна	мета фосфорна

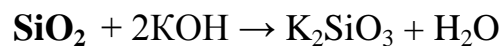
⁺³ H ₃ AsO ₃	ортоарсенітна	ортомишаківиста
⁺³ HAsO ₂	метаарсенітна	метамишаківиста
⁺⁷ H ₅ IO ₆	ортоперйодатна	ортойодна
⁺⁷ H ₃ IO ₅	мезоперйодатна	мезойодна
⁺⁷ HIO ₄	метаперйодатна	метайодна

Кислотні оксиди здатні приєднувати прямо або опосередковано воду, утворюючи відповідні кислоти, причому за різних умов певні оксиди можуть приєднувати різну кількість молекул води, що і обумовлює наявність мета-, мезо- і ортокислот.

Наприклад:



Силікатну кислоту отримують непрямим шляхом, бо SiO₂ оксид силіцію (IV) (тривіальна назва оксиду – кварц) не взаємодіє з водою:



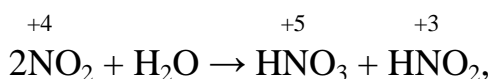
В свою чергу, деякі кислотні оксиди можна отримати шляхом віднімання води від відповідних оксигенових кислот. Тому кислотні оксиди називають ангідридами відповідних їм кислот.

Відповідність оксиду кислоті обумовлена тим, що при переході оксиду в кислоту і навпаки, елемент не міняє ступінь окиснення, наприклад:

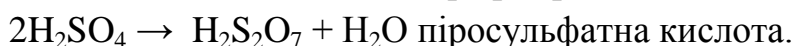
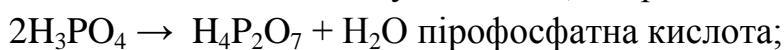
Перехід кислотного оксиду в кислоту	Перехід кислоти в оксид
$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$ <p>H₂SO₄ – сульфатна, сірчана кислота, звідки SO₃ - сульфатний, сірчаний ангідрид. Ступені окиснення Сульфуру в оксиді і в кислоті однакові (S⁺⁶)</p>	$H_2SO_4 \rightarrow SO_3 + H_2O$ <p>H₂SO₄ – сульфатна, сірчана кислота, звідки SO₃ - сульфатний, сірчаний ангідрид. Ступені окиснення Сульфуру в оксиді і в кислоті однакові (S⁺⁶)</p>

$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$ H_2SO_3 – сульфїтна, сїрчиста кислота, звїдки SO_2 - сульфїтний, сїрчистий ангїдрид. Ступенї окиснення Сульфуру в оксидї і в кислотї однаковї (S^{+4})	$\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ H_2SO_3 – сульфїтна, сїрчиста кислота, звїдки SO_2 - сульфїтний, сїрчистий ангїдрид. Ступенї окиснення Сульфуру в оксидї і в кислотї однаковї (S^{+4})
--	--

Кислотні оксиди, які утворюють при взаємодії з водою двї кислоти, називаються змішаними ангїдридами, наприклад:



Також розрізняють пірокислоти – це кислоти, які утворюються при зневодненні двох молекул кислоти, наприклад:



2.11 Кислі солї

Згідно з правилами ІЮПАК назви кислих солей мають префікс “гїдрогено-” і, якщо необхідно, відповідний грецький числївник:



Іноді неорганїчні аніони, наприклад $[\text{H}_2\text{PO}_2]^-$, $[\text{HPO}_3]^{2-}$ тощо, містять неїоногенний Гїдроген, атоми якого зв’язуються неполярними зв’язками із центральним атомом-кислотоутворювачем, а отже нездатні відщеплюватися у вигляді катїонів H^+ (точнїше $[\text{H}_3\text{O}]^+$). У цьому разї у систематичній назві солї лїганд H^+ називають також “гїдрогено-”, проте такі солї не кислї, а середнї, наприклад:



Проте, якщо у кислій солї наявнї одночасно неїоногеннї та незамїщенї на метал їоногеннї атоми Гїдрогену, назву її будують таким чином $\text{Ti}[\overset{+3}{\text{H}_2\text{PO}_3}]$ чи, точнїше, $\text{TiH}[\overset{+3}{\text{P} \text{HO}_3}]$ — триоксодигїдрогенофосфат (III) гїдрогену-талїю.

2.12. Основні солі

Раніше для основних солей вживалися назви типу:

$\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ — дигідроксонітрат алюмінію;

$\text{Al}(\text{O})\text{Cl}$ — оксохлорид алюмінію.

Ці назви досить невдалі, адже з них випливає, що аніони OH^- та O^{2-} входять до складу кислотних аніонів.

Дуже вдало називав основні солі професор А. М. Голуб, наприклад:

$\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ — нітрат дигідрокисноалюмінію;

$\text{Al}(\text{O})\text{Cl}$ — хлорид окисноалюмінію.

Такі назви однозначно вказували на те, що ліганди типу OH^- , O^{2-} , NO_3^- , Cl^- тощо зв'язуються з металами незалежно. Крім того, цими назвами підкреслювалось, що ліганди OH^- та O^{2-} зв'язуються з металами набагато тісніше (переважно ковалентним зв'язком), аніж кислотні аніони.

У номенклатурі ІЮПАК назви основних — гідроксо- і оксосолей будують так, що аніони OH^- та O^{2-} перераховуються поряд із назвами кислотних аніонів:

$\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$ — гідроксид-хлорид цинку;

$[\text{Cu}(\text{OH})]_2\text{CO}_3$, або $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ — дигідроксид-триоксокарбонат дикупруму.

2.13 Подвійні солі

Солі, що містять у своєму складі катіони двох різних металів і аніон однієї кислоти, або катіон одного металу і два різні аніони, називають подвійними.

Подвійні солі, що містять катіон одного металу і різні аніони, нерідко називають змішаними, зокрема, $\text{Ca}(\text{ClO})\text{Cl}$ — хлорид-гіпохлорит кальцію.

У формулі подвійної солі на першому місці записують символ електропозитивнішого елемента. Якщо метали належать до однієї групи періодичної системи — це буде елемент з вищим порядковим номером, а якщо до різних — той, котрий у періодичній системі розміщений ліворуч. Коли називають подвійну сіль, то її формулу читають справа наліво:

KNaSO_4 — тетраоксосульфат (VI) натрію-калію, або тетраоксосульфат натрію-калію;

$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ — біс(карбонат) магнію-кальцію;

$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — додекагідрат біс[тетраоксосульфат (VI)] хрому-калію.

2.14. Кристалогідрати

Кристалогідрати — це речовини, кристали яких містять молекули води (кристалізаційна вода). Кристалізаційну воду в назві позначають словом „гідрат”, а число молекул води вказують грецькими числовими префіксами.

Кристалогідрати сульфатів двовалентних металів називають **купоросами**:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ мідний купорос, пентагідрат сульфату купруму (II),
 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ цинковий купорос, гептагідрат сульфату цинку,
 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ залізний купорос, гептагідрат сульфату феруму (II).

Кристалогідрати подвійних солей сульфатної кислоти, які містять катіони одно- та тривалентного металів називають **галунами** (рос. „квасцы”), при цьому в якості одновалентного компонента може виступати також катіон амонію NH_4^+ :

$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ або $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ алюмокалієвий галун,
 $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ або $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ залізоамонійний галун

Кристалогідрати подвійних солей сульфатної кислоти, які містять катіони одно- та двовалентного металів називають **шенітами**, при цьому в якості одновалентного компонента може виступати також катіон амонію NH_4^+ :

$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ або $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ залізоамонійний шеніт,
 ферум-диамоній біс(сульфат) гексагідрат, або сіль Мора.

Таблиця 2.7

Назви деяких неорганічних сполук

Формула сполуки	Систематична назва за ІЮПАК	Інші раціональні назви	Тривіальні, технічні, побутові назви
H_2O	оксид гідрогену, оксогідроген	оксводень	вода
^{+2}CO	оксид карбону (II), монооксид карбону		чадний газ
$^{+4}\text{CO}_2$	оксид карбону (IV), діоксид карбону	карбонатангідрид	вуглекислий газ, вуглекислота
$^{+4}\text{SO}_2$	оксид сульфуру (IV), діоксид сульфуру	сульфітангідрид	сірковий газ
$^{+6}\text{SO}_3$	оксид сульфуру (VI), триоксид сульфуру	сульфатангідрид	сірчаний ангідрид
$^{-2}\text{H}_2\text{S}$	сульфід гідрогену, сульфурогідроген, моносульфід	сірководень	газ гнилих яєць
$^{-1}$	дисульфід	тіосірководень,	

H_2S_2	дигідрогену, дисульфан	тіосульфідна кислота	
-1 HF	флуорид гідрогену, флуорогідроген	фтороводень	плавикова кислота
(-1,0,0) HN ₃ , або (+5,-3,-3) HN ₃	азидогідроген, динітридонітрат (V) гідрогену	азидоводень, діазоімін, пернітрогеноводе нь	
+2 HCN	ціанід гідрогену, ціаногідроген	ціановодень	синильна кислота
+4 +4 HOCN (HNCO)	ціанатна (ізоціанатна) кислота		ціанова (ізоціанова) кислота
+4 +4 HSCN (HNCS)	тіоціанатна (ізотіоціанатна) кислота	роданідна (ізороданідна) кислота	
(0,+2) N ₂ O	оксид нітрогену (I), оксид нітрогену (0, II), оксид динітрогену	геміоксид ніт- рогену, оксодинітроген	веселильний газ
+3 N ₂ O ₃	оксид нітрогену (III), триоксид динітро- гену	сесквіоксид нітрогену, триоксодинітроге н, нітритангідрид	
+4 NO ₂	оксид нітрогену (IV), діоксид нітрогену	діоксонітроген, нітрит- нітратангідрид	“лисячий хвіст”
+4 +3 +5 N ₂ O ₄ (NONO ₃)	подвійний оксид нітрогену (IV), тетраоксид динітрогену	біс (діоксид нітрогену), нітрат нітрозилу, нітрит- нітратангідрид	
+5 N ₂ O ₅	оксид нітрогену (V), пентаоксид динітро- гену	геміпентаоксид нітрогену, нітратангідрид	азотний ангідрид
+3 +3 (P ₂ O ₃) ₂ - P ₄ O ₆	подвійний оксид фосфору (III), гексаоксид	біс(сесквіоксид фосфору), фосфітангідрид	

	тетрафосфору		
$^{+5}(\text{P}_2\text{O}_5)_2$ - P_4O_{10}	подвійний оксид фосфору (V), декаоксид тетрафосфору	біс(геміпентаокси д фосфору), фосфатангідрид	фосфорний ангідрид
Fe_3O_4 $^{+2}\text{FeO} \cdot$ $^{+3}\text{Fe}_2\text{O}_3$, або $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$	тетраоксид феруму (II)диферуму (III), тетраоксид триферуму (II, 2 III)	оксид феруму (II)-оксид феруму (III), монооксидсесквіо ксид феруму, метаферит феруму (II)	залізна жужелиця, ковальська циндра
Pb_3O_4 $^{+2}2\text{PbO} \cdot$ $^{+4}\text{PbO}_2$, або Pb_2PbO_4	тетраоксид диплюмбуму (II) плюмбуму (IV), тетраоксид триплюмбуму (2 II, IV)	ортоплюмбат плюмбуму (II)	манія, сурик
$^{+2}\text{OF}_2$	флуорид оксигену (II), дифлуорид оксигену, дифлуорооксиген	фторид оксигену (II), дифторокисень	
$^{+2}\text{FeS}_2$	дисульфід феруму (II), дисульфанід феруму (II)	тіосульфід феруму (II)	пірит, іскриш, марка- зит, залізний колчедан (мінер.)
$^{+6}\text{H}_2\text{SO}_4$	тетраоксосульфат (VI) гідрогену, тетраоксосульфат дигідрогену, (тетраоксо)сульфатн а(VI) кислота	сульфатна кислота	сірчана кислота
$^{+6}\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	гептаоксодисульфат (VI) гідрогену, гептаоксодисульфат	дисульфатна кислота	олеум

	дигідрогену, (гептаоксо)дисульфатна(VI) кислота		
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $\begin{matrix} +6 & -2 \\ (\text{H}_2\text{SO}_3\text{S}) \end{matrix}$	триоксотіосульфат (VI) гідрогену, триоксотіосульфат дигідрогену, (триоксо)тіосульфатна(VI) кислота	тіосульфатна кислота	
$\begin{matrix} +3 \\ \text{HNO}_2 \end{matrix}$	діоксонітрат (III) гідрогену, діоксонітрат гідрогену, (діоксо)нітратна(III) кислота	нітритна кислота	
$\begin{matrix} +5 \\ \text{HNO}_3 \end{matrix}$	триоксонітрат (V) гідрогену, триоксонітрат гідрогену, (триоксо)нітратна(V) кислота	нітратна кислота	азотна кислота
$\begin{matrix} +2 \\ \text{FeSO}_4 \cdot \\ 7\text{H}_2\text{O} \end{matrix}$	гептагідрат тетраоксосульфату (VI) феруму (II), гептагідрат тетраоксосульфату феруму (II)	гептагідрат сульфату феруму (II), семиводний сульфат феруму (II)	залізний купорос, “зелений камінь”
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	біс(дигідрогенотетраоксофосфат (V)) кальцію, біс(дигідрогенотетраоксофосфат) кальцію	дигідрогеноортофосфат кальцію, ортофосфат кальцію однозаміщений	подвійний суперфосфат
CaHPO_4	гідрогенотетраоксофосфат (V) кальцію, гідрогенотетраоксофосфат кальцію	гідроген ортофосфат кальцію, ортофосфат кальцію двозаміщений	преципітат

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	біс(тетраоксофосфат (V) кальцію, біс(тетраоксофосфат) трикальцію	ортофосфат кальцію, ортофосфат кальцію тризаміщений	фосфорит (мінер.)
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\text{OH}^-$	гідроксид діаміноаргентуму (I), гідроксид діаміноаргентуму (1+)	гідроксид динітриноаргентуму (I), гідроксид діазиноаргентуму (I), діаміноаргентумовий луг	
$\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{+3}$	гексагідроксилохромат (III) натрію	гексагідроксилохроміт натрію	
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{+2}$	гексаціаноферат (II) калію, гексаціаноферат тетракалію	гексаціаноферит (II) калію	жовта кров'яна сіль
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{+3}$	гексаціаноферат (III) калію, гексаціаноферат трикалію	гексаціаноферит (III) калію	червона кров'яна сіль

2.15 Хімічні формули

Для відображення складу та будови речовин в хімії застосовують емпіричні, електронні та структурні (або графічні) формули.

Емпіричні формули відображають лише якісний та кількісний склад молекули, тобто показують, атоми яких елементів і в якій кількості утворюють молекулу речовини. Кількість атомів елемента в сполуці показують індексом.

Наприклад, емпірична формула гідроген хлориду - HCl ; кальцій оксиду - CaO ; сульфатної кислоти - H_2SO_4 ; купрум (II) сульфату – CuSO_4 .

Структурні та електронні формули крім складу відображають порядок сполучення атомів в молекулі (будову молекули).

В електронних формулах ковалентні зв'язки (спільні електронні пари) між атомами зображують крапками. Такі формули використовують, щоб показати природу хімічного зв'язку, пояснити механізм його утворення. Наприклад, електронна формула

гідроген хлориду:

..

H:Cl:

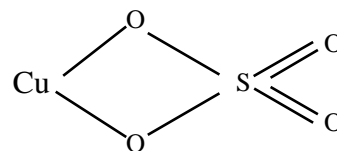
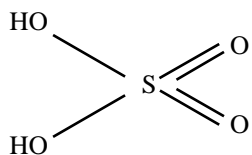
..

Між атомом Гідрогену та атомом Хлору одна спільна електронна пара – один зв'язок, який зображено крапками; також крапками показано три неподілені пари електронів хлора.

В структурних формулах зв'язки між атомами позначаються рисками.
Наприклад:

H – Cl

Ca = O



Тема 3. Основні закони хімії

3.1 Закон збереження маси і енергії

У середині XVIII ст. Ломоносов створив при академії наук хімічну лабораторію. У ній він вивчав протікання хімічних реакцій, зважуючи вихідні речовини та продукти реакції. При цьому він встановив закон збереження маси (ваги): **Маса (вага) речовин, що вступають в реакцію, дорівнює масі (вазі) речовин, що утворюються в результаті реакції.**

Ломоносов, по суті, сформулював єдиний закон збереження маси і енергії: *«Все перемены в натуре случающиеся, такого суть состояния, что сколько чего у одного тела отнимается, столько присовокупится к другому, так ежели где убудет несколько материи, то умножится в другом месте... сей всеобщий естественный закон простирается и в самые правила движения, ибо тело, движущее своею силою другое, столько же оной у себя теряет, сколько сообщает другому, которое от него движение получает».*

Він вперше сформулював цей закон в 1748 р., а експериментально підтвердив його у 1756 р. на прикладі плавлення металів в запаяних посудинах.

Дещо пізніше (1789 р.) закон збереження маси був незалежно від Ломоносова встановлений французьким хіміком Лавуазьє, який показав, що при хімічних реакціях зберігається як загальна маса речовин, так і маса кожного з елементів, що входять до складу взаємодіючих речовин.

У 1905 р. основоположник сучасної фізики А. Ейнштейн показав, що між масою та енергією існує взаємозв'язок, що виражається рівнянням:

$$E=mc^2 \text{ (3.1),}$$

де E - енергія; m - маса; c - швидкість світла у вакуумі (коефіцієнт пропорційності).

Зважаючи на виключно велике значення квадрату швидкості світла у вакуумі дуже малі зміни маси ведуть до колосальної зміни енергії. Якщо вважати теплові ефекти хімічних реакцій в межах сотень кілоджоулів, відповідні зміни маси повинні бути приблизно 10^{-8} - 10^{-9} м. Ця величина знаходиться за межами чутливості ваг, що застосовуються у хімії, включаючи ультрамікроваги. Таким чином, з рівняння (3.1) випливає, що при хімічних реакціях, оскільки вони супроводжуються енергетичними ефектами, в дійсності відбувається зміна маси. Однак ці зміни настільки малі, що ними можна знехтувати. Відчутні ж зміни маси спостерігаються в ядерній хімії та енергетиці, де енергетичні ефекти вимірюються мільйонами і мільярдами кілоджоулів.

Однак до початку ХХ ст. ці закони зазвичай розглядалися незалежно один від одного. Хімія в основному мала справу з законом збереження маси речовини, а фізика - з законом збереження енергії.

Сучасне формулювання закону: маса речовин, які вступають в хімічну реакцію, дорівнює масі речовин, які утворюються внаслідок реакції.

3.2 Закон сталості складу

Глибокі ідеї Ломоносова про будову речовин не були зрозумілі сучасниками. Крім того, досвідчена перевірка цих його поглядів була неможлива в той час. Тому розробка атомно-молекулярного вчення в другій половині ХVІІІ століття не просунулася вперед. Для остаточного формування цього вчення не вистачало знання законів, що визначають відношення між кількостями речовин, що реагують один з одним, і утворюються при хімічних реакціях. Ці закони були відкриті лише в кінці ХVІІІ - на початку ХІХ століття. В результаті встановлення закону збереження маси з кінця ХVІІІ століття в хімії міцно утвердилися кількісні методи дослідження. Був вивчений кількісний склад багатьох речовин. При цьому було встановлено **закон сталості складу**:

Кожна хімічна сполука, незалежно від способу її отримання, має певний масовий (ваговий) склад.

Із закону сталості складу випливає, що при утворенні складної речовини елементи з'єднуються один з одним в певних вагових співвідношеннях.

3.3 Закон кратних відношень

Перші визначення атомних мас елементів були виконані в перші роки ХІХ ст. англійським хіміком і фізиком Дж.Дальтоном (1766-1844 рр.). Обґрунтуванням хімічної атомістики послужив також його закон кратних відношень для випадку, коли два хімічні елементи утворюють один з одним кілька сполук: масові частки одного з елементів, поділені на масові частки іншого, відносяться між собою, як прості цілі числа.

Дальтон у 1803 р. встановив закон **кратних відношень**: ***Якщо два елементи утворюють один з одним кілька хімічних сполук, то масові частки одного з елементів, що припадають в цих сполуках на одну і ту ж кількість іншого, відносяться між собою, як невеликі цілі числа.***

Закон безпосередньо свідчив про те, що елементи входять до складу сполук лише певними порціями.

На підставі свого закону кратних відношень, а також закону сталості складу Пруста, Дальтон в 1803-1804 рр. висунув свою теорію атомної будови (хімічну атомістику).

Завдяки цій теорії уявлення про атом як носій хімічних властивостей вперше почали набувати конкретний характер. Розвиваючи атомну теорію, Дальтон ввів близьке до сучасного уявлення про атоми і про співвідношення атомних мас елементів; за одиницю атомної маси він прийняв масу атома Водню як самого легкого. Він склав першу таблицю атомних мас чотирнадцяти елементів.

На відміну від закону збереження маси, справедливості якого повністю підтверджена відкриттями, зробленими після його встановлення, закони сталості складу і кратних відношень виявилися не настільки загальними. У зв'язку з відкриттям ізоотопів з'ясувалося, що ваговий склад речовини постійний лише за умов сталості ізоотопного складу, що утворюють його елементів. При збагаченні елемента тим чи іншим його ізоотопом ваговий склад сполуки змінюється. Наприклад, важка вода містить близько 20% Водню, а звичайна вода лише 11%.

На початку ХХ століття Н.С.Курнаков, вивчаючи сплави металів, відкрив сполуки змінного складу. У цих сполуках на одну масову частку даного елемента може припадати різне число масових часток іншого елемента. Так, в сполуці, яку Вісмут утворює з Талієм, на 1 масову частку Талію може припадати від 1,24 до 1,82 масових часток Вісмуту.

В тридцятих роках ХХ століття з'ясувалося, що сполуки змінного складу зустрічаються як серед сполук металів один з одним, так і серед інших твердих тіл, наприклад, оксидів, сполук металів з Сіркою, азотом, вуглецем, воднем.

Для багатьох сполук змінного складу встановлені межі, в яких може змінюватися їх склад. Так, в діоксиді Титану TiO_2 на 1 масову частку Титану може припадати від 0,65 до 0,67 масових часток Кисню, що відповідає формулі $TiO_{1,9-2,0}$. Звичайно, такого роду формули вказують не склад молекули, - сполуки змінного складу мають не молекулярну, а атомну структуру, - а лише відображають кордони складу речовини.

Межі можливої зміни складу у різних сполук різні. Крім того, вони змінюються зі зміною температури.

Якщо два елементи утворюють один з одним кілька сполук змінного складу, то в цьому випадку буде непридатний і закон кратних співвідношень. Наприклад, Титан утворить з Киснем кілька оксидів змінного складу, найважливішим з яких є $TiO_{1,46-1,56}$ і $TiO_{1,9-2,0}$. Зрозуміло, що в цьому і подібних випадках закон кратних співвідношень не дотримується.

Закон сталості складу був відкритий французьким вченим Жозефом Луї Прустом у 1799 році. Він формулюється так: ***Кожна хімічна сполука завжди має один і той самий склад.***

Це пояснюється тим, що молекули кожної речовини завжди містять одну й ту ж кількість атомів тих самих елементів. Так, молекули води H_2O завжди складаються з двох атомів Гідрогену і одного атому Оксигену, молекула ферум(II)сульфіду FeS - з одного атому Феруму і одного атому Сульфуру і т. д. Коли б до складу молекул цих речовин входили атоми інших елементів або атоми тих самих елементів, але в іншій кількості, то ці речовини - і вода, і заліза сульфід - були б іншими речовинами.

Звідси випливає дуже важливий висновок: хімічний склад даної речовини не залежить від часу, місця і способу її одержання. На основі закону сталості складу хімічних сполук можна визначити склад молекул за допомогою хімічних формул. Сталістю свого складу хімічні сполуки відрізняються від механічних сумішей, склад яких може змінюватись у будь-яких співвідношеннях.

Закон кратних відношень є фактичним об'єднанням закону збереження маси і закону сталості складу на базі атомної гіпотези будови речовини.

3.4 Закон об'ємних відношень

Перші кількісні дослідження реакцій між газами належать французькому вченому Гей-Люссаку, автору відомого закону про теплове розширення газів. Вимірюючи об'єми газів, що вступають в реакцію і утворюються в результаті реакції, Гей-Люссак прийшов до узагальнення, відомого під назвою **закону простих об'ємних відношень** або «хімічного» **закону Гей-Люссака**:

Об'єми газів, що вступають у реакцію, відносяться один до одного і до газоподібних продуктів реакції як невеликі цілі числа.

Закон був відкритий у 1808 році. Для його дотримання необхідно, щоб об'єми газів, що беруть участь у реакції, вимірювалися при однаковій температурі і тиску.

Наприклад, при взаємодії 2 об'ємів Водню і 1 об'єму Кисню утворюються 2 об'єми водяної пари.

Звичайно, при цьому передбачається, що всі вимірювання об'ємів проведені при одному і тому ж тиску і при одній і тій же температурі.

3.5 Закон Авогадро

У 1811 р. італійський фізик Авогадро пояснив прості відношення між об'ємами газів, що спостерігаються при хімічних реакціях, встановивши

закон:

У рівних об'ємах будь-яких газів, узятих при одній і тій же температурі і при однаковому тиску, міститься одне і те ж саме число молекул.

В цьому законі він вводив в науку уявлення про молекули як про дрібні частинки речовини. При цьому уявлення про атоми як про найдрібніші частинки елемента зберігалося. Авогадро особливо підкреслював, що молекули простих речовин аж ніяк не повинні бути тотожні з атомами: навпаки, вони зазвичай складаються з декількох однакових атомів.

Закон Авогадро дозволив зробити висновки про число атомів в молекулах газів. Зокрема, на його основі було запропоновано, що молекули таких газів як Водень, Хлор, Кисень, Азот складаються з двох атомів. Ця пропозиція пояснила встановлені Люссаком відношення між об'ємами газів.

Закон Авогадро відіграв велику роль у встановленні атомних мас елементів і молекулярних мас речовин.

Згідно з першим наслідком із закону Авогадро, за однакових умов рівні кількості різних газів займають рівні об'єми. За нормальних умов будь-який газ, близький за властивостями до ідеального газу (у газах розмірами молекул можна знехтувати, оскільки їх розміри незначні порівняно з міжмолекулярними відстанями) та кількість якого дорівнює один моль, займає об'єм 22,4 л. Нормальними (н. у.) називають такі умови: температура 273 К або 0 °С та тиск 101,3 кПа або 1 атм. Фізична стала 22,4 л називається *молярним об'ємом газу* за нормальних умов.

Молярний об'єм газу V_m дорівнює відношенню об'єму V порції газу до кількості речовини ν в цій порції:

$$V_m = \frac{V}{\nu} \quad (3.2).$$

Одиниця вимірювання молярного об'єму: л.

За допомогою цієї формули визначаємо кількість речовини, якщо відомий об'єм газу за нормальних умов. Наприклад, визначимо кількість речовини нітрогену (N_2), якщо за нормальних умов азот займає об'єм 6,72 л .

Кількість речовини визначаємо за формулою:

$$\nu = \frac{V}{V_m} \quad (3.3)$$

Кількість речовини нітрогену дорівнює:

$$\nu(N_2) = \frac{6,72 \text{ л}}{22,4 \frac{\text{л}}{\text{моль}}} = 0,3 \text{ моль} \quad (3.4)$$

Тепер визначимо об'єм 1,5 моль хлору (Cl_2) за нормальних умов.

Об'єм газу визначаємо за формулою:

$$V = \nu \cdot V_m.$$

Об'єм хлору дорівнює:

$$V(\text{Cl}_2) = 1,5 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 33,6 \text{ л}.$$

3.5.1 Молярний об'єм газів

Найважливішим для хімії наслідком із закону Авогадро є уявлення про молярний об'єм газів.

Моль - кількість речовини, що містить число молекул, рівне числу Авогадро N_A ($6,02 \cdot 10^{23}$). Отже, на підставі закону Авогадро дійдемо висновку, що будь-які гази в кількості, рівній 1 моль, за однакових умов повинні займати однаковий об'єм, який не залежить від природи газоподібної речовини, але залежить від температури і тиску. Цей об'єм називається *молярним об'ємом газу*.

При температурі 0°C і тиску, рівному 1 атм (101,325 кПа), об'єм 1 моль газу, тобто молярний об'єм, дорівнює 22,4 л ($V_m = 22,4 \text{ л/моль}$).

Закон Авогадро має ще один важливий наслідок. Коефіцієнти в рівнянні хімічної реакції вказують, у яких відносних кількостях речовини (реагенти і продукти реакції) вступають у взаємодію. А оскільки об'єми газоподібних речовин пропорційні їхній кількості, то коефіцієнти рівняння вказують об'ємні відношення речовин.

Зв'язок об'ємів газів, що реагують, із коефіцієнтами рівняння реакції дозволяє проводити чимало розрахунків без обчислення маси газоподібної речовини, що дуже зручно, тому що на практиці, зазвичай, вимірюють об'єм газу, а не його масу.

Якщо відомі молярна маса (M) і молярний об'єм речовини (V_m), то його густину можна визначити за відношенням $\rho = M/V_m$. Для газів V_m – константа, отже, їхня густина пропорційна молярній масі.

Запам'ятавши, що середня відносна молекулярна маса повітря дорівнює 29, можна легко порівнювати густину будь-якого газу з густиною повітря без знання їхніх густин.

3.5.2 Зв'язок між густиною газу і його молекулярною масою

Відношення маси певного об'єму одного газу до маси такого ж об'єму іншого газу за однакових умов називається густиною першого газу за другим.

$$\frac{M_1}{M_2} = D \quad (3.5),$$

$$M_1 = M_2 \cdot D.$$

За формулою можна визначити молекулярну масу газу, якщо відома його відносна густина за іншим газом (D), наприклад, якщо відома густина за воднем (D_{H_2}), тоді $M_r = 2D_{H_2}$; якщо – за повітрям ($D_{пов.}$), тоді $M_r = 29 D_{пов.}$

3.6 Приведення газів до нормальних умов, рівняння Клапейрона-Менделєєва

Гази нерідко бувають реагентами і продуктами в хімічних реакціях. Не завжди вдається змусити їх реагувати між собою за нормальних умов. Тому потрібно навчитися визначати число молей газів в умовах, відмінних від нормальних. Для цього використовують *рівняння стану ідеального газу* (його також називають рівнянням Клапейрона-Менделєєва):

$$pV = \nu RT \quad (3.6)$$

де ν - число моль газу;

p - тиск газу (наприклад, в атм);

V - об'єм газу (у літрах);

T - температура газу (у кельвінах);

R - газова постійна (0,0821 л · атм / моль · К).

Наприклад, в колбі об'ємом 2,6 л знаходиться кисень при тиску 2,3 атм і температурі 26 °С. Питання: скільки молей O_2 міститься в колбі? Не слід забувати перетворювати температуру з градусів Цельсія в Кельвіна: (273 °С + 26 °С) = 299 К. Взагалі кажучи, щоб не помилитися у подібних обчисленнях, потрібно уважно стежити за розмірністю величин, підставляється в рівняння Клапейрона-Менделєєва. Якщо тиск дається в міліметрах ртутного стовпа, то потрібно перевести його в атмосфери, виходячи зі співвідношення: 1 атм = 760 мм рт. ст. Тиск, заданий в паскалях (Па), також можна перевести в атмосфери, виходячи з того, що 101325 Па = 1 атм.

Можна проводити обчислення і в системі СІ, де об'єм вимірюється в m^3 , а тиск - у Па. Тоді використовується значення газової постійної для системи СІ: $R = 8,314 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$.

Розв'яжемо таку задачу: деяка кількість газу гелію при 78 °С і тиску 45,6 атм займає обсяг 16,5 л. Який обсяг цього газу при нормальних умовах? Скільки це моль гелію? Можна, звичайно, просто підставити дані нам значення в рівняння Клапейрона-Менделєєва і відразу обчислити число молей ν .

Газову постійну не потрібно запам'ятовувати - її можна легко обчислити в будь-який момент. Дійсно, 1 моль газу за нормальних умов (1 атм і 273 К) займає 22,4 л.

Інший спосіб полягає в тому, щоб змусити газову постійну R скоротитися. Знову згадаємо, що нормальні умови - це тиск 1 атм і температура $0\text{ }^\circ\text{C}$ (273 К). Запишемо все, що нам відомо про вихідні (в задачі) і кінцеві (при н.у.) значення p , V і T для нашого газу:

Вихідні значення: $p_1 = 45,6$ атм, $V_1 = 16,5$ л, $T_1 = 351$ К.

Кінцеві значення: $p_2 = 1$ атм, $V_2 = x$, $T_2 = 273$ К.

Очевидно, що рівняння Клапейрона-Менделєєва однаково справедливо як для початкового стану газу, так і для кінцевого:

$$p_1 V_1 = \nu R T_1$$

$$p_2 V_2 = \nu R T_2$$

Після підстановки всіх відомих нам значень отримаємо обсяг газу при н.у.

$$V_2 = 45,6 \cdot 16,5 \cdot 273/351 = 585 \text{ л.}$$

Отже, обсяг гелію при н.у. складе 585 л. Поділивши це число на молярний об'єм газу за н.у. (22,4 л/моль) знайдемо число моль гелію: $585/22,4 = 26,1$ моль.

Деяких з вас, можливо, цікавить питання, яким чином вдалося визначити постійну Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$? Дійсно, раніше ми отримали близьке значення $6,10^{23}$ виходячи з маси протона і нейтрона $1,67 \cdot 10^{24}$. Але в 1811 році, коли Амедео Авогадро висловив свою гіпотезу, нічого не було відомо не тільки про масу протона або нейтрона, а й про саме існуванні цих частинок. Значення числа Авогадро було експериментально встановлено тільки в кінці XIX - початку XX століття. Опишемо один з таких експериментів. У відкачану до глибокого вакууму посудину об'ємом 30 мл помістили наважку елемента Радію масою 0,5 г і витримали там протягом одного року. Було відомо, що за секунду 1 г Радію випускає $3,7 \cdot 10^{10}$ α -частинок. Ці частинки являють собою ядра Гелію, які тут же беруть електрони з стінок посудини і перетворюються в атоми Гелію. За рік тиск у посудині зріс до $7,95 \cdot 10^{-4}$ атм (при температурі $27\text{ }^\circ\text{C}$). Зміною маси радію за рік можна знехтувати. Отже, чому дорівнює N_A ?

Знайдемо, скільки α -частинок (тобто атомів Гелію) утворилося за один рік. Позначимо це число як N атомів:

$N = 3,7 \cdot 10^{10} \cdot 0,5 \text{ г} \cdot 60 \text{ сек.} \cdot 60 \text{ хв.} \cdot 24 \text{ годину} \cdot 365 \text{ днів} = 5,83 \cdot 10^{17}$ атомів.

3.7 Хімічні формули та їхні типи.

Для позначення хімічних речовин використовують *хімічні формули*.

Хімічна формула - складний знак хімічної мови, яка використовується для передачі інформації про речовину.

Хімічна формула - скорочене позначення складу молекул речовини за допомогою хімічних символів. Хімічна формула дозволяє обчислити молекулярну масу речовини, а також масу і процентний вміст елементів, що входять до її складу.

При складанні формули даної речовини треба написати в ряд символи хімічних елементів, що входять до складу цієї речовини, і справа кожного з них внизу маленькою цифрою (індексом) позначити кількість атомів кожного елемента.

Хімічна формула показує, назву речовини, молекулу цієї речовини, з яких елементів складається дана речовина, скільки атомів кожного елемента входить до складу молекули цієї речовини, молекулярну масу речовини.

Наприклад, формула H_3PO_4 показує, що це кислота ортофосфатна, що взята одна молекула цієї кислоти, що до її складу входять Гідроген, Фосфор і Оксиген, що молекула її складається з трьох атомів Гідрогену, одного атома Фосфору і чотирьох атомів Оксигену, що молекулярна маса її дорівнює 98.

Хімічна формула дає наступну інформацію про речовину: які елементи входять до складу речовини і яке співвідношення атомів цих елементів, і отже, який склад молекули для ковалентних сполук або склад і співвідношення йонів у кристалічній решітці для йонних сполук.

Для молекулярних речовин хімічна формула може означати і одну молекулу цієї речовини.

Інформація про речовину може бути різною, тому існують різні типи хімічних формул.

Найпростіша формула. Може бути отримана відомим шляхом через визначення співвідношення хімічних елементів в речовині з застосуванням значень атомної маси елементів. Так, найпростіша формула води буде H_2O , а найпростіша формула бензену CH (на відміну від C_6H_6 - істинної). Атоми в формулах позначаються знаками хімічних елементів, а відносно їх кількість - числами в форматі нижніх індексів.

Емпірична формула. Різні автори можуть використовувати цей термін для позначення найпростішої, істинної чи раціональної формули

Істинна формула. Молекулярна формула – може бути отримана, якщо відома молекулярна маса речовини. Істинна формула води H_2O , що збігається з найпростішою. Істинна формула бензену C_6H_6 , що відрізняється від найпростішої. Істинні формули також називають брутто-формулами. Вони відображають склад, але не структуру молекул речовини. Істинна формула

показує точну кількість атомів кожного елемента в одній молекулі. Цій кількості відповідає нижній індекс - маленька цифра після символу відповідного елемента. Якщо індекс дорівнює 1, тобто в молекулі присутній тільки один атом даного елемента, то такий індекс не вказують.

Раціональна формула. В раціональних формулах виділяються групи атомів, характерні для класів хімічних сполук. Наприклад, для спиртів виділяється група –ОН. При записи раціональної формули такі групи атомів полягають в круглі дужки (ОН). Кількість повторюваних груп позначаються числами в форматі нижніх індексів, які ставляться відразу за закриває дужкою. Квадратні дужки застосовуються для відображення структури комплексних сполук. Наприклад, $K_4[Co(CN)_6]$ - калій гексаціанокобальтат. Раціональні формули часто зустрічаються в напіврозвернутому вигляді, коли частина однакових атомів показується окремо для кращого відображення будови молекули речовини.

Структурна формула. У графічному вигляді показує взаємне розташування атомів в молекулі. Хімічні зв'язки між атомами позначаються лініями (рисками). Розрізняють двовимірні (2D) і тривимірні (3D) формули. *Двовимірні* являють собою відображення структури речовини на площині (також скелетна формула - спроби наблизити 3D-структуру на 2D-площині). *Тривимірні* (просторові моделі) дозволяють найбільш близько до теоретичних моделей будови речовини представляти його складу, і, найчастіше (але не завжди), більш повне (істинне) взаємне розташування атомів, кут зв'язку і відстані між атомами.

Наприклад, *етанол*.

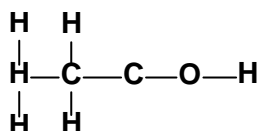
Найпростіша формула: C_2H_6O .

Істинна, емпірична чи брутто-формула : C_2H_6O .

Раціональна формула: C_2H_5OH .

Раціональна формула в напіврозвернутому вигляді: CH_3CH_2OH .

Структурна формула (2D):



Немолекулярні речовини не містять молекул. Для зручності проведення хімічних розрахунків в немоллекулярній речовині виділяють так звану формульну одиницю.

Формульна одиниця - група атомів, що входять до складу немоллекулярної речовини, що відповідає простій формулі цієї речовини.

Приклади складу формульних одиниць деяких речовин: 1) силіція діоксид (кварцевий пісок, кварц) SiO_2 - формульна одиниця складається з

одного атому Силіція і двох атомів Оксигену; 2) натрій хлорид (кухонна сіль) NaCl - формульна одиниця складається з одного атома натрію і одного атома хлору; 3) залізо Fe - формульна одиниця складається з одного атома заліза. Як і молекула, формульна одиниця – найменша порція речовини, що зберігає його хімічні властивості.

3.8 Хімічні рівняння.

Хімічні властивості речовин виявляються в різноманітних хімічних реакціях. Перетворення речовин, що супроводжуються зміною їх складу і (або) будови називаються *хімічними реакціями*.

Часто зустрічається і таке визначення: хімічною реакцією називається процес перетворення вихідних речовин (реагентів) у кінцеві речовини (продукти).

Реагенти - речовини, що вступають у хімічну реакцію.

Продукти - речовини, що утворюються в результаті хімічної реакції.

У перекладі з латини «реакція» означає «протидія, відсіч, відповідь дії». Отже термін хімічна реакція можна розуміти як відповідь, дію речовини на вплив інших речовин і фізичних факторів – тепла, тиску, випромінювання. Але під таке визначення підпадають і фізичні процеси: плавлення, кипіння, замерзання та інші. Тому слід уточнити, що *хімічна реакція - це така зміна речовин, при якій розриваються старі і утворюються нові хімічні зв'язки між частками (атомами, йонами), з яких побудовані речовини*.

«Рушійна сила» реакції залежить не тільки від природи реагентів і речовин, що утворюються (їх складу, будови), але і від концентрації речовин, температури, тиску, впливу розчинників, сполук, здатних утворювати комплекси з реагентами і продуктами.

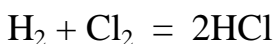
Хімічні реакції завжди супроводжуються фізичними ефектами - поглинанням або виділенням теплоти, змінами агрегатного стану та забарвлення речовин; за наявності цих ефектів часто судять про протікання реакцій.

Хімічні реакції слід відрізняти від *фізичних процесів*, що змінюють тільки зовнішню форму або агрегатний стан речовини (але не її склад). Умови, які повинні виконуватися, щоб відбулася хімічна реакція:

1) необхідно, щоб реагуючі речовини зіткнулися і чим більше площа їхнього зіткнення, тим швидше відбудеться хімічна реакція;

2) деякі реакції йдуть без нагрівання, для деяких реакцій воно необхідне;

3) деякі реакції протікають під дією електричного струму і світла. Хімічні реакції записуються за допомогою *хімічних рівнянь*, що містять формули вихідних речовин і продуктів реакції, наприклад:



Отже, *хімічна реакція* - це процес перетворення одних речовин в інші, відмінні від них за складом і (або) будовою. При хімічних реакціях обов'язково відбувається зміна речовин, при якому руйнуються старі і утворюються нові зв'язки між атомами.

Ознаки хімічних реакцій: виділення газоподібної речовини, випадіння осаду, зміна забарвлення речовин, виділення або поглинання тепла, світла та ін.

Рівняння хімічної реакції - це подання хімічного процесу за допомогою знаків, хімічних формул і коефіцієнтів перед ними. Величезне число хімічних реакцій може бути згруповано в кілька типів реакцій, яким притаманні цілком певні ознаки.

3.8.1 Класифікація хімічних реакцій

I. За кількістю та складом вихідних речовин і продуктів реакції:

1) реакції сполучення - це реакції, в ході яких з двох або кількох речовин утворюється одна речовина більш складного складу. Реакції з'єднання простих речовин завжди є окислювально-відновними реакціями. У реакціях сполуки можуть брати участь і складні речовини;

2) реакції розкладу - реакції, при протіканні яких з одного складного речовини утворюються два або кілька більш простих речовин. Продуктами розкладання вихідної речовини можуть бути як прості, так і складні речовини. Реакції розкладу зазвичай протікають при нагріванні речовин і є ендотермічні реакції. Як і реакції сполучення, реакції розкладання можуть протікати із зміною або без зміни ступенів окислення елементів;

3) реакції заміщення - це реакції між простими і складними речовинами, при протіканні яких атоми простої речовини заміщують атоми одного з елементів у молекулі складної речовини. У результаті реакції заміщення утворюються нове просте і нове складна речовина. Ці реакції майже завжди є окислювально-відновними реакціями;

4) реакції обміну - це реакції між двома складними речовинами, молекули яких обмінюються своїми складовими частинами. Реакції обміну завжди протікають без переносу електронів, тобто не є окислювально-відновними реакціями. В результаті реакцій обміну зазвичай утворюються: осад, газ, слабкий, електроліт (вода).

II. За ознакою зміни ступеня окислення:

1) реакції, які йдуть без зміни ступеня окислення – реакції нейтралізації.

III. Залежно від присутності каталізатора:

- 1) некаталітичні (йдуть без присутності каталізатора);
- 2) каталітичні (йдуть з присутністю каталізатора);

IV. За ознакою теплового ефекту:

- 1) екзотермічні (з виділенням теплоти);
- 2) ендотермічна (з поглинанням теплоти).

V. За ознакою оборотності:

- 1) необоротні (протікають тільки в одному напрямку);
- 2) оборотні (які протікають одночасно в прямому і зворотному напрямку).

VI. За ознакою однорідності:

- 1) гомогенні (які протікають в однорідній системі);
- 2) гетерогенні (які протікають в неоднорідному системі).

3.9 Стехіометрія

Стехіометрія – (від дав. - гр. στοιχειον «елемент» + μετρεῖν «вимірювати») - розділ хімії про співвідношення реагентів в хімічних реакціях. Дозволяє теоретично обчислювати необхідні маси та об'єми реагентів. В основі стехіометрії лежать закони збереження маси, еквівалентів, Авогадро, Гей-Люссака, сталості складу, кратних відношень. Всі закони стехіометрії обумовлені атомно-молекулярною будовою речовини. Термін "стехіометрія" ввів I. Ріхтер в 1793 році. Співвідношення кількостей реагентів, рівне співвідношенню коефіцієнтів у стехіометричному рівнянні реакції, називаються стехіометричним. Якщо речовини реагують у співвідношенні 1:1, то їхні відповідні кількості називають *еквімолярними*.

Речовини, для яких спостерігаються відхилення від законів стехіометрії, називаються *нестехіометричними*. Відхилення від законів стехіометрії спостерігаються для конденсованих фаз і пов'язані з утворенням твердих розчинів (для кристалічних речовин), з розчиненням в рідині надлишку компонента реакції або термічною дисоціацією сполуки, що утворюється (в рідкій фазі, в розплаві) . Закони стехіометрії використовують у розрахунках, пов'язаних з формулами речовин і знаходженням теоретично можливого виходу продуктів реакції.

3.10 Розрахунки за хімічними формулами та рівняннями

За хімічним рівнянням можна робити різні розрахунки - обчислювати кількість речовини, масу, об'єм вихідних речовин або продуктів реакції. Для

цього потрібно спочатку записати скорочену умову задачі, правильно використовуючи фізичні величини і їх позначення.

Рівняння хімічної реакції дає змогу здійснювати розрахунки маси, об'єму або кількості речовини вихідних речовин чи продуктів реакції.

Тема 4. Поняття еквівалента речовин

4.1 Історичний екскурс

Тривалий час у хімії існувала плутанина між такими поняттями, як «вага», «маса» та «кількість речовин», з одного боку, та «еквівалент» і «грам-еквівалент» речовини – з іншого. Зокрема, під вагою та кількістю речовини розуміли масу останньої. Однак ці величини принципово відмінні одна від одної, хоч і взаємопов'язані. Під еквівалентом досить довго розуміли не частку формульної одиниці речовини, а відповідну їй масу еквівалента, виражену в кисневих, а пізніше у вуглецевих одиницях. Аналогічно грам-еквівалент тлумачили, як моль мас еквівалентів, виражений у грамах [1,2,3].

Тепер згідно з вимогами Міжнародної системи одиниць СІ треба чітко розрізняти поняття «маса речовини» та «кількість речовини», які далеко не тотожні. Це – дві незалежні фізичні величин, які хоч і взаємопов'язані між собою, є основними в системі СІ [4].

Необхідність у запровадженні та розмежуванні цих двох величин виникла тому, що маса є величиною змінною і залежить від швидкості руху речовини, як це впливає з формули Мінковського-Марич-Ейнштейна:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

де m - маса рухомої речовини; m_0 - маса її відносного спокою; v - швидкість руху речовини; c – швидкість світла у вакуумі. Крім цього, маса речовини залежить також від зміни внутрішньої, особливо під час ядерних перетворень і значно менше – в процесі хімічних реакцій.

Кількість речовини характеризує її корпускулярну природу і пов'язана з числом частинок, а отже, зовсім не залежить від енергетичних перетворень та швидкості руху речовини.

Будь яка речовина складається зі структурних (формульних) одиниць, або частинок. Формульні одиниці (структурні частинки) в хімії це:

- елементарні частинки – електрони, позитрони, мезони, протони, нейтрони, нейтрино тощо;
- атоми (H, He, Na, Fe, P, C, U, Pu та ін.)
- йони (Li^+ , Fe^{2+} , Al^{3+} , NO_2^+ , $[\text{Co}(\text{OH})_6]^{2+}$, H^- , O^{2-} , O_2^{2-} , O_2^- , O_3^- , N^{3-} , $[\text{SiF}_6]^{2-}$, H_3CCOO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$);
- радикали (H_3C^\cdot , H_2N^\cdot , NO^\cdot , O_2N^\cdot ; ClO_2 та ін.);
- йони-радикали (O^\cdot , SO_4^\cdot тощо);

- молекули (H_2 , O_3 , P_4 , S_8 , C_{60} , CO , H_2O , HF , SO_2Cl_2 , C_6H_6 , C_2H_5OH тощо);
- власне формульні одиниці атомних або йонних кристалів та полімерів (Li^+OH , Na^+Cl^- , $K^+[MnO_4]^-$, $[S(C_6H_5)_3]^+[HgCl_3]^-$, $(-CF_2-CF_2-)$, $(-CO-(CH_2)_4-CO-NH-(CH_2)_6-NH-)$ тощо.

Спочатку зупинимось на понятті «кількість речовини».

Кількість речовини V (символ n_V або ж $n(V)$, одиниця – моль)

- фізична величина, пропорційна числу формульних одиниць цієї речовини ($N_{\Phi(V)}$):

$$n_V = \frac{N_{\Phi(V)}}{N_A},$$

де N_A – стала Авогадро ($6,02204 \cdot 10^{23}$); символом $N_{\Phi(V)}$ позначають число частинок речовини V .

1 (один) моль – це така кількість речовини, яка містить стільки ж формульних одиниць (ФО), скільки атомів міститься в 0,012 кг (12г) ізотопу вуглецю $^{12}_6C$. Число атомів у 12 г вуглецю $^{12}_6C$ дорівнює сталій Авогадро, $N_A = 6,02204 \cdot 10^{23}$ /моль.

Цікаво, що тепер слово «моль» після числового значання не відмінюється. Наприклад, 5 моль, 0,15 моль, а не 5 молів, 0,15 моля, як було раніше. Називати фізичну величину n_V є позначенням величини, а не числа. Міжнародна система одиниць СІ забороняє замість «кількість речовини 7 моль» писати і вимовляти «речовина кількістю 7 моль» чи «кількість 7 моль речовини».

Поняття «моль» поширюється на будь-які формульні (структурні) одиниці. Зокрема, мова може йти про:

- кількість електронів ($n_{e^-} = 0,1$ моль);
- кількість атомів ($n_{Th} = 1,5$ моль);
- кількість катіонів ($n_{Ag^+} = 2$ моль);
- кількість аніонів ($n_{ClO_4^-} = 0,5$ моль);
- кількість радикалів ($n_{*OH} = 0,7$ моль);
- кількість молекул ($n_{C_2H_5OH} = 2,75$ моль);
- кількість власне формульних одиниць ($n_{K_2Cr_2O_7} = 1,3$ моль) тощо.

Із запровадженням у хімію нової фізичної величини «кількість речовини» суттєво змінився і зміст самого поняття «еквівалент».

У багатьох хімічних процесах – реакціях «невалентних» перетворень – кислотно-основних, йонообмінних, комплексоутворення тощо та реакціях окиснення-відновлення – бере участь не ціла формульна одиниця, а певна її частка, яку називають еквівалентом.

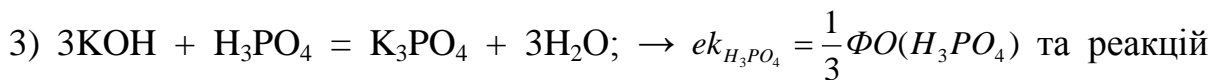
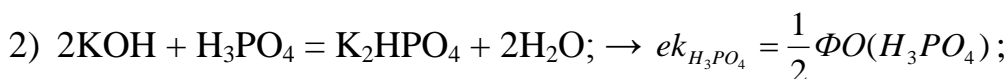
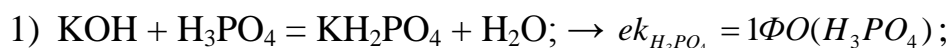
4.2. Визначення еквіваленту.

Еквівалент – це умовна частка речовини, яка в Z_B разів менша за відповідну їй формульну одиницю:

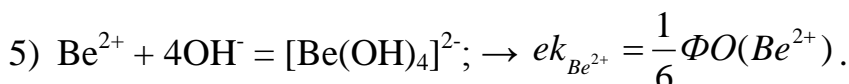
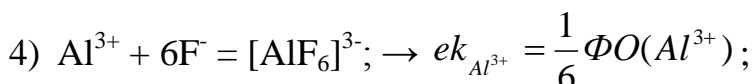
$$ek_B = \frac{1\Phi O(B)}{Z_B}, \text{ або просто } ek_B = \frac{1}{Z_B}.$$

Отже, число $\frac{1}{Z_B}$ буде еквівалентом речовини B , або фактором еквівалентності f_B .

Наприклад, для кислотно-основних реакцій:

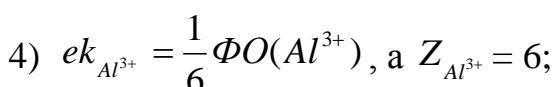
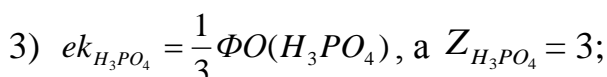
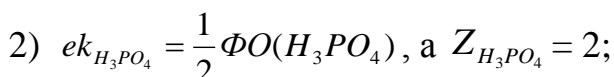
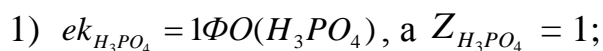


комплексоутворення:



Число Z_B називають також еквівалентним числом, або числом еквівалентності, яке в переважній більшості випадків $Z_B \geq 1$. Воно показує, скільки еквівалентів речовини B містить одна її формульна одиниця.

Так, для розглянутих реакцій маємо:



Отже, для реакцій «невалентних» перетворень (кисотно-основних, йонообмінних, комплексоутворення тощо) *еквівалент речовини В* – це така частка її формульної одиниці (ΦO), яка сполучається, або заміщує 1 формульну одиницю катіона водню чи будь-якого лужного металу (H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+) або 1 формульну одиницю аніона OH^- чи F^- .

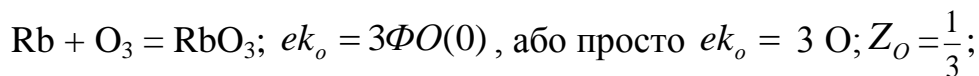
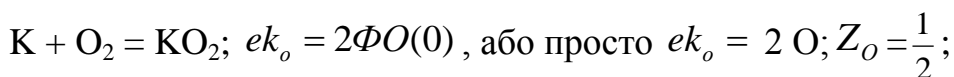
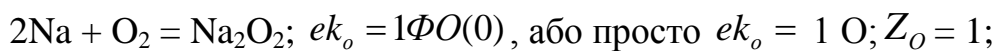
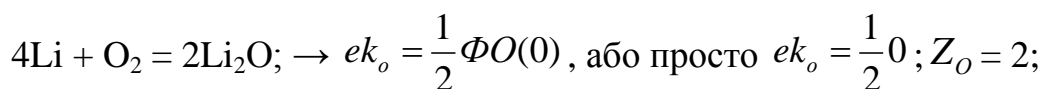
4.3. Еквівалент в окисно-відновних реакціях.

Для реакцій окиснення-відновлення визначення еквівалентів та еквівалентних чисел відновників і окисників пов'язане з втратою або приєднанням електронів речовиною В.

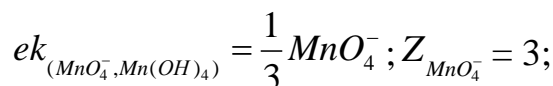
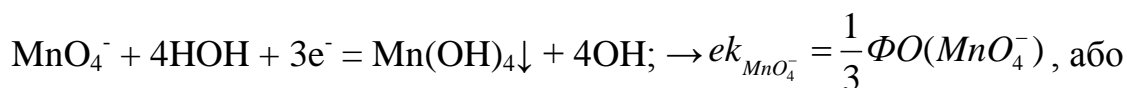
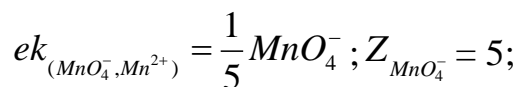
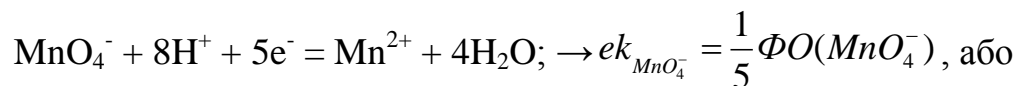
Таким чином, *еквівалент відновника В* – це така частка його формульної одиниці, яка в процесі реакції віддає 1 електрон.

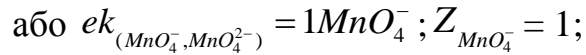
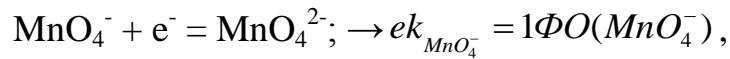
Відповідно *еквівалент окисника В* – це така частка його формульної одиниці, яка в процесі реакції приєднує 1 електрон.

Зокрема, у таких окисно-відновних реакціях:



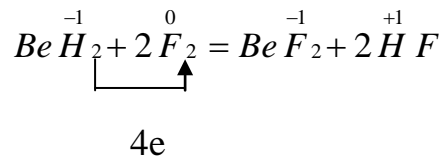
Для реакцій відновлення MnO_4^- -йона у сильноокислому, нейтральному, та сильнолужному середовищах:



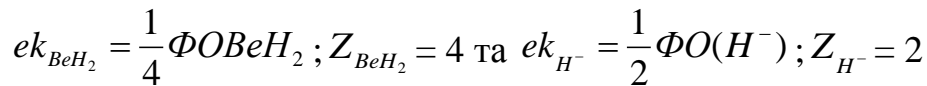


Як видно з розглянутих напівреакцій MnO_4^- -йона у різних середовищах, його еквівалентні числа $Z_{\text{MnO}_4^-}$ можуть дорівнювати 5, 3 або 1. Таким чином, у цих напівреакціях беруть участь 5, 3 або 1 еквівалент MnO_4^- , а кожний еквівалент дорівнює відповідно $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{3}$, або $1\Phi O$ MnO_4^- -йона.

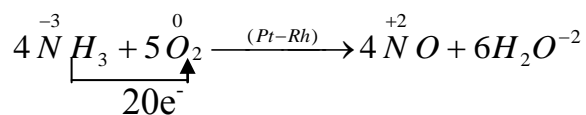
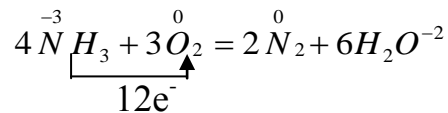
У реакції згорання берилій гідрогеніду разом з простою речовиною Флуору:



4 еквіваленти BeH_2 реагують з 4 еквівалентами F_2 , а отже, еквіваленти BeH_2 і окремо H^- -йона становлять відповідно:



Аналогічно розраховуються еквіваленти та еквівалентні числа в реакціях згорання амоніаку разом з киснем без каталізатора та з участю останнього:



Іншою важливою речовиною є кількість речовини еквівалентів B (символ $\eta_{\text{ек}}(B)$, одиниця – моль) – фізична величина, що пропорційна числу еквівалентів речовини B , $N_{\text{ек}}(B)$:

$$\eta_{\text{ек}}(B) = \frac{N_{\text{ек}}(B)}{N_A}$$

Наприклад, $\eta_{\text{ек}}(2; \text{Ca}^{2+}) = 6$ моль; $\eta_{\text{ек}}(6; \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 4$ моль (цифри 2 і 6 – визначення еквівалентних чисел).

Оскільки у $1\Phi O$ речовини B може міститися Z_B еквівалентів, то

$$N_{ek(B)} = Z_B * N_{\Phi O(B)}. \text{ Звідси } \eta_{ek}(B) = \frac{Z_B * N_{\Phi O(B)}}{N_A}.$$

Але ж оскільки $\frac{N_{\Phi O(B)}}{N_A} = \eta_{ek}(B)$ (число формульних одиниць речовини B), то, зрештою, маємо:

$$\eta_{ek}(B) = Z_B * \eta_B$$

Для реакцій невалентних перетворень кількість речовини еквівалентів 1 моль – це така кількість часток її формульної одиниці, яка приєднує або заміщує $N_A(6,02204 * 10^{23})$ формульних одиниць катіона гідрогену чи будь-якого лужного металу (H^+ , Li^+ , Na^+ тощо) або ж аніона OH чи F .

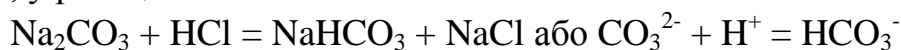
Тепер щодо окисно-відновних реакцій. Кількість речовини еквівалентів відновника B 1 моль – це така кількість часток його формульної одиниці, яка в процесі реакції окиснення-відновлення віддає $N_A(6,02204 * 10^{23})$ електронів.

Кількість речовини еквівалентів окисника B 1 моль – це така кількість часток його формульної одиниці, яка в процесі реакції окиснення-відновлення приєднує $N_A(6,02204 * 10^{23})$ електронів.

Тепер дамо позначення таких величин, як маса еквівалента речовини B та молярна маса еквівалентів речовини B , які раніше називалися відповідно еквівалент та грам-еквівалент.

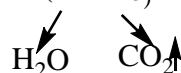
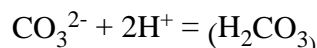
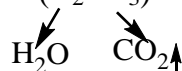
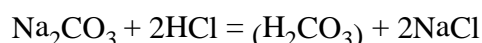
Для реакцій невалентних перетворень (кисотно-основних, йоннообмінних, комплексоутворення тощо) масою еквівалента речовини B (символ $m_{ek}(B)$) називають таку його масу (в а.о.м.), яка в процесі реакції приєднує або заміщує 1 формульну одиницю катіона Гідрогену чи будь-якого лужного металу (H^+ , Li^+ , Na^+ тощо) або ж аніона OH чи F .

Зокрема, у реакціях:



$$ek_{Na_2CO_3} = 1\Phi O(Na_2CO_3); Z_{Na_2CO_3} = 1, m_{ek}(Na_2CO_3) = 106 \text{ а.о.м.};$$

$$ek_{CO_3^{2-}} = 1\Phi O(CO_3^{2-}); Z_{CO_3^{2-}} = 1, m_{ek}(CO_3^{2-}) = 60 \text{ а.о.м.};$$



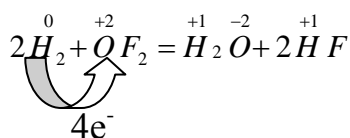
$$ek_{Na_2CO_3} = \frac{1}{2}\Phi O(Na_2CO_3); Z_{Na_2CO_3} = 2, m_{ek}(Na_2CO_3) = \frac{106 \text{ а.о.м.}}{2} = 53 \text{ а.о.м.};$$

$$ek_{CO_3^{2-}} = \frac{1}{2}\Phi O(CO_3^{2-}); Z_{CO_3^{2-}} = 2, m_{ek}(CO_3^{2-}) = \frac{60 \text{ а.о.м.}}{2} = 30 \text{ а.о.м.};$$

У окисно-відновних реакціях масою еквівалента речовини відновника B називають таку його масу (в а.о.м.), яка в процесі реакції окиснення-відновлення віддає 1 електрон.

Масою еквівалента речовини окисника B називають таку його масу (в а.о.м.), яка в процесі реакції окиснення-відновлення приєднує 1 електрон.

Так, для реакції згорання суміші простої речовини водню та дифлуорокиснену:



$$ek_{\text{H}_2} = \frac{1}{2} \Phi O(\text{H}_2); Z_{\text{H}_2} = 2, m_{\text{ек}}(\text{H}_2) = \frac{2 \text{ а.о.м.}}{2} = 1 \text{ а.о.м.};$$

$$ek_{\text{OF}_2} = \frac{1}{4} \Phi O(\text{OF}_2); Z_{\text{OF}_2} = 4, m_{\text{ек}}(\text{OF}_2) = \frac{54 \text{ а.о.м.}}{4} = 13,5 \text{ а.о.м.};$$

Для реакцій «невалентних перетворень молярною масою еквівалентів речовини B (символ $M_{\text{ек}}(B)$; одиниця – кг/моль або г/моль) називають таку його масу (в кг або г), яка в процесі реакції приєднує або заміщує $N_A(6,02204 * 10^{23})$ формульних одиниць катіона Гідрогену чи будь-якого лужного металу (H^+ , Li^+ , Na^+ тощо) або ж аніона OH чи F .

Так, для реакції взаємодії алюміній хлориду з калійним лугом:



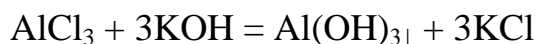
$$ek_{\text{AlCl}_3} = 1 \Phi O(\text{AlCl}_3); Z_{\text{AlCl}_3} = 1, m_{\text{ек}}(\text{AlCl}_3) = 113,5 \text{ а.о.м.};$$

$$\text{а } M_{\text{ек}}(\text{AlCl}_3) = 113,5 \text{ г/моль, або } 0,1135 \text{ кг/моль};$$



$$ek_{\text{AlCl}_3} = \frac{1}{2} \Phi O(\text{AlCl}_3); Z_{\text{AlCl}_3} = 2, m_{\text{ек}}(\text{AlCl}_3) = \frac{113,5 \text{ а.о.м.}}{2} = 56,75 \text{ а.о.м.};$$

$$\text{а } M_{\text{ек}}(\text{AlCl}_3) = \frac{113,5 \text{ г}}{2} = 56,75 \text{ г/моль, або } 0,05675 \text{ кг/моль};$$



$$ek_{\text{AlCl}_3} = \frac{1}{3} \Phi O(\text{AlCl}_3); Z_{\text{AlCl}_3} = 3, m_{\text{ек}}(\text{AlCl}_3) = \frac{113,5 \text{ а.о.м.}}{3} = 37,78 \text{ а.о.м.};$$

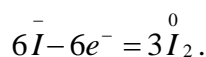
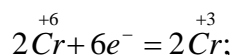
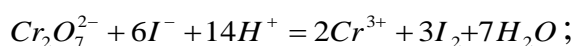
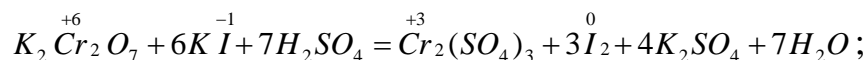
$$\text{а } M_{\text{ек}}(\text{AlCl}_3) = \frac{113,5 \text{ г}}{3} = 37,78 \text{ г/моль, або } 0,03778 \text{ кг/моль};$$

Для окисно-відновних реакцій молярною масою еквівалентів речовини відновника B називають таку його масу (у кг або г), яка в процесі реакції окиснення-відновлення віддає $N_A(6,02204 * 10^{23})$ електронів.

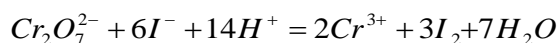
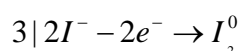
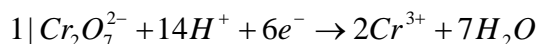
Молярною масою еквівалентів речовини окисника B називають таку його масу (у кг або г), яка в процесі реакції окиснення-відновлення приєднує $N_A(6,02204 \cdot 10^{23})$ електронів.

4.4. Приклади розв'язання задач

Приклад 1. Обчислити еквівалент, еквівалентне число, кількість речовини еквівалентів та молярну масу еквівалентів $K_2Cr_2O_7$ у реакції відновлення його калій йодидом у кислому середовищі:



або



З рівняння видно, що 1 ФО (1 моль) аніонів $Cr_2O_7^{2-}$ еквівалентів цій реакції 14 ФО (моль) катіонів H^+ або 6 ФО (моль) аніонів I^- . Але ж водневі катіони відіграють тут роль середовища, а окисленню-відновленню піддаються лише аніони I^- та $Cr_2O_7^{2-}$. Саме тому еквівалент, кількість речовини еквівалентів, маса еквіваленту та молярна маса еквівалентів $Cr_2O_7^{2-}$ (а тож, і $K_2Cr_2O_7$) визначається не за числом йонів Гідрогену, а за числом атомів простої речовини Йоду, що виділяється внаслідок окиснення йодид-йонів. А оскільки 1 ФО $Cr_2O_7^{2-}$ виділяє 6 атомів Йоду, то й еквівалент $Cr_2O_7^{2-}$ ($K_2Cr_2O_7$) дорівнюватиме $\frac{1}{6}$ його формульної одиниці.

До цього результату можна дійти, обчисливши число електронів, які приєднує, відновлюючись, аніон $Cr_2O_7^{2-}$. Якщо в цій реакції $Cr_2O_7^{2-}$ приєднує 6 електронів, то й еквівалент $Cr_2O_7^{2-}$ ($K_2Cr_2O_7$) становитиме $\frac{1}{6}$ його формульної одиниці. Отже, для розглянутої реакції:

$$ek_{Cr_2O_7^{2-}} = \frac{1}{6} \Phi O(Cr_2O_7^{2-}); Z_{Cr_2O_7^{2-}} = 6;$$

$$ek_{K_2Cr_2O_7} = \frac{1}{6} \Phi O(K_2Cr_2O_7); Z_{K_2Cr_2O_7} = 6;$$

$$ek(Cr_2O_7^{2-}) = \frac{1}{6} \text{ моль } Cr_2O_7^{2-};$$

$$ek(K_2Cr_2O_7) = \frac{1}{6} \text{ моль } K_2Cr_2O_7;$$

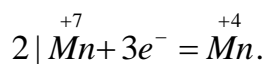
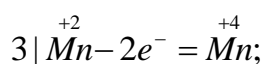
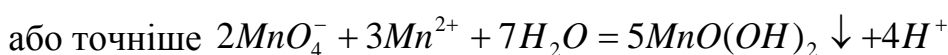
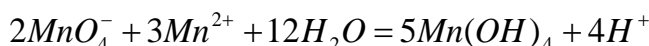
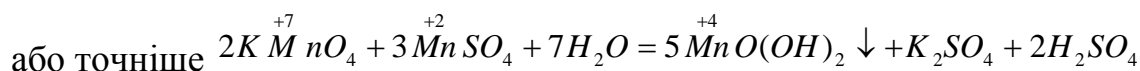
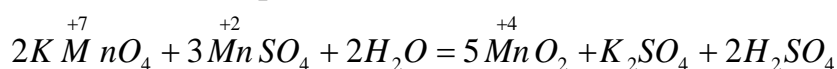
$$m_{ек}(Cr_2O_7^{2-}) = \frac{1}{6} * 216 \text{ а.о.м.} = 36 \text{ а.о.м.};$$

$$m_{ек}(K_2Cr_2O_7) = \frac{1}{6} * 294 \text{ а.о.м.} = 49 \text{ а.о.м.};$$

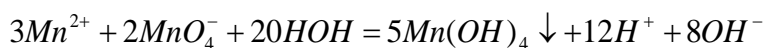
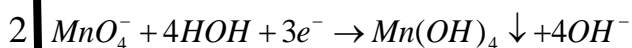
$$M_{ек}(Cr_2O_7^{2-}) = \frac{1}{6} * 216 \text{ г} = 36 \text{ г/моль, або } 0,036 \text{ кг/моль};$$

$$M_{ек}(K_2Cr_2O_7) = \frac{1}{6} * 294 \text{ г} = 49 \text{ г/моль, або } 0,049 \text{ кг/моль.}$$

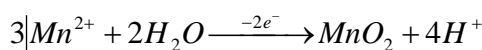
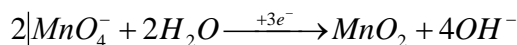
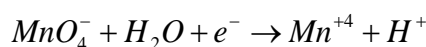
Приклад II. Реакція Гайарда.



або



або



$$ek_{MnO_4^-} = \frac{1}{3} \Phi O(MnO_4^-); Z_{MnO_4^-} = 3;$$

$$ek_{Mn^{2+}} = \frac{1}{2} \Phi O(Mn^{2+}); Z_{Mn^{2+}} = 2;$$

$$ek_{KMnO_4} = \frac{1}{3} \Phi O(KMnO_4); Z_{KMnO_4} = 3;$$

$$ek_{MnSO_4} = \frac{1}{2} \Phi O(MnSO_4); Z_{MnSO_4} = 2;$$

$$n_{ek}(MnO_4^-) = \frac{1}{3} \text{ моль } MnO_4^-;$$

$$n_{ek}(Mn^{2+}) = \frac{1}{2} \text{ моль } Mn^{2+};$$

$$n_{ek}(KMnO_4) = \frac{1}{3} \text{ моль } KMnO_4;$$

$$n_{ek}(MnSO_4) = \frac{1}{2} \text{ моль } MnSO_4;$$

$$m_{ek}(MnO_4^-) = \frac{1}{3} * 119 \text{ а.о.м.} = 37,67 \text{ а.о.м.};$$

$$m_{ek}(Mn^{2+}) = \frac{1}{2} * 55 \text{ а.о.м.} = 27,50 \text{ а.о.м.};$$

$$m_{ek}(KMnO_4) = \frac{1}{3} * 158 \text{ а.о.м.} = 52,67 \text{ а.о.м.};$$

$$m_{ek}(MnSO_4) = \frac{1}{2} * 151 \text{ а.о.м.} = 75,50 \text{ а.о.м.};$$

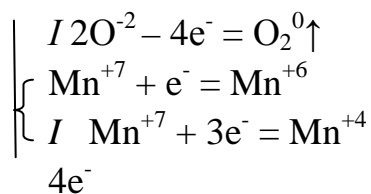
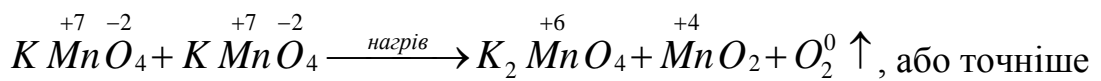
$$M_{ek}(MnO_4^-) = \frac{1}{3} * 119 \text{ г} = 37,67 \text{ г/моль, або } 0,03767 \text{ кг/моль};$$

$$M_{ek}(Mn^{2+}) = \frac{1}{2} * 55 \text{ г} = 27,50 \text{ г/моль, або } 0,02750 \text{ кг/моль.}$$

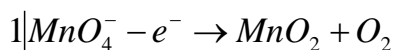
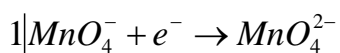
$$M_{ek}(KMnO_4) = \frac{1}{3} * 158 \text{ г} = 52,67 \text{ г/моль, або } 0,05267 \text{ кг/моль.}$$

$$M_{ek}(MnSO_4) = \frac{1}{2} * 151 \text{ г} = 75,50 \text{ г/моль, або } 0,0755 \text{ кг/моль.}$$

Приклад III. Термоліз калій перманганату $KMnO_4$



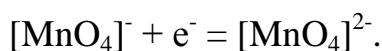
або



Отже, після нагрівання кристалічного $KMnO_4$ один з двох перманганат-йонів MnO_4^- у кристалічній ґратці солі, відновляючись до MnO_2 , повністю руйнується:



У результаті відновлення другого йона MnO_4^- його тетраедрична конфігурація зберігається, але зменшується заряд:



Відбувається перерозподіл електронної густини, а отже, змінюються довжина і енергія ковалентних зв'язків Mn – O. Унаслідок цього утворюється смарагдово-зелений манганат (VI) – йон MnO_4^{2-} з характерними для нього термічною стійкістю, та окисно-відновними властивостями.

Оскільки в цій складній реакції йони MnO_4^- відновлюються неоднаково, утворюючи різні продукти реакції, то й значення еквівалентів, еквівалентних чисел, еквівалентних мас тощо MnO_4^- ($KMnO_4$) будуть різними.

Таким чином, для аніону MnO_4^- і всієї солі $KMnO_4$ яка відновлюється Оксигеном O^{-2} до MnO_4^{2-} (K_2MnO_4), ці значення становитимуть:

$$ek_{(MnO_4^-, MnO_4^{2-})} = 1\Phi O(MnO_4^-); Z_{MnO_4^-} = 1;$$

$$ek_{(KMnO_4, K_2MnO_4)} = 1\Phi O(KMnO_4); Z_{KMnO_4} = 1;$$

$$n_{ek}(MnO_4^-, MnO_4^{2-}) = 1 \text{ моль } MnO_4^-;$$

$$n_{ek}(KMnO_4, K_2MnO_4) = 1 \text{ моль } KMnO_4;$$

$$m_{ek}(MnO_4^-, MnO_4^{2-}) = 119 \text{ а.о.м.};$$

$$m_{ek}(KMnO_4, K_2MnO_4) = 158 \text{ а.о.м.};$$

$$M_{ek}(MnO_4^-, MnO_4^{2-}) = 119 \text{ г/моль, або } 0,119 \text{ кг/моль};$$

$$M_{ek}(KMnO_4, K_2MnO_4) = 158 \text{ г/моль, або } 0,158 \text{ кг/моль}.$$

Відповідно для аніону MnO_4^- , а отже, для тих формульних одиниць $KMnO_4$ які, відновляючись, утворюють уже MnO_2 і O_2 , ці самі значення становитимуть:

$$ek_{(MnO_4^-, MnO_2, O_2)} = \frac{1}{3} \Phi O(MnO_4^-); Z_{MnO_4^-} = 3;$$

$$ek_{(KMnO_4, MnO_2, O_2)} = \frac{1}{3} \Phi O(KMnO_4); Z_{KMnO_4} = 3;$$

$$n_{ek}(MnO_4^-, MnO_2, O_2) = \frac{1}{3} \text{ моль } MnO_4^-;$$

$$n_{ek}(KMnO_4, MnO_2, O_2) = \frac{1}{3} \text{ моль } KMnO_4;$$

$$m_{ek}(MnO_4^-) = \frac{1}{3} * 119 \text{ а.о.м.} = 37,67 \text{ а.о.м.};$$

$$m_{ek}(KMnO_4) = \frac{1}{3} * 158 \text{ а.о.м.} = 52,67 \text{ а.о.м.};$$

$$M_{ek}(MnO_4^-) = \frac{1}{3} * 119 \text{ г} = 37,67 \text{ г/моль, або } 0,03767 \text{ кг/моль};$$

$$M_{ek}(KMnO_4) = \frac{1}{3} * 158 \text{ г} = 52,67 \text{ г/моль, або } 0,05267 \text{ кг/моль}.$$

З вищенаведених електронних схем видно, що в окисно-відновних перетвореннях, які відбуваються під час термолізу $KMnO_4$, катіони K^+ участі не беруть. Вони є лише учасниками структурних (кристалохімічних) перегрупувань у кристалічній ґратці, які пов'язані з окисно-відновними процесами і супроводжують їх.

Приклад III свідчить про те, що навіть в одній і тій самій окисно-відновній реакції одна й та сама речовина може мати різні еквіваленти залежно від того, скільки електронів вона віддає чи приєднує, а отже, у які кінцеві продукти реакції перетворюється.

Слід зауважити, що розрахунки еквівалентів та молярних мас еквівалентів окисників і відновників широко використовують насамперед в аналітичній хімії, зокрема в окисно-відновних методах об'ємного аналізу – перманганато-, хромато-, ванадато-, цері-, бромато-, йодометрії тощо.

Як відомо, у кількісному аналізі широко користуються такою величиною, як молярна концентрація еквівалентів речовини B .

Молярна концентрація еквівалентів речовини (B) (символ $c_{ek}(B)$, одиниця – моль/м³ або моль/л) дорівнює відношенню кількості еквівалентів речовини B $n_{ek}(B)$ до об'єму розчину $V_{роз}$:

$$c_{ek}(B) = \frac{n_{ek}(B)}{V_{роз}} = \frac{m_B * Z_B}{M_B * V_{роз}},$$

де m_B - маса речовини B , Z_B - еквівалентне число, а M_B - молярна маса речовини. З наведених вище співвідношень видно, що $c_{ек}(B) = C_B * Z_B$, тобто молярна концентрація еквівалентів речовини B в Z_B разів більша за її молярну концентрацію:

$$C_B = \frac{m_B}{M_B}$$

Наприклад, молярна концентрація еквівалентів $K_2Cr_2O_7$ у 6 л його водного розчину, що містить 29,4 г $K_2Cr_2O_7$ дорівнює:

$$C_{ек}(K_2Cr_2O_7, H_2O; Z = 6) = \frac{m_{(K_2Cr_2O_7)} * Z}{M_{(K_2Cr_2O_7)} * V_{роз}} = \frac{29,4 * 6}{29,4 * 6} = 0,1 \text{ (моль/л, або 0,1 н.)}$$

Позначення $C_{ек}(K_2Cr_2O_7, H_2O; Z = 6) = 0,01$ н. відповідає молярній концентрації еквівалентів калій дихромату, санті нормальному водному розчину, що містить в 1л 0,49 г калій дихромату, або $\frac{1}{6000}$ частку молярної маси цієї речовини.

Добуток молярної концентрації еквівалентів речовини B на об'єм розчину $V_{роз}$ дорівнює кількості еквівалентів цієї речовини. Добре відомо, що в хімічних реакціях речовини взаємодіють не в будь яких кількостях, а в строго еквівалентних. Отже 1 еквівалент речовини A реагує лише з 1 еквівалентом речовини B , 2 еквіваленти A - з двома еквівалентами речовини B , n еквівалентів A - з n еквівалентами речовини B тощо. На цьому й ґрунтується закон еквівалентів: у процесі хімічних реакцій взаємодіють рівні кількості еквівалентів речовини A і B . Зауважимо, що поняття «еквівалент», «еквівалентне число», «молярна маса еквівалентів речовини B » тощо мають реальний зміст лише щодо речовин, які вступають у конкретну реакцію. Виходячи із законів еквівалентів, одержуємо таке співвідношення:

$$\frac{c_{ек}(A)}{c_{ек}(B)} = \frac{V_{роз}(B)}{V_{роз}(A)}$$

$$\text{або } c_{ек}(A) * V_{роз}(A) = c_{ек}(B) * V_{роз}(B).$$

Наприклад, треба розрахувати об'єм 0,25 н. розчину $HOOC-COOH$ ($H_2C_2O_4, H_2O; Z = 2$), який піде на титрування в кислому середовищі калій перманганату ($KMnO_4, H_2O; Z = 5$):

$5H_2C_2O_4 + 2MnO_4^- + 6H^+ = 10CO_2 \uparrow + 2Mn^{2+} + 8H_2O$, що міститься в 250 мл 0,1н. розчину. Для розрахунку використаємо вищенаведене співвідношення:

$$c_{ек}(H_2C_2O_4) * V_{роз}(H_2C_2O_4) = c_{ек}(KMnO_4) * V_{роз}(KMnO_4). \text{ Звідси}$$

$$V_{роз}(H_2C_2O_4) = \frac{c_{ек}(KMnO_4) * V_{роз}(KMnO_4)}{c_{ек}(H_2C_2O_4)} = \frac{0,1 * 0,25}{0,25} = 0,1 \text{ л.}$$

Тема 5. Будова атома

5.1 Основні етапи і діалектика розвитку вчення про будову атома

Хімічні властивості речовин, які проявляються при хімічних реакціях, визначаються природою елементарних складових частин (атомів), кількістю і хімічною будовою, а також властивостями середовища і зовнішніми умовами. Тому для глибокого розуміння хімічних процесів і правильного написання рівнянь хімічних реакцій необхідно знати будову атомів хімічних елементів.

Слово **атом** походить від грецького слова «*атомос*», що значить неподільний. Поняття про атом як про неподільну частинку панувало в природознавстві до кінця XIX ст. І тільки окремі, найбільш передові мислителі схилилися до того, що атом має складну будову.

Атом має складну будову і складається з важкого центрального ядра, що володіє позитивним електричним зарядом, і електронів, що обертаються навколо нього на порівняно далекій відстані - значно більш легких частинок з негативним електричним зарядом.

Електрони в атомі утримуються електричними силами, що діють між позитивно зарядженим ядром і негативно зарядженими електронами.

Розміри атомного ядра (радіус $\sim 10^{-13}$ см) дуже малі в порівнянні з розмірами атома (радіус $\sim 10^{-8}$ см), але майже вся маса атома зосереджена в ядрі ($\sim 99,97\%$).

Заряд ядра за величиною збігається з порядковим номером елемента в періодичній системі; число електронів дорівнює заряду ядра. Заряд ядра визначає електронну будову атомів і, відповідно, їх властивості.

Уся сукупність складних рухів електрона в атомі може бути характеризує чотирма квантовими числами.

Головне квантове число n визначає загальну енергію електрона на даній орбіті і його віддаленість від ядра. Головне квантове число може бути виражене будь-яким цілим числом від 1 до ∞ .

Під головним квантовим числом, рівним ∞ , мають на увазі, що атому повідомлена енергія, достатня для повного відриву електрона від ядра (йонізація атома).

Значення $n = 1$ відповідає найбільш низькому енергетичному рівню, позначається буквою K; значення $n = 2$ - енергетичному рівню L; значення $n = 3$ енергетичному рівню M і т. д.

Спектральні лінії, що відповідають переходу електрона з одного рівня на інший, здебільшого виявляють тонку структуру, тобто складаються з декількох близько розташованих окремих ліній.

Якщо поява однієї спектральної лінії пояснюється переходом електрона з одного енергетичного рівня на інший, то розчеплення спектральної лінії, тобто поява замість однієї лінії двох більш близько розташованих, вказує на відмінність в енергії зв'язку деяких електронів даного енергетичного рівня. Інакше кажучи, в межах визначених рівнів енергії, електрони атомів можуть відрізнитися своїми енергетичними підрівнями. Сукупність близьких за енергією підрівнів утворює енергетичний рівень. Число можливих підрівнів для даного енергетичного рівня дорівнює номеру рівня або значенню n .

Так, наприклад, за $n = 1$ (у першому енергетичному рівні) наявний 1 підрівень. У даному випадку рівень і підрівень співпадають. За значення $n = 2$ (у другому енергетичному рівні) наявні 2 підрівні, при $n = 3$ доступні 3 підрівня і т. д.

Існування такої відмінності в енергії зв'язку вимагає запровадження другого квантового числа, яке відображало б відмінність в енергетичному стані електронів, що належать до різних підрівнів даного енергетичного рівня.

Це квантове число отримало назву побічного (орбітального) і позначається буквою l . Воно може приймати також цілі значення від 0 до $n - 1$. Максимальне значення l на одиницю менше за n . Наприклад, при значенні квантового числа $n = 4$ можливі значення $l = 0, 1, 2, 3$. Перший, найближчий до ядра енергетичний підрівень кожного квантового шару позначається символом s ; другий - p ; третій - d ; четвертий - f .

У класифікації спектрів прийнято чисельні значення l замінити наступними відповідниками-літерами:

Значення l	0	1	2	3	4
Спектроскопічне значення	s	p	d	f	g

У цьому випадку говорять про s, p, d і т. д. стани електронів або s -, p -, d - і т. д. орбіталі (або орбіти).

Орбіталь - сукупність положень електрона в атомі, тобто просторовий опис руху електрона.

Побічне (орбітальне) квантове число характеризує різний енергетичний стан електронів на даному рівні, визначає форму електронної хмари, його монолітність, розриви або ортогнатість, а також орбітальний момент - кількість руху електрона M під час його обертання навколо ядра:

$$M = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)} \quad (5.1),$$

де h - стала Планка, що дорівнює $6,625 \cdot 10^{-27} \text{erg}\cdot\text{сек}$, π - 3,14.

Рух електричного заряду замкнутою орбітою пов'язано з виникненням магнітного поля. Енергетичний стан електрона, обумовлений орбітальним

магнітним моментом електрона (в результаті його руху орбітою), характеризується третім квантовим числом – магнітним m . Воно відображає розташування орбіталі у просторі.

Відповідно орієнтації площини орбіти відносно напрямку вектора напруженості зовнішнього магнітного поля магнітне квантове число m може приймати значення будь-яких цілих чисел, як позитивних, так і негативних, але тільки в ліміті числа l .

Число можливих значень магнітного квантового числа за даного l дорівнює $2l + 1$. Наприклад, за $l = 0, m = 0$; за $l = 3$ магнітне квантове число може мати сім значень: $+3, +2, +1, 0, -1, -2$ і -3 .

Таким чином, m характеризує величину проекції вектора орбітального моменту кількості руху на виділений напрям (наприклад, на вісь z):

$$M_z = \frac{h}{2\pi} m \quad (5.2).$$

Число можливих електронних станів, що визначаються квантовими числами n, l, m для кожного енергетичного рівня дорівнює квадрату головного квантового числа (n^2).

Стан електрона в атомі характеризується також четвертим квантовим числом – спіновим m_s (англійською *spin* - веретено).

Було встановлено, що спектральні лінії нерідко виявляються розщепленими на те чи інше число компонентів (дублети, триплети і т. п.) і за відсутності зовнішнього магнітного поля - природне розщеплення спектральних ліній. Це вдалося пояснити (Гаудсмит і Юленбек, 1925 р.) на основі припущення, що електрон є маленьким магнітиком і, отже, має власний момент кількості руху, крім руху по орбіті.

Це положення підтверджено експериментально. Власний момент кількості руху електрона дорівнює $+\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ або $-\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$; знаки $+$ і $-$ відповідають різним напрямкам обертання електрона. Оскільки відомо, що момент кількості руху вимірюється в одиницях $\frac{h}{2\pi}$, зазвичай говорять, що спін електрона дорівнює $+\frac{1}{2}$ чи $-\frac{1}{2}$ (опускаючи $\frac{h}{2\pi}$).

Так як ядра реагуючих атомів під час хімічних реакцій залишаються незмінними, то зараз ми зупинимось тільки на розподілі та властивостях електронів в атомі і, головним чином, тих з них, які обумовлюють хімічні властивості атомів (так званих валентних електронів).

Розподіл електронів в атомах визначають наступні основні положення:

- 1) принцип Паулі; 2) принцип найменшої енергії; 3) правило Гунда.

5.2 Принцип Паулі

У 1925 р. шведський фізик Паулі, вивчаючи спектри атомів, встановив правило, що назване на його честь принципом або заборонаю Паулі: *в атомі не може бути двох і більше електронів, що характеризуються однаковим значенням всіх чотирьох квантових чисел*. Так, наприклад, електрони з однаковими квантовими числами n , l і m повинні обов'язково розрізнятися спинами. Якщо головне квантове число дорівнює n , то згідно з принципом Паулі максимальне число електронів N на цьому рівні повинно бути $N = 2n^2$, де n - номер рівня. Отже, у першому рівні не може бути більше двох електронів, у другому більше 8 і т. д. Максимальне число електронів на підрівні дорівнює $2(2l + 1)$.

Підрівень розділяють на квантові комірки (енергетичні стани). Число комірок у кожному підрівні визначається числом можливих значень m , тобто $2l + 1$. Комірка позначається прямокутником, а напрямок спіну електрона – стрілкою.

Електрони, що обертаються в одному напрямку, називають електронами з паралельними спинами і зображують стрілками $\downarrow\downarrow$, електрони, що обертаються в протилежних напрямках, характеризуються антипаралельними спинами і позначаються протилежно спрямованими стрілками $\downarrow\uparrow$.

Згідно з принципом Паулі, в енергетичній комірці може бути 1 або максимумо 2 електрони з протилежними спинами.

5.3 Принцип найменшої енергії

Максимальна стійкість атома (як системи) відповідає мінімуму його повної енергії. *В атомі кожен електрон прагне зайняти положення, що відповідає мінімальному значенню енергії і найбільшому його зв'язку з ядром*. Послідовність заповнення енергетичних рівнів і підрівнів в атомі електронами відбувається в відповідності з цим принципом найменшої енергії.

Енергія електрона в основному визначається головним квантовим числом n і побічним l , тому спочатку заповнюються ті підрівні, для яких сума значень квантових чисел n і l є меншою. Наприклад, запас енергії на підрівні $4s$ менше, ніж на $3d$, так як у першому випадку $n + l = 4 + 0 = 4$, а в другому $n + l = 3 + 2 = 5$; на $5s$ [$n + l = 5 + 0 = 5$] менше, ніж на $4d$ [$n + l = 4 + 2 = 6$]; на $5p$ [$n + l = 5 + 1 = 6$] менше, ніж на $4f$ [$n + l = 4 + 3 = 7$].

У разі рівності n і l для двох підрівнів, спочатку йде заповнення підрівня з меншим значенням n . Так, наприклад, на підрівнях $3d$, $4p$, $5s$ сума

значень n і l дорівнює 5. У даному випадку відбувається спочатку заповнення підрівнів з меншими значеннями n , а саме: $3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s$. З цього правила виходять деякі винятки, коли енергії близьких підрівнів дуже мало відрізняються один від одного. Наприклад, підрівень $5d$ заповнюється одним електроном $5d^1$ раніше, ніж $4f$, а $6d^{1-2}$ раніше, ніж $5f$.

5.4 Правила Клечковського

5.4.1 Перше правило (принцип найменшої енергії)

Енергія електрона в основному визначається головним “ n ” і орбітальним “ l ” квантовими числами, тому заповнення електронами квантових підрівнів відбувається в порядку збільшення суми чисел $(n + l)$.

Тобто кожен подальший електрон займає вільну атомну орбіталь з найменшою енергією (найменшим значенням суми $(n + l)$ серед можливих для електрона варіантів), це відповідає його міцному зв'язку з ядром і забезпечує стійкий стан атома.

5.4.2 Друге правило

Для двох підрівнів з однаковою сумою $(n + l)$, першим заповнюється підрівень з меншим значенням головного квантового числа “ n ”, тобто першим заповнюється підрівень ближчого до ядра рівня.

Для визначення послідовності заповнення електронами атомних орбіталей, розміщених, наприклад, на підрівнях

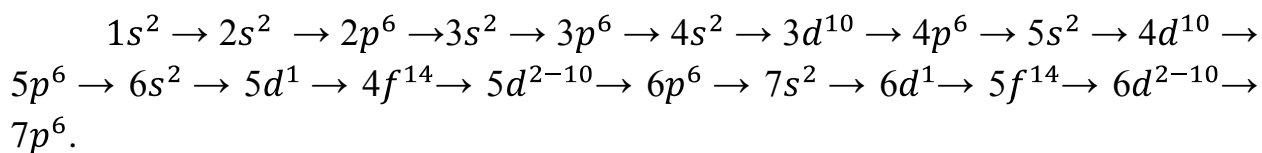
$1s$ $2s$ $2p$ $3s$ $3p$ $3d$, обчислюють енергію кожної атомної орбіталі згідно суми $(n + l)$:

Таблиця 5.1

Послідовність заповнення атомних орбіталей

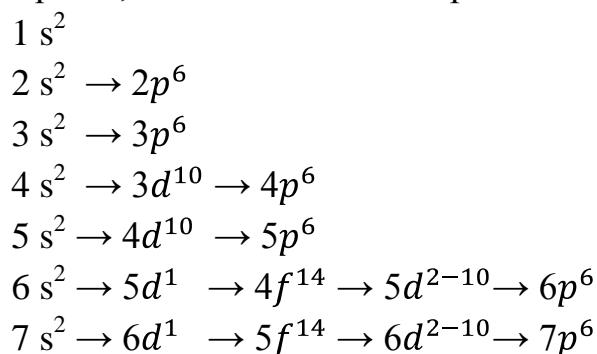
Підрівень	1s	2s	2p	3s	3p	3d
Сума $(n + l)$	$1 + 0 = 1$	$2 + 0 = 2$	$2 + 1 = 3$	$3 + 0 = 3$	$3 + 1 = 4$	$3 + 2 = 5$
Послідовність заповнення атомних орбіталей	1	2	3	4	5	6
	$1s > 2s > 2p > 3s > 3p > 3d$					

У періодичній системі сім періодів, отже, атоми елементів сьомого періоду мають найбільше число електронних рівнів. Користуючись правилами Клечковського визначимо послідовність заповнення електронами атомних орбіталей:



Розподіл електронів по рівнях і підрівнях визначає розподіл s-, p-, d- і f-елементів по періодах періодичної системи Д. І. Менделєєва.

Дійсно, якщо показати складену нами по правилах Клечковського електронну схему у вигляді таблиці, в якій кожен новий ряд починається з нового рівня, то ця таблиця відобразить періодичну систему:



Таблиця 5.2

Порядок розміщення електронів на атомних орбіталях

№ періоду	Розмір періоду	Кількість і послідовність розміщення s-, p-, d-, f-елементів в періоді	Загальне число елементів в періоді
1	Малий	Два s- елементу	2
2	Малий	Два s- > шість p-елементів	8
3	Малий	Два s- > шість p-елементів	8
4	Великий	Два s- > десять d- > шість p-елементів	18
5	Великий	Два s- > десять d- > шість p-елементів	18
6	Великий	Два s- > один d- (La, Лантан) > 14 f- (лантанойди) > дев'ять d- > шість p-елементів	32
7	Великий незавершений	Два s- > один d- (Ac, Актиній) > 14 f- (актиноїди) > дев'ять d- > п'ять p-елементів	32

Таким чином, в малих періодах знаходяться лише s- і p-елементи. Такі періоди складаються з одного ряду елементів.

У великих періодах окрім s- і p-елементів розміщуються ще d- і f-елементи. Такі періоди в напівдовгому варіанті періодичної системи складаються з двох лав елементів.

У періодичній системі розрізняють два сімейства елементів: лантаноїди - d-елемент Лантан і 14 f-елементів 6-го періоду і актиноїди - d-елемент Актиній і 14 f-елементів 7-го періоду. У більшості варіантів періодичної системи лантаноїди і актиноїди розміщують окремо, під основною таблицею елементів.

5.5 Правило Гунда

Заповнення комірок електронами відбувається за правилом Гунда, згідно з яким у межах підрівня електрони розташовуються спочатку кожен в окремій комірці (у вигляді т. з. «холостих» - валентних електронів), а потім, коли всі комірки даного підрівня виявляться зайнятими, починається ущільнення електронів новими електронами, тобто їх «спарювання». Інакше кажучи, електрони у межах даного підрівня (s, p, d, f) заповнюються таким чином, щоб сумарний спин був максимальним.

Так, наприклад, якщо в трьох p-комірках необхідно розподілити три електрони, то вони будуть розташовуватися кожен в окремій комірці: $\uparrow \uparrow \uparrow$ - у цьому випадку сумарний спин дорівнює $\frac{3}{2}$, тобто $\sum s = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = +\frac{3}{2}$, але не так $\uparrow \uparrow \downarrow$ - коли сумарний спин $\sum s = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$. Додавання спинів проводиться за правилом додавання векторів, так як спин електрона, що визначає величину власного моменту кількості руху електрона, є вектором.

Отже, заповнення енергетичних рівнів в атомах відбувається таким чином, що за звичайного стану атомів в першу чергу заповнюються найбільш низькі енергетичні рівні. В цілому, будова електронних оболонок атомів тісно пов'язана з періодичною системою елементів.

Чим ближче до ядра концентрується електронна щільність, тим міцніше зв'язаний електрон. Електрони кожного наступного рівня знаходяться на більш високому енергетичному рівні, ніж електрони попереднього рівня. Тому, коли електрони розташовані в першому, найближчому до ядра, квантовому шарі, атом характеризується мінімальним запасом енергії. Навпаки, якщо електрони перебувають в найбільш віддаленому від ядра сьомому квантовому шарі, атом володіє найбільшим запасом енергії.

Можна обчислити число електронів на різних орбітах атомів і класифікувати їх за будовою електронних оболонок. Якщо побічне квантове число дорівнює l , тоді за рахунок відмінності магнітного квантового числа можливо $2l + 1$ різних електронних станів; крім того, через відмінності спінів кожний стан може ще подвоїтися. У результаті при кожному головному квантовому числі n може бути по $2(2l + 1)$ електронів з різними квантовими

числами l .

При $l = 0$ (s -електрони) буде різним в різних станах $2(2l + 1) = 2$;

при $l = 1$ (p -електрони) $\rightarrow \rightarrow \rightarrow 2(2l + 1) = 6$;

при $l = 2$ (d -електрони) $\rightarrow \rightarrow \rightarrow 2(2l + 1) = 10$;

при $l = 3$ (f -електрони) $\rightarrow \rightarrow \rightarrow 2(2l + 1) = 14$;

Відповідно, на першому рівні можуть бути тільки s -електрони; число їх не може бути більше двох; на другому рівні (s - і p -електрони) може бути $2 + 6 = 8$ електронів; на третьому рівні (s -, p - і d -електрони) може бути $2 + 6 + 10 = 18$ електронів; на четвертому рівні (s -, p -, d та f -електрони) може бути $2 + 8 + 10 + 14 = 32$ електрони. Числа 2, 8, 18 та 32 відповідають довжині періодів періодичної системи Д. І. Менделєєва: I період - 2 елементи, II і III - по 8, IV і V - по 18, VI - 32 і VII – не закінчений.

За кількістю енергетичних рівнів в електронній оболонці атома елементи діляться на сім періодів. Перший період складається з атомів, в яких електронна оболонка складається з одного енергетичного рівня, у другому періоді - з двох, у третьому - з трьох, в четвертому - з чотирьох і т. д. Кожен новий період починається тоді, коли починає заповнюватися новий квантовий рівень.

Таблиця 5.3

Максимальне число електронів на різних енергетичних рівнях в атомах

Значення квантових чисел				Максимальне число електронів на енергетичних рівнях і підрівнях		
Головне n	Орбітальне l	Магнітне m_l	Спінове m_s	Відповідність орбітальному числу	На підрівнях	На рівнях
1	2	3	4	5	6	7
1(K)	0	0	+1/2 -1/2	2	$1s^2$	2
2(L)	0	0	+1/3 - 1/2	2	} $2s^2$	8
	1	+1 0 -1	+1/2 -1/2 +1/2 -1/2 +1/2 - 1/3	2 2 2		

1	2	3	4	5	6	7		
3(M)	0	0	+1/2 -1/2	2	3s ²	18		
		1	+1	+1/2 -1/2			2	3p ⁶
			0	+1/2 -1/2			2	
	2	-1	+1/2 -1/2	2	3d ¹⁰			
		+2	+1/2 -1/2	2				
		+1	+1/2 -1/2	2				
		0	+1/2 -1/2	2				
		-1	+1/2 -1/2	2				
	4(N)	0	0	+1/2 -1/2	2		4s ²	32
			1	+1	+1/2 -1/2			
0				+1/2 -1/2	2			
2		-1	+1/2 -1/2	2	4d ¹⁰			
		+2	+1/2 -1/2	2				
		+1	+1/2 -1/2	2				
		0	+1/2 -1/2	2				
		-1	+1/2 -1/2	2				
3		-2	+1/2 -1/2	2	4f ¹⁴			
		+3	+1/2 -1/2	2				
		+2	+1/2 -1/2	2				
		+1	+1/2 -1/2	2				
		0	+1/2 -1/2	2				
		-1	+1/2 -1/2	2				
		-2	+1/2 -1/2	2				
-3	+1/2 -1/2	2						

У періодичній системі кожен період починається елементами, атоми яких на зовнішньому рівні мають один електрон, – атомами лужних металів - і закінчується елементами, атоми яких на зовнішньому рівні мають 2 або 8 електронів, - атоми благородних газів.

Квантова механіка показала, що уявлення про рух електрона навколо ядра на певних плоских орбітах слід вважати неправильним.

Електрон, володіючи властивостями частки і хвилі, рухається навколо ядра по сфері, віддаленій від ядра на деяку відстань, утворюючи електронну хмару, форма якого в *s*-, *p*-, *d*- і *f*-станах різна.

Щільність електронної хмари в тій чи іншій частині атомного об'єму неоднакова і визначається ймовірністю перебування електрона. Форма електронної хмари залежить від значення побічного квантового числа *l*. За *l* = 0 (*s*-стан) електронна хмара має кулясту форму (кулясту симетрію), що не

має спрямованість у просторі, електронна щільність є функцією зміни радіуса. При $l = 1$ (p -стан) електронна хмара має форму гантелі (об'ємної вісімки), розташованої за координатними осях по різні сторони від ядра. У магнітному полі гантель може орієнтуватися в просторі в трьох різних положеннях, тому що у випадку $l = 1$ m може мати такі 3 значення: +1, 0, -1. Тому електронні хмари витягнуті за координатними осями x , y і z , причому вісь кожного з них перпендикулярна двом іншим. Електронні хмари d - та f -електронів більш складні.

5.6 Спінова теорія валентності

За теорією Льюїса-Лондона валентність атомів визначається числом неспарених електронів, за рахунок яких здійснюється хімічний зв'язок між атомами.

Утворення валентного зв'язку між атомами обумовлено взаємною компенсацією спинів їх валентних електронів. Отримана при цьому електронна пара входить в зовнішні електронні рівні обох атомів, що з'єднуються.

Значення валентності атома визначаються некомпенсованими електронними спінами, можливі варіанти яких виводяться з основних характеристик атома - числа електронів на зовнішньому рівні і його максимальної ємності.

Максимальну ємність окремих підрівнів того чи іншого квантового рівня нерідко висловлюють числом незалежних комірок, кожна з яких може вмістити одну електронну пару. Загальне число комірок у шарі дорівнює квадрату його головного квантового числа (тобто n^2).

Підрівень	s	p	d	f
Максимальна ємність	2	6	10	14
Число комірок	1	3	5	7

Згідно з принципом Паулі, у кожній комірці може вміститися один або два електрони. У разі розміщення двох електронів вони повинні мати різні спini. Внаслідок квантово-механічної взаємодії цих електронів і замикання, їх магнітних полів вони зближуються і взаємно пов'язують один одного - атоми з нульовою валентністю. Але при підведенні відповідної кількості енергії ззовні цю пару електронів можна роз'єднати (тобто розпарити) і зробити атоми валентними (збуджений стан).

Збудженням електрона називається процес переведення його з одного підрівня на інший в межах одного і того ж рівня. Процес роз'єднання електронної пари вимагає певних витрати енергії, при цьому атом буде

збудженим і, відповідно, буде володіти більшим запасом потенційної енергії, ніж атом в основному (вільному) стані.

Для багатьох атомів валентність залежно від умов змінюється. Змінну валентність атома, пов'язану із загальним числом неспарених електронів, що утворюються при послідовному збудженні, називають *спін-валентністю*.

Основні положення спінової теорії валентності у використанні до ковалентного типу зв'язку є правильними. Але конкретні вказівки, що вона дає з низки питань нерідко суперечать досвіду, що обумовлено, вочевидь, тим, що квантові рівні атомів у молекулах ототожнюються з квантовими рівнями ізольованих атомів. Цим недоліком не страждає метод молекулярних орбіталей, що дає теоретичне обґрунтування нелокалізованого зв'язку. У цьому методі молекула (комплекс) розглядається як єдине ціле, в якому окремі атоми втрачають свої індивідуальні якості, а електрони стають загальними для всієї молекули.

Аналогічно тому, як кожному електрону в атомі відповідає своя атомна орбіталь (АТ), в молекулі йому відповідає молекулярна орбіталь (МО).

Нижче наведено розподіл електронів за енергетичними рівнями і підрівнями у елементів, що належать до груп (сімейств) *s*, *p*, *d* та *f*.

5.7 s-Елементи (елементи головних підгруп I і II груп, а також Гідроген та Гелій).

Гідроген відносять до VII головної підгрупи р-елементів, а Гелій - до VIII підгрупи інертних р-елементів.

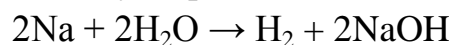
В атомах *s*-елементів заповнюється електронами підрівень m_s зовнішнього рівня. Атоми *s*-елементів характеризуються подібною будовою електронних оболонок: на зовнішньому квантовому шарі *s*-підрівня вони мають 1 або 2 (s^1 або s^2) електрони, віддалених на значну відстань від ядра.

Під час хімічних реакцій елементи основних підгруп I і II груп проявляють різко виражені відновні властивості. Однакову будову не тільки зовнішнього, а й попереднього електронного рівня (за винятком Літію та Берилію) обумовлює ряд загальних властивостей (однакова ступінь окислення і однотипність сполук). Але збільшення заряду ядра і кількості електронів в атомах елементів періодичної таблиці зверху вниз створює деякі якісні відмінності між ними.

У підгрупах зверху вниз збільшується число квантових рівнів, а отже, і радіуси атомів, внаслідок чого потрібно менше енергії на відрив електрона, тобто спостерігається зменшення енергії іонізації. Тому при переході від Літію до Францію або від Берилію до Радію збільшується здатність атомів до віддачі електронів, посилюються металеві властивості.

Відновні властивості лужних металів проявляються під час усіх хімічних реакцій. Так, наприклад, при згорянні їх у надлишку Оксигену утворюються Li_2O , Na_2O_2 , K_2O_4 , Rb_2O_4 , Cs_2O_4 . З них тільки перший є нормальним оксидом, решта являють собою перекисні сполуки.

Відновлювальна здатність лужних металів настільки велика, що вони витісняють гідроген навіть з води, утворюючи сильні основи, наприклад,



Калій з водою реагує з займанням водню, що виділяється. Взаємодія Рубідію і Цезію з водою супроводжується вибухом.

Розподіл електронів по енергетичним рівням і підрівням в атомах лужних металів

Елемент	Пе-ріод	Число рівнів	Число електронів на рівнях и підрівнях															
			Рівень енергії		Число елек-тронів	Число комір-ок n^2	Підрівні											
			Головне квантове число n	Літерне позначення			s	p	d	f								
3. Літій Li	II	2	1 2	K L	2 1	1 4	↓↑ ↓↑	↑										
11. Натрій Na	III	3	1 2 3	K L M	2 8 1	1 4 9	↓↑ ↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑							
19. Калій K	IV	4	1 2 3 4	K L M N	2 8 8 1	1 4 9 16	↓↑ ↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑
37. Рубідій Rb	V	5	1 2 3 4 5	K L M N O	2 8 18 8 1	1 4 9 16 25	↓↑ ↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑

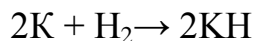
Продовж. табл. 5.4

Елемент	Пе-ріод	Число рівнів	Число електронів на рівнях и підрівнях															
			Рівень енергії		Число електронів	Число комір ок n^2	Підрівні											
			Головне квантове число n	Літерне позначення			s	p	d	f								
55. Цезій Cs	VI	6	1	K	2	1	↓↑											
			2	L	8	4	↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑											
			3	M	18	9	↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑											
			4	N	18	16	↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑											
			5	O	8	25	↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑											
			6	P	1	36	↓											
							$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^1$											
87. Францій Fr	VII	6	1	K	2	1	↓↑											
			2	L	8	4	↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑											
			3	M	18	9	↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑											
			4	N	32	16	↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑											
			5	O	18	25	↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑											
			6	P	8	36	↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑											
			7	Q	1	49	↓											
							$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6 7s^1$											

Розподіл електронів по енергетичним рівням і підрівнях в атомах другої головної підгрупи

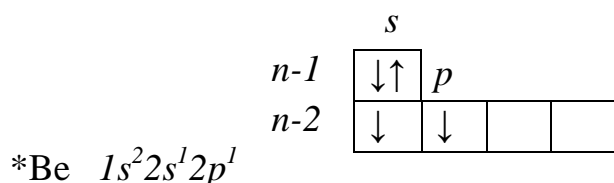
Елемент	Період	Число рівнів	Число електронів на рівнях и підрівнях						
			Рівень енергії		Число електронів	Число комірок n^2	Підрівні		
			Головне квантове число n	Літерне позначення			s	p	d
4. Берилій Be	II	2	1 2	K L	2 2	1 4	 $1s^2 2s^2$		
12. Магній Mg	III	3	1 2 3	K L M	2 8 2	1 4 9	 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$		
20. Кальцій Ca	IV	4	1 2 3 4	K L M N	2 8 8 2	1 4 9 16	 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$		
38. Стронцій Sr	V	5	1 2 3 4 5	K L M N O	2 8 18 8 2	1 4 9 16 25	 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^2$		

Лужні метали окиснюються і водородом, утворюючи гідриди, наприклад,



У атомів елементів першої групи головної підгрупи валентність в основному стані і в сполуках однакова - вони, маючи по одному неспареному електроні, одновалентні. Ступінь окислювання їх в основному стані дорівнює 0, а у сполуках +1.

Всі елементи другої головної підгрупи, крім Берилію, мають яскраво виражені металеві властивості. Згідно зі спіновою теорією валентності, в стійкому (нормальному) стані вони є атомами з нульовою валентністю, так як їх зовнішні електрони на *s*-підрівні спарені. Але це не означає, що вони хімічно інертні. Енергія збудження у них мала і повністю перекривається енергією утворення хімічного зв'язку, тому один з *2s*-електронів може перейти в *2p*-стан. У цьому випадку електронна структура атому матиме два неспарених електрона, і, отже, він може проявляти валентність, рівну двом.



Наявність на зовнішньому квантовому шарі двох електронів у атомів, що розглядаються говорить про відсутність у них скільки-небудь помітної тенденції до прийняття електронів. У відношенні хімічної активності ці елементи поступаються лише лужним металам. Їх ступінь окислення у вільному стані дорівнює 0, а в сполуках з Оксигеном та іншими окисниками вони проявляють ступінь окиснення +2, наприклад: CaO, SrCl₂, BaS.

5.8 *p*-Елементи (елементи основних підгруп III, IV, V, VI і VII, а також VIII, крім гелію).

У цих елементів заповнюється електронами *p*-підрівень зовнішнього квантового рівня. Валентними у *p*-елементів є тільки електрони зовнішнього рівня. Залежно від підгрупи та кількості електронів на *s*-і *p*-підрівні валентність і ступінь окиснення у них може бути різною.

Основна підгрупа	III	IV	V	VI	VII	VIII
Число електронів на <i>s</i> - і <i>p</i> -підрівнях	<i>s</i> ² <i>p</i> ¹	<i>s</i> ² <i>p</i> ²	<i>s</i> ² <i>p</i> ³	<i>s</i> ² <i>p</i> ⁴	<i>s</i> ² <i>p</i> ⁵	<i>s</i> ² <i>p</i> ⁶
	або					
	<i>ns</i> ² <i>np</i> ¹	<i>ns</i> ² <i>np</i> ²	<i>ns</i> ² <i>np</i> ³	<i>ns</i> ² <i>np</i> ⁴	<i>ns</i> ² <i>np</i> ⁵	<i>ns</i> ² <i>np</i> ⁶

Отже, під час хімічних реакцій вони можуть проявляти різні ступені окислення за рахунок електронів, розташованих на *p*- і *s*-підрівнях, але ту, що максимально відповідає номеру групи.

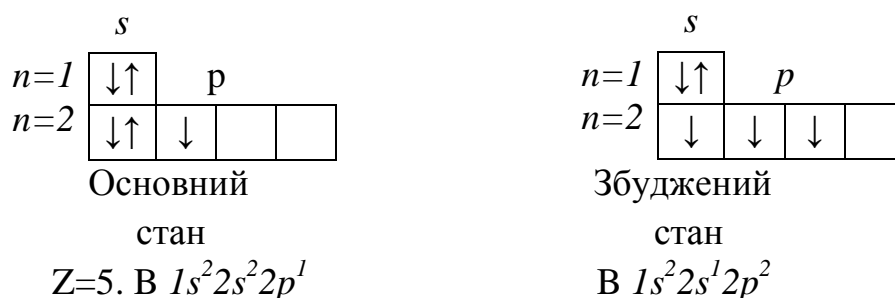
Розподіл електронів по енергетичним рівням і підрівнях в атомах головної підгрупи III групи

Елемент	Пе-ріод	Число рівнів	Число електронів на рівнях и підрівнях													
			Рівень енергії		Число елек-тронів	Число комір-ок n^2	Підрівні									
			Головне квантове число n	Літерне позначення			s	p	d	f						
5. Бор В	II	2	1 2	K L	2 3	1 4	↓↑ ↓↑	↑							$1s^2 2s^2 2p^1$	
13. Алюміній Al	III	3	1 2 3	K L M	2 8 3	1 4 9	↓↑ ↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑					$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
31. Галій Ga	IV	4	1 2 3 4	K L M N	2 8 18 3	1 4 9 16	↓↑ ↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$
49. Індій In	V	5	1 2 3 4 5	K L M N O	2 8 18 18 3	1 4 9 16 25	↓↑ ↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^1$

Елемент	Пе-ріод	Число рівнів	Число електронів на рівнях и підрівнях															
			Рівень енергії		Число електронів	Число комір ок n^2	Підрівні											
			Головне квантове число n	Літерне позначення			s	p	d	f								
81. Талій Tl	VI	6	1	K	2	1	↓↑											
			2	L	8	4	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑								
			3	M	18	9	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑				
			4	N	32	16	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑
			5	O	18	25	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑					
			6	P	3	36	↓↑	↑										
							$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^1$											

В атомах елементів III основної підгрупи на зовнішньому рівні знаходиться 3 електрони, на *s*-підрівні 2 і на *p*-підрівні 1.

У сполуках вони проявляють ступінь окислення від +1 до +3. Для ряду елементів ступінь окислення виявляється більше числа неспарених електронів в атомі. Це спостерігається в тому випадку, коли спарені електрони в результаті збудження переходять в інший стан (наприклад, з *s*- в *p*-стан), в результаті чого число неспарених електронів збільшується на 2. Так, наприклад, ступінь окислення атома Бору в стійкому стані дорівнює 1, у збудженому (при високій температурі з Оксигеном, Хлором і т.д.) вона дорівнює 3 завдяки роз'єднанню спарених електронів.



Для всіх елементів цієї підгрупи (за винятком Талію) характерні ступені окислення +3. Для талію найбільш стійким ступенем окислення є +1. Пояснюється це тим, що із зростанням радіуса елемента збільшується енергетична відмінність *s*- та *p*-електронів, внаслідок чого у талію в першу чергу валентним є *p*-електрон, а потім вже *s*. Талію гідроксид $Tl(OH)$ є сильною основою, тому що Tl^+ має великий радіус і малий заряд. Солі Tl^{3+} помітно виявляють окисні властивості, наприклад, $Tl^{3+} + 2Tl \rightarrow 3Tl^+$. Бор на відміну від інших елементів виявляє не тільки відновні властивості, а й окисні (-3).

Атоми елементів третьої групи є електронними аналогами, так як всі вони мають однакову будову зовнішнього рівня $s^2 p^1$ (і однакове число електронів на ньому). Навпаки, йони B^{3+} і Al^{3+} значно відрізняються від йонів Ga^{3+} , In^{3+} і Tl^{3+} . Перші два мають зовнішні оболонки інертних газів ($1s^2$ і $2s^2 2p^6$), а останні три 18-електронні оболонки ($s^2 p^6 d^{10}$). Тому Ga, In і Tl нерідко об'єднують в підгрупу Галію. Однак і Бор у багатьох відношеннях істотно відрізняється від алюмінію, так як його хімічні властивості більше схожі на хімічні властивості Кремнію.

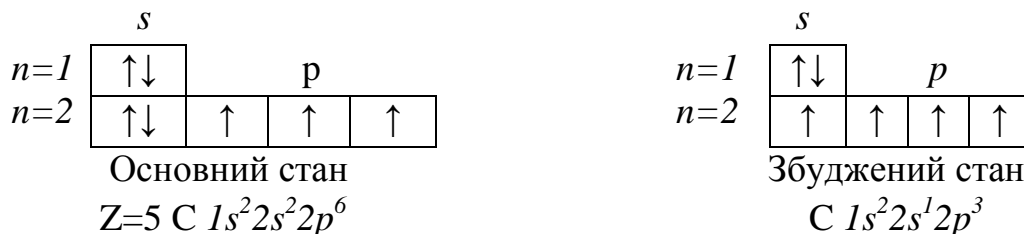
Як і в попередній основній підгрупі, тут спостерігається «діагональна» схожість; гідрооксиди $Al(OH)_3$ та $Be(OH)_2$, будучи амфотерними, близькі за своїми властивостями.

Металеві властивості у них виражені слабше, ніж у елементів I і II головної підгруп, а у Бору, що характеризується малим радіусом і наявністю двох квантових шарів, переважають неметалеві властивості. За винятком неметалу Бору, всі вони можуть знаходитися у водних розчинах у вигляді гідратованих позитивно тризарядних йонів.

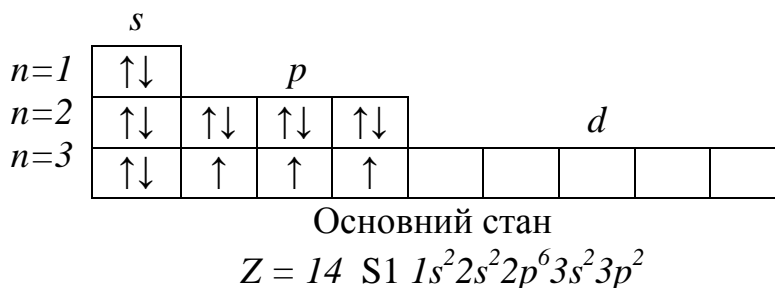
Як і в інших підгрупах, із збільшенням порядкового номера металеві властивості зверху вниз посилюються.

Бор є киснеутворюючим елементом; оксиди і гідроксиди Алюмінію, галію та індію мають амфотерні властивості, а Талію оксид має основний характер.

Атом Карбону має валентності 2 і 4, причому в основному стані він двовалентний, але якщо один з двох $2s$ -електронів перевести на вільну $2p$ -орбіту, то збуджений атом Карбону стане чотирьохвалентним.

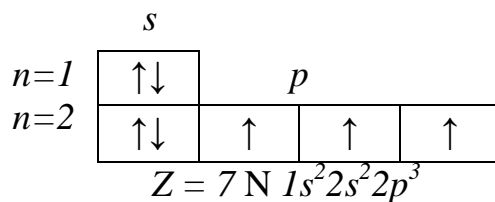


Атом кремнію має наступний розподіл електронів по енергетичним коміркам:

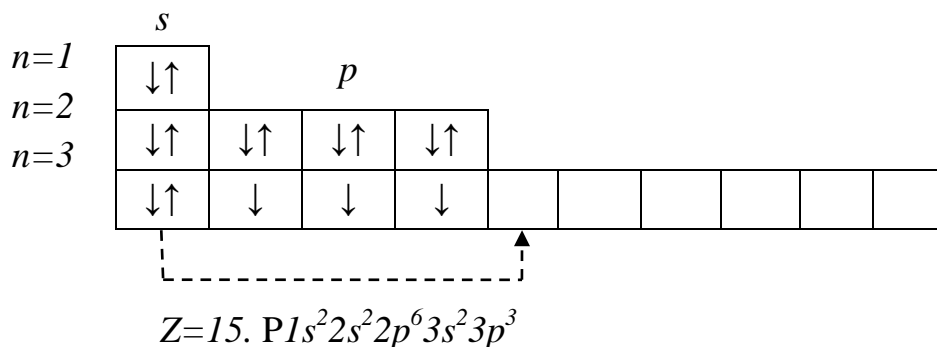


Аналогічний розподіл електронів по енергетичним коміркам мають і інші атоми елементів четвертої основної підгрупи - Германій, Олово і Свинець.

В основному стані атом Нітрогену має три неспарених електрони:



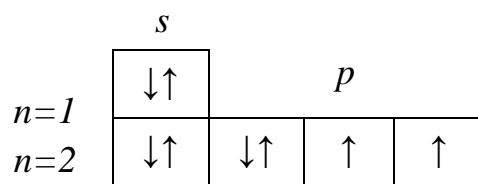
У Фосфору валентні електрони перебувають на третьому енергетичному рівні, на якому, крім s -і трьох p -орбіт, є п'ять вільних d -орбіт.



Тому при збудженні атома Фосфору один з $3s$ -електронів може переходити на $3d$ -орбіту. Отже, атом Фосфору в основному стані може бути тривалентним, у збудженому – мати п'ять неспарених електронів і виступати як п'ятивалентний елемент. Аналогічний розподіл електронів по підрівням мають Арсен, Сурма і Вісмут.

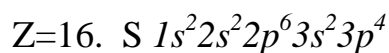
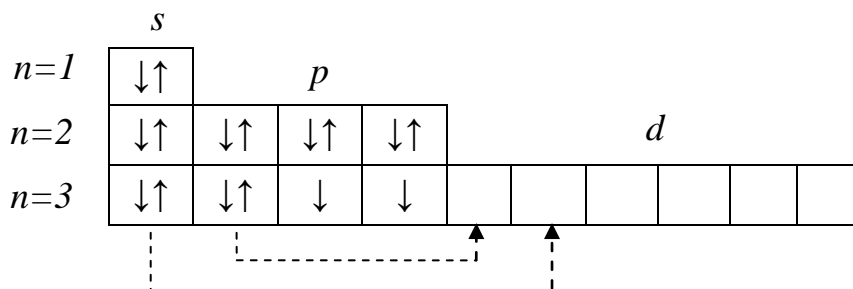
У VI основній підгрупі перший елемент Оксиген значно відрізняється за своїми властивостями від інших елементів. Елементи головної підгрупи шостої групи мають на зовнішньому квантовому шарі атома шість електронів, з них 2 на s -підрівні 4 на p -підрівні.

У Оксигена є два непарних електрони і відсутні вільні квантові комірки, тому у хімічних реакціях він проявляє окиснювальне число, що дорівнює двом:



У атомів Сульфура, Селену, Телуру і Полонію валентні електрони знаходяться на енергетичних рівнях, що відповідають головному квантовому числу, відповідно 3, 4, 5 і 6, для яких, крім s - і p -орбіт, можливі d -орбіти. Але останні енергетично менш вигідні, ніж s - і p -орбіти, внаслідок чого всі валентні електрони у цих елементів у збудженому стані розміщуються на s - і p -орбітах. І, отже, атоми Сульфура, Селену, Телуру і Полонію в основному стані можуть утворити тільки два ковалентні зв'язки, тобто бути двовалентними. Але за відомої витрати енергії, компенсуємої енергією, що виділяється при утворенні ковалентних зв'язків, атоми Сульфура, Селену, Телуру і Полонію можуть перейти у збуджений стан з чотирма або шістьма розпареними електронами. Тому при хімічній взаємодії з іншими елементами вони проявляють валентність, рівну 2, 4 та 6.

Нижче зображено розподіл електронів по підрівням у атома Сульфура:



Подібний розподіл електронів по підрівням мають атоми Селену, Телуру і Полонію. Наявність шести електронів на зовнішньому шарі атома характеризує ці елементи як неметали. Приєднуючи відсутні до формування стійкої оболонки два електрони, атоми елементів цієї групи перетворюються на негативно двозарядні йони, у вигляді яких ці елементи знаходяться у сполуках з металами.

З гідрогеном утворюють сполуки головним чином загальної формули H_2E , де E - S, Se, Tl, Po. Ці сполуки у водних розчинах проявляють слабкі кислотні властивості, при цьому кислотність і відновні властивості зростають в ряду $H_2S - H_2Te$, що пов'язано зі збільшенням радіуса йона.

У сполуках з Оксигеном Сульфур, Селен і Телур утворюють речовини загальної формули EO , EO_2 і EO_3 , в яких E відповідно має ступінь окислення +2, +4 і +6.

Оксиди типу EO_2 і EO_3 є ангідридами відповідних кислот: H_2SO_3 , H_2SeO_3 , H_2SO_4 , H_2SeO_4 і т. д.

Поряд з спільністю властивостей елементів шостої головної підгрупи між ними є і суттєві відмінності, пов'язані зі зростанням порядкового номера елемента, а отже, і збільшенням радіуса атомів і числа енергетичних рівнів.

В атомі Оксигену зовнішній шар є другим від ядра, у атома Сульфура - третій, в атомі Селену - четвертим, в атомі Телуру – п'ятим, а в атомі Полонію - шостим.

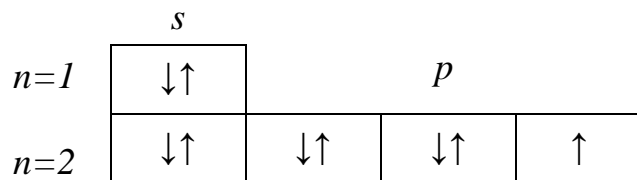
Вищезгадана відмінність між елементами у підгрупі O - S - Se - Tl - Po призводить до закономірного зміни фізичних і хімічних властивостей цих елементів: зменшується зверху вниз спорідненість до електрону, тобто знижується окислювальна активність нейтральних атомів, ростуть відновні властивості, збільшуються температури плавлення і кипіння. При переході від Оксигену до Полонію зменшуються неметалічні властивості і зростають металеві.

У даній підгрупі теплота газоподібного водневого зв'язку в *кДж/моль* (*ккал/моль*) відповідно дорівнює:

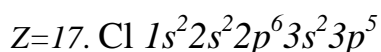
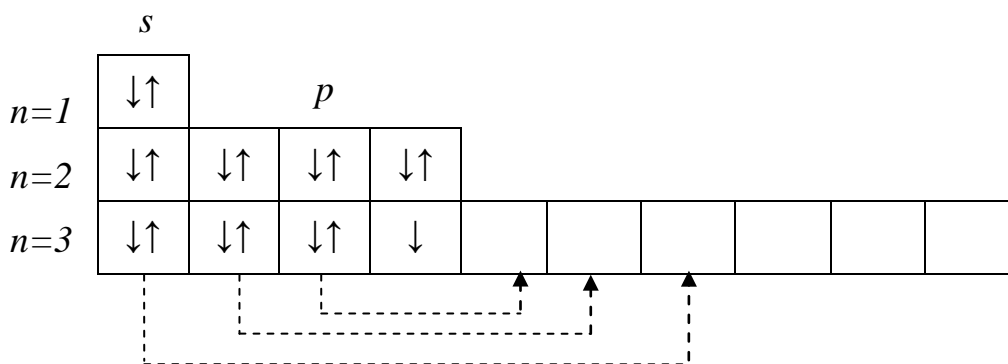
H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
286,79	20,93	-79,55	-146,54
(68,5)	(5)	(-19)	(-35)

Ці дані говорять про те, що теплота газоподібного водневого зв'язку різко знижується, а отже, і міцність його сильно падає. Так, наприклад, телуроводень вже за кімнатної температури, піддаючись реакції внутрішньо молекулярного окиснення - відновлення, розкладається на свої складові компоненти. Навпаки, теплота утворення кисневих сполук (і їх хімічна стійкість), наприклад, для твердих оксидів SeO_2 дорівнює $-230,27$ *кДж/моль* ($-55,00$ *ккал/моль*), а для TeO_2 $-325,27$ *кДж/моль* ($-77,6$ *ккал/моль*), тобто зростає. Відомо, що чим більш металевим є елемент, тим менш стійкою є його воднева сполука і більш стійкою - киснева.

У атома Флуору сім електронів на зовнішній оболонці можуть розміщуватись по чотирьом коміркам єдиним способом, за якого атом може приєднати ще тільки один електрон. У Флуору під час хімічних реакцій не відбувається роз'єднання спарених електронів.



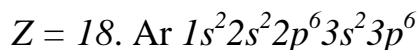
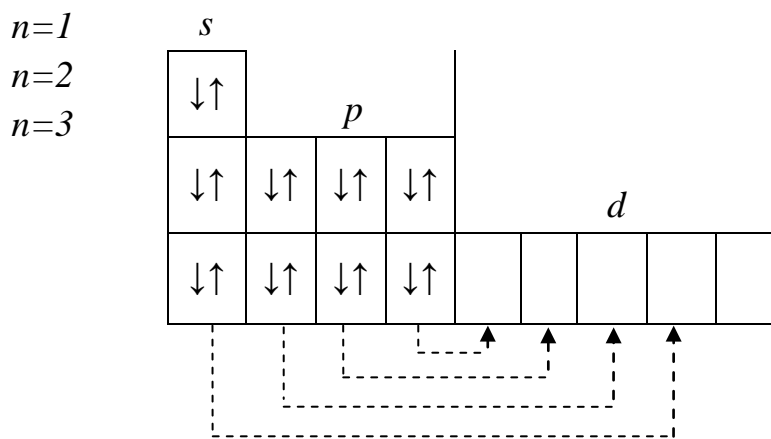
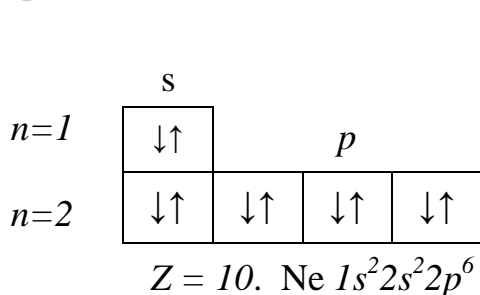
Електронна конфігурація атома Хлору відрізняється від Флуору:



Атом Хлору має вільні квантові комірки, тому (при частковому або повному розпарюванні електронів) проявляє змінну валентність 1, 3, 5, 7.

Подібний до Хлору розподіл електронів по підрівнях мають і інші атоми елементів сьомої основної підгрупи: Бром, Йод і Астат.

Атоми інертних елементів Неону та Аргону мають наступний розподіл електронів:



Аналогічний до Аргону, розподіл електронів по рівнях і підрівнях мають атоми Криптон, Ксенон і Радон.

У атома неону (і гелію s -елемента) немає вільних комірок (тобто d -підрівня). Тому можна вважати, що ковалентні сполуки для Неону (і Гелію) неможливі. Навпаки, у атомів Аргону, Криптон, Ксенон і Радон при відповідному збудженні з'являються неспарені електрони і може виявлятися валентність 2, 4, 6 і 8.

5.9 d -Елементи (елементи побічних підгруп).

У елементів побічних підгруп (за винятком Mn, Zn, Tc, Ag, Cd і Hg) заповнюється сусідній із зовнішнім рівнем d -підрівень. Інакше кажучи, у d -елементів заповнюються внутрішні $(n-1)$ d -оболонки, де n - номер періоду, в якому знаходиться елемент. У зовнішньому шарі у них знаходиться 2 електрони або рідше 1 електрон (у Паладію на зовнішньому шарі їх немає внаслідок того, що обидва s -електрони знаходяться на підрівні d сусіднього рівня). Елементів цього типу 32.

d -Елементи проявляють різну валентність і ступені окиснення, так як в хімічних процесах у них беруть участь не тільки електрони зовнішнього шару, розташовані на підрівні ns^2 або, значно рідше, ns^1 , або частина електронів nd -підрівня. Тому, як правило, загальне число валентних електронів зовнішнього і сусіднього з зовнішнім шару дорівнює номеру групи. Так, наприклад, в підгрупі Скандію в збудженому стані валентними електронами є не тільки 2 електрони зовнішнього рівня (на s -підрівні), але й 1 електрон, розташований на d -підрівні передостаннього рівня.

У хімічних реакціях елементи підгрупи скандію і справді проявляють валентність і ступінь окиснення +3, відповідну до номеру групи.

У елементів сьомий і восьмий підгрупи Mn, Fe, Co, Ni валентними є відповідно електрони, розташовані на підрівнях... $3d^54s^2$, ... $3d^64s^2$, ... $3d^74s^2$, ... $3d^84s^2$. Тому вони мають багато ступенів окиснення, наприклад марганець +7, +6, +5, +4, +3, +2.

Для деяких d -елементів загальне число валентних електронів із зовнішнього і сусіднього з зовнішнім квантовим рівнем не дорівнює номеру групи. Так, наприклад, Мідь, Срібло і Золото знаходяться в I групі, але вони можуть проявляти ступінь окислювання не тільки +1, але і +2 і +3. З елементів VIII підгрупи тільки Рутеній і Осмій проявляють вищу ступінь окиснення +8, у

всіх же інших вона менша. Відновлювальна активність d -елементів у підгрупах зростає знизу догори (за винятком підгрупи Sc-Ac).

Так, наприклад, атом Al знаходиться у III періоді, а отже, має 3 квантових рівня; електрони в атомі Al розподіляються таким чином: на першому квантовому рівні 2, на другому 8 і на третьому 3, тобто 2)8)3) або по підрівнях $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$.

У електронних формулах цифри перед літерами позначають головне квантове число, а літера - побічне квантове число або підрівень. Цифри вгорі праворуч від літер s, p, d, f - число електронів на цих підрівнях.

Число електронів у d-елементів на d- та s- підрівнях

	Побічна підгрупа							
	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II
Число електронів у d-елементів на d- и s- підрівнях	$d's^2$	d^2s^2	d^3s^2	d^5s'	d^5s^2	$D^6s^2 d^7s^2 d^8s^2$	$(d^{10})s'$	$d^{10}s^2$
	або $nd'ns^2$	nd^2ns^2	d^4s' nd^3ns^2	d^4s^2 nd^5ns' nd^4ns^2	nd^5ns^2	$d^7s' d^8s' d^{10}$ $d^6s^2 d^7s^2 d^9s'$ $nd^0ns^2 nd^7ns^2 nd^8ns^2$ $nd^7ns' ns^8ns' nd^{10}$ $nd^6ns^2 nd^7ns^2 nd^0ns'$	$nd^{10}ns'$	$nd^{10}ns^2$

Розподіл електронів по енергетичним рівнях і підрівнях у деяких d-елементів

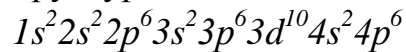
Елемент	Пе-ріод	Рівень енергії		Число елек-тронів	Число комір-ок n^2	Число електронів на рівнях і підрівнях														
		Головне квантове число n	Літерне позначення			Підрівні														
						s	p	d	f											
21. Скандій Sc	IV	1	K	2	1	↓↑														
		2	L	8	4	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑											
		3	M	8+1	9	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓										
		4	N	2	16	↓↑														
						$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$														
22. Титан Ti	IV	1	K	2	1	↓↑														
		2	L	8	4	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑											
		3	M	8+2	9	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓	↓									
		4	N	2	16	↓↑														
						$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$														
23. Ванадій V	IV	1	K	2	1	↓↑														
		2	L	8	4	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑											
		3	M	8+3	9	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓	↓	↓								
		4	N	2	16	↓↑														
						$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$														
24. Хром Cr	IV	1	K	2	1	↓↑														
		2	L	8	4	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑											
		3	M	8+5	9	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓	↓	↓	↓	↓						
		4	N	1	16	↓														
						$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$														

Елемент	Пе-ріод	Рівень енергії		Число електронів	Число комірок n^2	Число електронів на рівнях і підрівнях																																									
		Головне квантове число n	Літерне позначення			Підрівні																																									
						s	p	d	f																																						
25. Марганець Mn	IV	1 2 3 4	K L M N	2 8 8+5 2	1 4 9 16	<table border="1"> <tr><td>↓↑</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>↓↑</td><td>↓↑</td><td>↓↑</td><td>↓↑</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>↓↑</td><td>↓↑</td><td>↓↑</td><td>↓↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td></td></tr> <tr><td>↓↑</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> </table>	↓↑										↓↑	↓↑	↓↑	↓↑							↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑	↑	↑	↑	↑		↓↑										$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$
↓↑																																															
↓↑	↓↑	↓↑	↓↑																																												
↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑	↑	↑	↑	↑																																							
↓↑																																															
26. Ферум Fe	IV	1 2 3 4	K L M N	2 8 8+6 2	1 4 9 16	<table border="1"> <tr><td>↓↑</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>↓↑</td><td>↓↑</td><td>↓↑</td><td>↓↑</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>↓↑</td><td>↓↑</td><td>↓↑</td><td>↓↑</td><td>↓↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td></td></tr> <tr><td>↓↑</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> </table>	↓↑										↓↑	↓↑	↓↑	↓↑							↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑	↑	↑	↑		↓↑										$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
↓↑																																															
↓↑	↓↑	↓↑	↓↑																																												
↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑	↑	↑	↑																																							
↓↑																																															
27. Кобальт Co	IV	1 2 3 4	K L M N	2 8 8+7 2	1 4 9 16	<table border="1"> <tr><td>↓↑</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>↓↑</td><td>↓↑</td><td>↓↑</td><td>↓↑</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>↓↑</td><td>↓↑</td><td>↓↑</td><td>↓↑</td><td>↓↑</td><td>↓↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td></td></tr> <tr><td>↓↑</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> </table>	↓↑										↓↑	↓↑	↓↑	↓↑							↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑	↑	↑		↓↑										$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$
↓↑																																															
↓↑	↓↑	↓↑	↓↑																																												
↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑	↑	↑																																							
↓↑																																															
28. Нікель Ni	IV	1 2 3 4	K L M N	2 8 8+8 2	1 4 9 16	<table border="1"> <tr><td>↓↑</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>↓↑</td><td>↓↑</td><td>↓↑</td><td>↓↑</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>↓↑</td><td>↓↑</td><td>↓↑</td><td>↓↑</td><td>↓↑</td><td>↓↑</td><td>↓↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td></td></tr> <tr><td>↓↑</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> </table>	↓↑										↓↑	↓↑	↓↑	↓↑							↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑	↑		↓↑										$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$
↓↑																																															
↓↑	↓↑	↓↑	↓↑																																												
↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑	↑																																							
↓↑																																															

Отже, і з електронної формули для атома Алюмінію видно, що на першому енергетичному рівні є два s -електрони ($1s^2$); на другому – два s -електрони ($2s^2$), шість p -електронів ($2p^6$) і на третьому – два s -електрони ($3s^2$) і один p -електрон ($3p^1$).

Елемент № 36 відноситься до p -елементів. Напишемо його електронну формулу. Він знаходиться в IV періоді і, отже, має 4 електронних шари.

Атом має такий розподіл електронів за квантовими шарами: $2) 8) 18) x) = 36$, звідки $x = 8$. Його електронна структура:



Це елемент Криптон Kr.

Дано елемент з $Z = 42$ і вказано, що він відноситься до групи d -елементів. Потрібно написати його електронну формулу. Елемент знаходиться у п'ятому періоді і, отже, має 5 квантових рівнів, з яких на останньому рівні перебуває 1 електрон, а на передостанньому $8 + x$ електронів. Звідси заповнення квантових рівнів: $2) 8) 18) 8+x) 2) = 42$, звідки $x = 5$. Електронна формула атома: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$. Це елемент Молібден з металевим характером і нижчим ступенем окислення +2; він може мати і більш високий ступінь окислення (до 6) за рахунок ще чотирьох електронів передостаннього рівня.

5.9 f -Елементи (лантаноїди 58-71 і актиноїди 90-103).

У лантаноїдів заповнюється електронами $4f$ -підрівень, а у актиноїдів $5f$ -підрівень, тобто в їх атомах відбувається заповнення $(n - 2)$ f -оболонки (третього зовні квантового рівня). На зовнішньому рівні мають 2 електрони ($6s^2$ - у лантаноїдів і $7s^2$ - у актиноїдів); на передостанньому рівні 8 ($5s^2 5p^6$ - у лантаноїдів і $6s^2 6p^6$ - у актиноїдів) або рідше 9 ($5s^2 5p^6 5d^1$ - у лантаноїдів і $6s^2 6p^6 6d^1$ - у актиноїдів). Всього цих елементів 28 (14 лантаноїдів і 14 актиноїдів).

У лантаноїдів і актиноїдів валентними є 2 електрони s -підрівня зовнішнього рівня, 1 електрон d -підрівня сусіднього з зовнішнім квантовим рівнем і для деяких з них обмежене число f -електронів.

Для лантаноїдів характерна валентність і ступінь окиснення +3. Але Ce, Pr, Tb (і Dy) в деяких сполуках виявляють ступінь окиснення +4, так як крім двох електронів з зовнішнього s -підрівня, віддають з $4f$ -подуровня ще два електрони. Отже, f -електрони четвертого квантового рівня у них є лабільними.

Елементи Sm, Eu, (Tm) і Yb залежно від умов можуть проявляти ступінь окиснення +2, віддаючи 2 електрони з зовнішнього s -підрівня, або ступінь окиснення +3, віддаючи 2 електрони з зовнішнього s -підрівня і 1 електрон з $4f$ -підрівня.

Лантаноїди

58. Ce ... $4f^2$... $6s^2$	59. Pr ... $4f^2$... $6s^2$	60. Nd ... $4f^4$... $6s^2$	61. Pm ... $4f^5$... $6s^2$	62. Sm ... $4f^6$... $6s^2$
63. Eu ... $4f^7$... $6s^2$	64. Gd ... $4f^7$... $5d^1 6s^2$	65. Tb ... $4f^9$... $6s^2$	66. Dy ... $4f^{10}$... $6s^2$	
67. Ho ... $4f^{11}$... $6s^2$	68. Er ... $4f^{12}$... $6s^2$	69. Tm ... $4f^{13}$... $6s^2$	70. Yb ... $(4f^{14})$... $6s^2$	
71. Lu ... $4f^{14}$... $5d^1 6s^2$				

Таблиця 5.10

Актиноїди

90. Th ... $6d^2 7s^2$	91. Pa ... $5f^2$... $6d^1 7s^2$	92. U ... $5f^3$... $6d^1 7s^2$
93. Np ... $5f^4$... $6d^1 7s^2$	94. Pu ... $5f^7$... $7s^2$	95. Am ... $5f^7$... $7s^2$
96. Cm (... $5f^7$... $6d^1 7s^2$)	97. Bk (... $5f^8$... $6d^1 7s^2$)	98. Cf (... $5f^8$... $6d^1 7s^2$)
99. Es (... $5f^{11}$... $7s^2$)	100. Fm (... $5f^{12} 7s^2$)	101. Md (... $5f^{13}$... $7s^2$)
102. (No) (... $5f^{14}$... $7s^2$)		103. Lr (... $5f^{14}$... $6d^1 7s^2$)

У Gd і Lu на зовнішньому квантовому рівні (s -підрівні) по 2 електрони, на передостанньому квантовому рівні ($8 + 1$) електронів, а на f -підрівні по 7 і 14 електронів, цим пояснюється, що їх стала ступінь окислювання дорівнює +3.

Актиноїди проявляють різну валентність і ступінь окиснення від +2 до +6. Проте зі збільшенням порядкового номера характерна ступінь окислення спочатку підвищується від +4 до +6, а потім стає характерною +3, як і у лантаноїдів.

Перші електрони, що вступають на f -підрівень, можуть ще бути валентними (особливо у актиноїдів), потім по мірі його заповнення вони стають неактивними. При цьому конфігурація з сімома f -електронами f^7 (наполовину заповнена) має особливу міцність.

Розподіл електронів по енергетичним рівнях і підрівнях у деяких f-елементів

Елемент	Пе- ріод	Рівень енергії		Число елек- тронів	Число комір- ок n^2	Число електронів на рівнях і підрівнях																			
		Головне квантове число n	Літерне зображенн- я			Підрівні																			
						s	p			d					f										
58. Церій Ce	VI	1	K	2	1	↓↑																			
		2	L	8	4	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑																
		3	M	18	9	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑									
		4	N	18+2	16	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑	↑								
		5	O	8	25	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑																
		6	P	2	36	↓↑																			
						$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^2 5s^2 5p^6 6s^2$																			
59. Празеодим Pr	VI	1	K	2	1	↓↑																			
		2	L	8	4	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑																
		3	M	18	9	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑									
		4	N	18+3	16	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑	↑	↑							
		5	O	8	25	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑																
		6	P	2	36	↓↑																			
						$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^3 5s^2 5p^6 6s^2$																			
63. Європій Eu	VI	1	K	2	1	↓↑																			
		2	L	8	4	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑																
		3	M	18	9	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑									
		4	N	18+7	16	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑			
		5	O	8	25	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑																
		6	P	2	36	↓↑																			
						$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^7 5s^2 5p^6 6s^2$																			

Елемент	Пе-ріод	Рівень енергії		Число елек-тронів	Число комір-ок n ²	Число електронів на рівнях і підрівнях													
		Головне квантове число n	Літерне зображенн-я			Підрівні													
						s	p	d	f										
68. Ербій Er	VI	1	K	2	1	↓↑													
		2	L	8	4	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑										
		3	M	18	9	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑				
		4	N	18+12	16	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑	↑		
		5	O	8	25	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑										
		6	P	2	36	↓↑													
						$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{12} 5s^2 5p^6 6s^2$													
92. Уран U	VII	1	K	2	1	↓↑													
		2	L	8	4	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑										
		3	M	18	9	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑				
		4	N	32	16	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑
		5	O	18+6	25	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓	↓	↓			
		6	P	8+1	36	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑									
		7	Q	2	49	↓↑													
						$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^3 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$													
94. Плутоній Pu	VII	1	K	2	1	↓↑													
		2	L	8	4	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑										
		3	M	18	9	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑				
		4	N	32	16	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑
		5	O	18+6	25	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
		6	P	8	36	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑										
		7	Q	2	49	↓↑													
						$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^6 6s^2 6p^6 7s^2$													

Понад семи перші f -електрони знову ще можуть бути валентними, але в міру їх збільшення стають недіяльними. Електронна структура zf^{14} електронами (повністю заповнена f -група) знову ж таки має особливу міцність. Тому Гадоліній ($4f^7 5d^1 6s^2$), Лютецій ($4f^{14} 5d^1 6s^2$) і Кюрій ($5f^7 6d^1 7s^2$) володіють особливою стійкістю у тривалентному стані.

Лантаноїди відрізняються високою хімічною активністю. Яку лантаноїдів, так і у актиноїдів відновна активність у міру зростання заряду ядра (і зменшення радіусу атома) слабшає. У цьому ж напрямку зменшується основний характер оксидів і гідроксидів. Причому у актиноїдів ці властивості виражені яскравіше.

У атомах актиноїдів заповнюється $5f$ -підрівень і, відповідно, відстоїть від ядра далі, ніж в атомах лантаноїдів $4f$ -підрівень. Тому зв'язок електронів $5f$ -подуровня з ядром слабше і вони можуть проявляти роль валентних електронів. За своїми властивостями актиноїди, подібно лантаноїдам, схожі один на одного, але їх відмінність між собою виявляється більшою мірою.

Актиноїди повинні бути сильнішими відновниками, ніж лантаноїди. Таким чином, у лантаноїдів і актиноїдів на зовнішньому і другому зовнішньому квантовому рівні є майже однакове число електронів, чим і пояснюється схожість властивостей цих сімейств. Крім того, лантаноїди і актиноїди слід розглядати як 14 підгруп подібних елементів (один лантаноїд і один актиноїд), так як у них електронна структура трьох зовнішніх шарів майже ідентична.

5.10 Будова ядра

Значення будови ядра допоможе нам глибше розуміти і правильно писати рівняння ядерних реакцій.

Ядро – це центральна, позитивно заряджена частина атома, у якій зосереджена майже вся його маса; заряд ядра визначає число і розподіл електронів в електронній оболонці, порядковий номер елемента і фізико-хімічні властивості.

Так наприклад ізобари 12450 Sn, 12432 Te, 12454 Xe мають однакові масові числа, але різні заряди ядер і, отже, мають різні властивості.

Тому в даний час періодичний закон Д. І. Менделєєва формулюється так: властивості елементів, форми і властивості їх сполук перебувають у періодичній залежності від величини заряду ядра і атомів.

Індивідуальність атома зберігається до тих пір, поки зберігається порожнина його ядра. Атом може втратити кілька електронів або може придбати певну кількість електронів, але основна його індивідуальність при цьому зберігається. При зміні складу ядра змінюється і характер атома.

5.11 Атомні спектри

Атомні спектри, оптичні спектри, отримувані при випускненні або поглинанні електромагнітного випромінювання вільними або слабо пов'язаними атомами (наприклад, в газах або парах). Є лінійчатими, тобто складаються з окремих спектральних ліній, які характеризуються частотою випромінювання ν , яка відповідає квантовому переходу між рівнями енергії E_i і E_k атома згідно із співвідношенням: $h\nu = E_i - E_k$, де h -постійна Планка. Спектральні лінії можна характеризувати також довжиною хвилі $\lambda = c/\nu$ (c - швидкість світла), хвильовим числом $1/\lambda = \nu/c$ і енергією фотона $h\nu$. Частоти спектральних ліній висловлюють в c^{-1} , довжини хвиль - в nm і μm , а також в Å , хвильові числа - в cm^{-1} , енергії фотонів - в eV . Типові атомні спектри спостерігаються у видимій, УФ- та ближній ІЧ-областях спектра. Спектри випускання, або емісійні, отримують при порушенні атомів різними способами (фотонами, електронним ударом і т.д.), спектри поглинання, або абсорбційні, - при проходженні електромагнітного випромінювання, що володіє безперервним спектром, через атомарні гази або пари. Для спостереження атомних спектрів застосовують прилади з фотографічною або фотоелектричною реєстрацією.

Атомні спектри володіють яскраво вираженою індивідуальністю: кожному елементу відповідає свій спектр нейтрального атома (так званий дуговий спектр) і свої спектри послідовно утворені позитивних йонів (так звані іскрові спектри). Лінії в цих спектрах позначають римськими цифрами, наприклад лінії Fe(I), Fe(II), Fe(III) в спектрах Ферума відповідають спектрам Fe, Fe⁺, Fe²⁺.

Вид спектра залежить як від електронної будови даного атома, так і від зовнішніх умов - температури, тиску, напруженості електричного і магнітного полів і т. і. Залежно від способу порушення атома можуть виникати окремі лінії спектра, деякі його ділянки, весь спектр нейтрального атома або його йона певної кратності. Положення ліній в таких спектрах підпорядковується певним закономірностям, які найбільш прості для атомів з одним зовнішнім електроном, тобто для атома Н і нейтральних атомів лужних металів, а також ізоелектронних з ними йонів. В спектрах таких атомів спостерігаються спектральні серії, кожна з яких (у разі спектрів випускненя) виходить при можливих квантових переходах з послідовних вищих рівнів енергії на один і той же нижчерозташований (в спектрах поглинання - при зворотних переходах). Проміжки між лініями однієї серії убувають в бік великих частот, тобто лінії сходяться до кордону серії - максимальної для даної серії частоті, що відповідає іонізації атома. Для атома

Н хвильові числа ліній всіх серій з великою точністю визначаються узагальненою формулою Бальмера:

$$1/\lambda = R(1/n_k^2) - 1/n_i^2 \quad (5.3),$$

де n_k і n_i - значення головного квантового числа для рівнів енергії, між якими відбувається квантовий перехід, причому n_k , характеризує нижній рівень енергії, визначає серію, а n_i - її окремі лінії (при $n_i = \infty$ виходить межа серії); R -постійна Рідберга. Аналогічні серії спостерігаються і в спектрах водневоподібних атомів, однак значення хвильових чисел для спектральних ліній йонів He^+ , Li^+ ... в Z^2 раз (Z - порядковий номер елемента) більше, ніж для відповідних ліній атома Н.

Спектри атомів лужних металів, що мають один електрон на зовнішній електронній оболонці, схожі зі спектром Н, але зміщені в область менших частот; число спектральних ліній в них збільшується, а закономірності в розташуванні ліній ускладнюються. Приклад - спектр Na, атом якого має електронну конфігурацію $1s^2 2s^2 2p^6 3s$ з легкозбуджувальним зовнішнім електроном $3s$. Переходу цього електрона зі стану $3p$ в стан $3s$ відповідає жовта лінія Na (дублет = $589,0 \text{ нм}$ і $= 589,6 \text{ нм}$); це - найбільш яскрава лінія, з якої починається так звана, головна серія Na. Лінії цієї серії в спектрі випускання відповідають переходам із станів $3p, 4p, 5p > \dots$ в стан $3s$.

Для атомів наступних груп елементів у періодичній системі, що володіють двома чи кількома зовнішніми електронами, спектри ще більш ускладнюються, що обумовлено взаємодією електронів. Особливо складні спектри атомів з заповненими d - і f -оболонками; число ліній в таких спектрах досягає багатьох тисяч, простих закономірностей в них не виявляється. Однак і для складних спектрів можна справити систематику оптичних квантових переходів і визначити схему рівнів енергії. Систематика спектрів атомів з двома і більше зовн. електронами заснована на наближеній характеристиці окремих електронів за допомогою квантових чисел n і l з урахуванням взаємодії цих електронів один з одним. При цьому доводиться враховувати як їх електростатичні взаємодії, так і спин-орбітальні, що призводить до розщеплення рівнів енергії (так звана тонка структура).

В результаті цієї взаємодії у більшості атомів кожна спектральна лінія являє собою більш-менш тісну групу ліній - мультиплет. Так, у всіх лужних металів спостерігаються подвійні лінії (дублети), причому відстані між лініями збільшуються із збільшенням порядкового номера елемента. Для лужноземельних елементів спостерігаються поодинокі лінії (синглети) і потрійні (триплети). В спектрах атомів наступних груп періодичної системи елементів спостерігаються ще складніші мультиплети, причому атомам з непарним числом електронів відповідають парні мультиплети (дублети,

квартети), а з парним числом - непарні (триплети, квінтети). Крім тонкої структури в атомних спектрах спостерігається також надтонка структура ліній (приблизно в 1000 разів вузлі, ніж мультиплети), зумовлена взаємодією електронів з магнітними і електричними моментами ядра.

В атомних спектрах проявляються не всі можливі квантові переходи, а лише дозволені правилами відбору. Так, у разі атома з одним зовн. електроном дозволені лише переходи між рівнями, для яких орбітальне квантове число l змінюється на 1, тобто s-рівні ($l = 0$) комбінують з p-рівнями ($l = 1$), p-рівні - з d-рівнями ($l = 2$) і т.д. Кількісна характеристика дозволеного оптичного квантового переходу - його ймовірність, яка визначає інтенсивність спектральної лінії, що відповідає цьому переходу. Ймовірність переходів в найпростіших випадках можуть бути розраховані методами квантової механіки.

Під впливом зовнішніх електричних і магнітних полів відбувається розщеплення спектральних ліній. Обурюють фактори, існуючі в випромінюючому середовищі, викликають поширення і зрушення спектральних ліній.

Методи, засновані на вимірі частот і інтенсивностей ліній в спектрі, застосовують для вирішення різних завдань спектроскопії: проведення загальної систематики спектрів багатоелектронних атомів; визначення рівнів енергії таких атомів (це істотно, зокрема, при квантово-хімічних розрахунках); знаходження ймовірностей переходів і часів життя збуджених станів; вивчення механізмів збудження атомів; вимірювання ядерних моментів і т. і. Індивідуальні атомні спектри використовують для якісного визначення елементного складу речовини, а залежність інтенсивності ліній від концентрації випромінюючих атомів - для кількісного аналізу.

Дослідження атомних спектрів зіграли найважливішу роль у розвитку уявлень про будову атома.

5.12 Корпускулярно-хвильовий дуалізм мікрочастинок. Рівняння Луї де Бройля

На відміну від класичної фізики в квантовій механіці всі об'єкти мікросвіту (електрони, атоми, молекули і ін.) виступають як носії і корпускулярних і хвильових властивостей (*хвильово-корпускулярний дуалізм*), які не виключають, а доповнюють один одного. Не важко обґрунтувати об'єктивність хвильово-корпускулярного дуалізму для світлових квантів - фотонів. Так, фотоефект Столетова і ефект Комптона доводять корпускулярну природу видимого і рентгенівського випромінювань, а інтерференція і дифракція - хвильову природу світла. Тому для фотонів легко

показати єдність хвилі і корпусули. Дійсно, з формул виходить $E = c^2 m = h\nu$, звідки з урахуванням $\nu = c/\lambda$ отримуємо:

$$c^2 m = h c/\lambda \quad (5.4)$$

або

$$\lambda = h / (mc) = h/p \quad (5.5)$$

де λ - довжина хвилі; p - кількість руху, або імпульс фотона.

У 1924 р. французький учений де Бройль висловив ідею, що хвилево-корпускулярний дуалізм властивий не тільки фотонам, але і всім мікрооб'єктам. Тому, по де Бройлю, їх рух пов'язаний з розповсюдженням хвилі, тобто рух мікрооб'єкту можна розглядати як хвильовий процес, при якому справедливе співвідношення аналогічне для фотона.

$$\lambda = h / (m_0 v) \quad (5.6)$$

Формула пов'язує найважливішу характеристику речової форми існування матерії (кількість руху $m_0 v$) з характеристикою матеріального поля (довжина хвилі λ) через постійну Планка.

5.13 Природна радіоактивність

Природна радіація була завжди: до появи людини, і навіть нашої планети. Радіоактивно все, що нас оточує: ґрунт, вода, рослини і тварини. Залежно від регіону планети рівень природної радіоактивності може коливатися від 5 до 20 мікрорентген на годину. За сформованою думкою, такий рівень радіації не небезпечний для людини і тварин, хоча ця точка зору неоднозначна, так як багато вчених стверджують, що радіація навіть у малих дозах призводить до раку і мутацій. Правда, у зв'язку з тим, що вплинути на природний рівень радіації ми практично не можемо, потрібно намагатися максимально відгородити себе від чинників, що призводять до значного перевищення допустимих значень.

Звідки ж береться природна радіоактивність?

Космічне випромінювання і сонячна радіація - це джерела колосальної потужності, які в одну мить можуть знищити і Землю, і все живе на ній. На щастя, від цього виду радіації у нас є надійний захисник - атмосфера. Втім, інтенсивна людська діяльність призводить до появи озонових дір та знищенню природної оболонки, тому в будь-якому випадку слід уникати дії прямих сонячних променів. Інтенсивність впливу космічного випромінювання залежить від висоти над рівнем моря і широти. Чим вище Ви над Землею, тим інтенсивніше космічне випромінювання, з кожною 1000 метрів сила впливу подвоюється, а на екваторі рівень випромінювання набагато сильніше, ніж на полюсах.

Спалахи на сонці - одне з джерел «природного» радіаційного фону.

Вчені відзначають, що саме з проявом космічної радіації пов'язані часті випадки безпліддя у стюардес, які основний робочий час проводять на висоті більше десяти тисяч метрів. Втім, звичайним громадянам, які не захоплюються від частими перельотами, хвилюватися про космічному випромінюванні не варто.

Рівень радіації в салоні літака на висоті 10 000 метрів перевищує природний в 10 разів.

Випромінювання земної кори. Крім космічного випромінювання радіоактивна і сама наша планета. В її поверхні міститься багато мінералів, що зберігають сліди радіоактивного минулого Землі: граніт, глинозем і т.п. Самі по собі вони становлять небезпеку лише поблизу родовищ, проте людська діяльність веде до того, що радіоактивні частинки потрапляють в наші будинки у вигляді будматеріалів, в атмосферу після спалювання вугілля, на ділянку у вигляді фосфорних добрив, а потім і до нас на стіл у вигляді продуктів харчування. Відомо, що в цегляному або панельному будинку рівень радіації може бути в кілька разів вище, ніж природний фон даної місцевості. Таким чином, хоч будівля і може значною мірою уберегти нас від космічного випромінювання, але природний фон легко перевищується від використання небезпечних матеріалів. Уберегтися від таких «сюрпризів» можна, тільки використовуючи дозиметри. На думку фахівців, це єдиний спосіб поміряти рівень радіації в побутових умовах і не набувати небезпечних з радіаційної точки зору матеріалів.

5.14 Штучна радіоактивність

На відміну від природних джерел радіації, штучна радіоактивність виникла і поширюється виключно силами людей. До основних техногенним радіоактивним джерел відносять ядерну зброю, промислові відходи, АЕС, медичне обладнання, предмети старовини, вивезені з «заборонених» зон після аварії Чорнобильської АЕС, деякі дорогоцінні камені.

Радіація може потрапляти в наш організм як завгодно, часто виною цьому стають предмети, що не викликають у нас ніяких підозр.

5.15 Токсична дія радіонуклідів

За ступенем біологічної дії радіонукліди розділені як потенційні джерела внутрішнього опромінення на 5 груп:

1) група А - радіонукліди особливо високої радіотоксичності. До даної групи належать ізотопи: Плюмбум - 210, Полоній - 210, Радій - 226, Торій -

230, Уран - 232 і ін. Середньорічна концентрація для них у воді встановлена в межах 10^{-8} - 10^{-10} *Ki/л*;

2) група Б - радіонукліди з високою радіотоксичністю, для яких середньорічна допустима концентрація дорівнює 10^{-7} - 10^{-9} *Ki/л*. Сюди відносяться ізотопи: Рутеній - 106, Йод - 131, Вісмут - 210, Торій - 234, Плутоній - 241 і ін. До цієї ж групи належить стронцій-90, для якого зазначена концентрація дорівнює $4 \cdot 10^{-10}$;

3) група В - радіонукліди з середньою радіотоксичністю. Для них встановлена концентрація в 10^{-7} - 10^{-8} *Ki/л*. У цю групу включені ізотопи: Натрій - 22, Ферум-59, Кальцій - 45, Аурум - 196, Сульфур - 35, Хлор - 36 і ін.;

4) група Г - радіонукліди з найменшою радіотоксичністю. Середня концентрація у воді становить 10^{-7} - 10^{-6} *Ki/л*. До групи входять наступні ізотопи: Берилій - 7, Карбон - 14, Фтор - 18, Купрум - 64 і ін.;

5) група Д - тритій і його хімічні сполуки. Допустима концентрація тритію у воді становить $3,2 \cdot 10^{-6}$ *Ki/л*.

Механізм дії на живий організм дуже складний і поки що не до кінця з'ясований. Хоча у різних видів він в основному однаковий, починаючи від вихідних актів поглинання і перенесення енергії випромінювання через первинні радіаційно-хімічні процеси і закінчуючи паталого-фізіологічними і паталого-морфологічними змінами в організмі.

Особливості біологічної дії радіації:

- ✓ у тварин відсутні спеціальні аналізатори для сприйняття випромінювання, тобто вони не відчують його дії;
- ✓ радіація в основному пов'язана з формою передачі енергії клітинам і менше залежить від її кількості.

В механізмі дії радіонуклідів на живі об'єкти можна умовно виділити дві основних стадії. Перша визначається як первинна (безпосереднє) дія випромінювання на біохімічні процеси, функції та структури органів і тканин. Друга стадія - опосередкована дія, що обумовлено нейрогенними і гуморальними зрушеннями, виникаючими в організмі під впливом радіації.

Для пояснення механізму дії радіонуклідів на біосубстрати запропоновано більше десяти гіпотез, багато з яких мають тільки історичне значення.

Під прямою дією розуміють такі зміни, які виникають в результаті поглинання енергії випромінювання, самими досліджуваними молекулами (мішенями).

Під непрямою дією розуміють зміни молекул в розчині, викликані продуктами радіаційного розкладання (радіолізу) води або розчинених

речовин, а не енергією випромінювання, поглиненої самими досліджуваними молекулами.

Ці вільні радикали містять неспарені електрони і тому відрізняються надзвичайно високою радіаційною здатністю. Час їх життя у воді не більше 10⁻⁵с. За цей період вони або рекомбінуються один з одним, або реагують з розчиненим субстратом. У присутності Оксигена утворюються і інші продукти радіолізу, які володіють окисними властивостями, гідропероксидний радикал HO₂[·], пероксид гідрогену H₂O₂ і атомарний Оксиген O₂.

Пряма дія випромінювання – це безпосередня взаємодія іонізуючого випромінювання з критичними молекулами, які перетворюються у вільні радикали:

Непрямим, або непрямим, називають радіаційно-хімічні зміни структур, зумовлені дією продуктів радіолізу води або розчинених речовин.

5.15 Радіоактивні препарати

Радіоактивні препарати призначені для радіоізотопної діагностики захворювань і променевої терапії пухлин. Вони виляють собою радіоактивні ізотопи або їх сполуки з різними неорганічними або органічними речовинами. З декількох сотень природних або штучних радіоактивних ізотопів для діагностичних цілей застосовуються ті, які при введенні в організм беруть участь в досліджуваних видах обміну речовин або досліджуваної діяльності органів і систем. Ці препарати мають короткий ефективний період напіврозпаду, що обумовлює незначне променеве навантаження на організм обстежуваного, і характеризуються видом і енергією випромінювання, які можуть бути зареєстровані методами радіометрії. Найбільш широко застосовуються різні сполуки ^{99m}Tc (діагностика пухлин головного мозку, вивчення центральної і периферичної гемодинаміки та ін.), ¹³¹I та його сполуки (дослідження йодного обміну, функції нирок, печінки та ін.), ¹¹¹In і ¹¹³In (дослідження печінки та ін.) , колоїдні розчини та макроагрегати ^{99m}Tc, ¹⁹⁸Au, ¹³¹I, ¹¹¹In та ін. (дослідження легких, печінки, головного мозку та ін.), газоподібні препарати - ¹³³Xe, ⁸⁵Kr, ¹⁵O і ін. (дослідження функції легенів, центральної та периферичної гемодинаміки та ін.).

Основний принцип вибору радіофармацевтичних препаратів, призначених для променевої терапії злоякісних пухлин, - можливість створення лікувальної дози іонізуючого випромінювання в осередку ураження при максимальному щадіння навколишніх тканин. Це досягається шляхом застосування в різних агрегатних станах (істинні і колоїдні розчини,

суспензії, гранули, стрижні, голки, намиста, дріт, аплікаційні пов'язки та ін.) та використанням ізотопів, що володіють оптимальними радіофізичними характеристиками (вид і енергія випромінювання). У клінічній практиці застосовують розчини Na^{131}I для лікування йодпоглинаючих метастазів злоякісних пухлин щитовидної залози, колоїди та суспензії ^{90}Y , ^{198}Au , ^{32}P та ін. Для внутрішньотканинної і внутрішньопорожнинної променевої терапії пухлин; гранули, стрижні, намиста, голки (містять ^{90}Y , ^{60}Co , ^{192}Ir та ін.) при лікуванні пухлин жіночих статевих органів, раку слизової оболонки рота і легкого, пухлин головного мозку та ін.

Тема 6. Періодичний закон Д. І. Менделєєва

6.1 Перші спроби систематики хімічних елементів

Відкриття великої кількості елементів, їх всебічне вивчення поставило на порядок денний проблему класифікації різних типів атомів. Так, вперше хімічні елементи спробував класифікувати А. Л. Лавуаз'є. Він поділив всі елементи на метали та неметали. Цю класифікацію підтримував і Я. Берцеліус, користуючись своїм правилом електро-хімічного дуалізму. Перша класифікація елементів, що бере початок з кінця XVIII ст., при всій обмеженості не позбавлена логічної основи. Ще й тепер ми користуємось певними ґрунтовними ознаками, які властиві металам, для детального опису властивостей того або іншого елемента.

В той же час вся багатогранність хімічних перетворень не може бути зведена до двох типів ознак – металічності і неметалічності. Саме тому вже в перші десятиріччя XIX ст. робляться спроби досконалої класифікації елементів.

У XIX ст. з відкриттям подібності у властивостях багатьох елементів дослідники починають шукати певний взаємозв'язок між хімічними елементами. Цікавою в цьому відношенні була спроба Йєнського професора хімії, друга Гете, І. В. Деберейнера, який звернув увагу на існування ряду потрійних аналогій серед хімічних елементів. Він проаналізував перехід від часткових ознак подібності до особливих, але не зумів розкрити загального взаємозв'язку між елементами. В опублікованій у 1829 р. роботі І. В. Деберейнер сформулював правило тріад, згідно з яким наводиться кілька рядів подібних елементів (табл. 6.1).

Таблиця 6.1

Тріади елементів за І. В. Деберейнером

Li	Ca	P	S	Cl
Na	Sr	As	Se	Br
K	B	Sb	Te	I

Між трьома спорідненими елементами в кожному з п'яти рядів існує залежність; атомна маса середнього елемента є середнім арифметичним атомних мас легшого та важчого елементів. Наприклад: елемент літій має атомну масу 6,94, а калій – 39,10. Обчислення атомної маси натрію слід проводити так:

$$\frac{6,94 + 39,10}{2} = 23,02$$

Але Деберейнер не зміг згрупувати всі елементи у тріади. Як видно з табл. 6.1, він уяснив подібності лише в таких потрійних групах: літій, натрій, калій; кальцій, стронцій, барій; фосфор, арсен, стній; сірка, селен, теллур.

Відкрите ним часткове правило нічого не говорило про можливість наукового передбачення, а отже, й не змогло відповісти на ті питання, що висувала хімія середини ХІХ ст.

Ідея Деберейнера одержала розвиток у дослідженнях Д. Л. Кука і М. Петтенкофера. Останній у 1850 р. звернув увагу на те, що хімічні еквіваленти подібних між собою елементів відрізняються частіше всього на числа, кратні 8. Таблиця Петтенкофера включала вже 18 елементів.

Класифікаційний принцип Деберейнера – Петтенкофера був підтриманий працями Ж. Б. Дюма, який поділив всі відомі елементи на шість груп, що включали схожі елементи: водень; фтор, хлор, бром; кисень, сірка, селен; азот, фосфор, арсен; вуглець, силіцій; бор. Дюма відмічав, що атомна маса і хімічні властивості середніх елементів у таких групах є ніби середнім арифметичним властивостей і атомних мас крайніх елементів.

Подібні спроби класифікації були також зроблені й іншими вченими. У 1857 р. Е. Ленсен створив класифікацію елементів, в якій об'єднав двадцять тріад одноразово. Окремі тріади у Ленсена представлені поодинокими елементами, іноді двома.

Другу групу класифікації елементів складають спроби об'єднати подібні елементи у групи за валентністю або ж за іншими ознаками. У 1857 р. Ф. В. Гінрікс, наприклад, розробив радіальноколову таблицю, в якій наводилось 11 радіусів. На кожному такому радіусі розташовувались подібні між собою елементи (галогени; азот, фосфор, арсен, стній і бісмут; кисень, сірка, селен і теллур; лужні метали тощо). Ф. В. Гінрікс спробував також розподілити кілька рядів елементів з різних груп на дугах, що пересікали відповідні радіуси.

Цікаву класифікацію, що давала вказівку на споріднення елементів за їх походженням, створив французький геолог Б. де Шанкуртуа (1863 р.). Він розташував всі елементи в порядку зростання їх атомної маси по висхідній спіралі, нанесеній на поверхню циліндра (під кутом 45° до основи), що поділена шістнадцятьма вертикальними лініями. Кожний наступний елемент займав місце в точці перетину спіралі з вертикальною лінією. Ним було розподілено у просторовий ряд до 50 елементів. Завдяки цьому в багатьох випадках подібні елементи розміщувались вздовж по вертикалі. Б. де Шанкуртуа вперше розглядав водень як аналог галогенів.

У 1864 р. англійський хімік Дж. Ньюлендс помітив, що при послідовному розташуванні елементів у ряд відповідно до зростання їх

атомних мас (еквівалентів) кожний восьмий елемент повторює властивості першого. Він виділив вісім груп подібних елементів. Але й у цьому випадку елементи розташовувались не закономірно, а випадково, підганялись під емпіричне правило. При такому розподілі часто дуже схожі елементи не попадали в один ряд і, навпаки, відмінні за властивостями елементи знаходились один від одного через сім на восьмому місці. Отже, і правило октав Ньюлендса не могло поширитись на всі елементи, оскільки в його основі лежала механістична ідея найпростішого і різкого розподілу елементів за групами. Заслугою Ньюлендса є те, що він перший оперує поняттям «порядковий номер».

Можна було б вказати й на спробу класифікації елементів, зроблену англійським ученим В. Одлінгом (1857 р.), який спочатку вважав за доцільне розбити всі відомі елементи на 13 груп (головним чином за тріадами), а пізніше (1864 р.) намагався побудувати систематику хімічних елементів за зміною атомної маси. Число горизонтальних рядів схожих елементів у другій спробі класифікації він збільшив до 15. Число ж вертикальних стовпчиків було знижено до п'яти. Одлінг вважав, що існує якась невідома закономірність зміни атомних мас елементів у горизонтальних та вертикальних рядах.

У 1864 р. німецький хімік Л. Мейер опублікував схему, в якій елементи були розбиті на шість груп за ознакою однакової валентності. Він помітив, що у схожих елементів з однаковою валентністю атомна маса має однакову різницю. Але класифікаційний принцип, в основу якого покладена валентність, не міг привести до відкриття взаємозв'язку між всіма елементами, оскільки він не допускав змінного характеру валентності. У таблиці Мейера часто була відсутня аналогія у вертикальних стовпчиках елементів. Вона відображала в основному ті аналогії, на які вже вказував В. Одлінг (1857 р.), і значно поступались перед принципами, якими керувались Шанкуртуа і Ньюлендс.

У 1870 р. Л. Мейер вдруге запропонував таблицю, де всі елементи розподілено вже на 9 колонок; у пояснювальному тексті він навіть говорить про хімічну періодичність. Але ця робота була виконана на рік пізніше повідомлення Менделєєва про періодичну систему і носила на собі вплив останнього. Л. Мейер, слідом за Ж. Дюма і Д. І. Менделєєвим, дав графічне зображення залежності атомних об'ємів елементів від величини атомної маси, яке досить наочно ілюструвало існування періодичності властивостей елементів.

У 50–60-х роках минулого століття багато хіміків звертаються до проблеми систематики елементів; робляться спроби знайти загальну

залежність між елементами. Проте всі згадані вчені не зуміли повністю розкрити таку залежність, бо їм не вдалось знайти об'єктивний закон, що лежить в основі взаємозв'язку між хімічними елементами.

6.2 Д. І. Менделєєв і відкриття періодичного закону

Попередники Д. І. Менделєєва в галузі класифікації елементів не змогли відкрити періодичного закону з двох причин: по-перше, всі вони зосереджували увагу на правилах класифікації, а не на законі, що повинен визначати природу цієї класифікації, і, по-друге, їх метод дослідження був метафізичним. Формальна логіка, застосована як основний метод пізнання, призводила до поділу елементів на відірвані одна від однієї групи, не давала можливості вченим побачити за подібністю відмінності, зблизити протилежні за своїми властивостями елементи.

Попередні спроби класифікації вдало охарактеризував Д. І. Менделєєв. Він вказував на однокітність принципів аналізу взаємовідношень між елементами і штучність попередніх систем, бо їм не вистачало твердої об'єктивної основи. В той же час Д. І. Менделєєв не раз підкреслював, що всі попередні класифікації мали велике значення, бо в них по зернах нагромаджувались необхідні хімічні знання про кількісні та якісні зміни властивостей елементів, про подібність елементів певних груп, які стали передумовою відкриття періодичного закону.

Д. І. Менделєєв відкрив періодичний закон у 1869 р. Це не було повторенням спроб класифікації хімічних елементів, які робились до нього. На відміну від попередників Менделєєв не був «сліпим рабом» атомної маси та розглядав кожний елемент не ізольовано від інших, а в їх органічному взаємозв'язку. Це дозволило побачити закономірний характер зміни властивостей як схожих, так і протилежних за своєю хімічною природою елементів в їх загальному ряду.

Розташовуючи всі відомі йому елементи в порядку зростання атомної маси, Д. І. Менделєєв установив, що подібні в хімічному відношенні елементи чергуються в періодичній системі через правильні інтервали, а часто стоять поряд. Він побачив також, що для елементів дуже важливим є місце, яке вони займають у природному ряду. Хоч у своїх працях він прямо не говорив про порядковий номер як фундаментальну характеристику хімічного елемента, але це відчувається в кожній його статті, де йдеться про періодичний закон.

Всі ці особливості слід враховувати при формуванні змісту періодичного закону Д. І. Менделєєва. Періодичний закон не можна звести до якоїсь дуже короткої формули. Тому суть його треба виражати такими положеннями:

1. Всі види речовинної матерії складаються з хімічних елементів – різних типів атомів.

2. Хімічні елементи перебувають у тісному взаємозв'язку і взаємозалежності так, що можуть бути розташовані у природний ряд, в якому кожний з них матиме тільки йому властивий порядковий номер.

3. Знаючи місце елемента у природному ряду, можна досить точно описати його властивості, здійснити виправлення атомної маси, валентності, зробити передбачення щодо синтезу нових сполук того або іншого елемента.

4. Властивості хімічних елементів зі збільшенням порядкового номера змінюються періодично, так що через певне, але не завжди одне й те ж число номерів повторюються валентності елементів, форми хімічних сполук та деякі інші властивості.

5. Подібні елементи, крім періодичної віддаленості, можуть розташовуватись і поряд. Знаючи послідовність розподілу елементів, а також характер подібності між ними, можна робити передбачення нових елементів з попереднім описом їх властивостей, робити прогноз щодо місць знаходження їх у земній корі, оскільки подібні елементи майже завжди містяться в одних рудах.

6. Періодичний закон має графічний вираз у вигляді періодичної системи елементів.

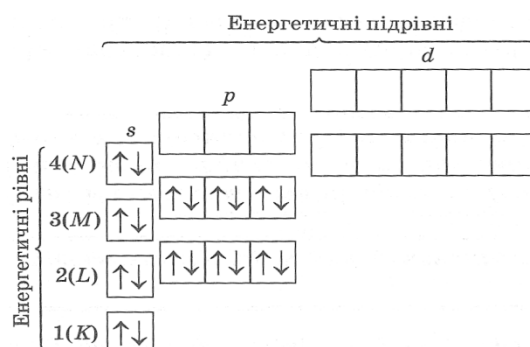
Наведені висновки не є дослівним повторенням формули Д. І. Менделєєва, але достовірно передають найважливіші сторони Періодичного закону, які висвітлено у різних працях Д. І. Менделєєва.

Правила, що входять до загальної формули закону Менделєєва, прості, але важливі; їх завжди треба мати на увазі, коли йдеться про вираз змісту Періодичного закону. Особливо важливими є перші два правила, які вказують на існування тісного взаємозв'язку і взаємозалежності між хімічними елементами. Бо й справді, хіба можна хоч більш-менш приблизно характеризувати той або інший елемент відірвано від інших, без врахування того, як він веде себе з іншими елементами. Важливим є й правило, що вказує на можливість робити різні передбачення у зв'язку з місцем того або іншого елемента у природному ряду.

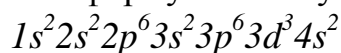
Що стосується періодичної зміни властивостей елементів, то про це вже знали попередники Д. І. Менделєєва і насамперед Ньюлендс. Але до Менделєєва не враховували різної періодичності і не допускали подібності між елементами, що стоять поруч. Д. І. Менделєєв це знав і часто підкреслював.

6.3 Електронна будова атомів і періодична система елементів Д. І. Менделєєва

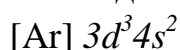
Якщо відомий заряд ядра і послідовність заселення електронами атомних орбіталей (АО), можна графічно зобразити електронну структуру будь-якого елемента. Наприклад, для Ванадію графічна електронна структура буде такою:



Електронну структуру атома можна подавати у вигляді електронної формули. Для Ванадію електронна формула записується так:



Оскільки електронна оболонка атома Ванадію ($Z_V = 23$) зберігає розміщення електронів, притаманне шляхетному газу Аргону ($Z_{Ar} = 18$), який передує Ванадію – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, то електронну формулу можна записувати у скороченому вигляді, для чого початкові електрони замінюють символом відповідного шляхетного газу. Для Ванадію матимемо:



Тепер розглянемо, яке саме місце посідатиме хімічний елемент у періодичній системі елементів залежно від того, якою електронною структурою характеризуються його атоми.

У 1869 р. видатний російський хімік Дмитро Іванович Менделєєв відкрив один з основних законів природи – *періодичний закон*, який у сучасному формулюванні звучить так:

Властивості хімічних елементів, так само, як і їхніх сполук, перебувають у періодичній залежності від зарядів ядер їхніх атомів.

Періодичний закон – це основа сучасної хімії. Графічним виразом періодичного закону є періодична система елементів Менделєєва. Хімічні елементи в періодичній системі розміщуються суворо за порядком зростання зарядів ядер їхніх атомів. Оскільки заряд ядра визначає кількість електронів, то атоми кожного наступного елемента мають на один електрон більше, ніж атоми попереднього елемента. Сучасна періодична система містить 118 хімічних елементів, але не всі з відомих на сьогодні 118 елементів мають затверджені ІЮПАК постійні назви. Найважчим з офіційно визнаних елементів, що має офіційну постійну назву, є 116-й, який отримав у травні

2012 року ім'я ліверморій разом зі 114-м елементом Флерова. Назви надважких елементів з номерами 113, 115, 117, 118, які були отримані в 2002-2010 роках в Росії і США, офіційно поки не затверджені, тому мають тимчасові систематичні назви. Кожний з хімічних елементів посідає в періодичній системі Менделєєва своє точно визначене місце – клітину в таблиці. У кожній клітині подано основну інформацію про елемент – назва елемента і (або) символ елемента, протонне число й усереднена відносна атомна маса елемента, а також може міститися інформація про електронну структуру валентного рівня. Найголовніші структурні одиниці періодичної системи елементів – *періоди* і *групи*.

Період – це горизонтальний ряд елементів, у якому вони розміщені за зростанням протонного числа і який розпочинається з лужного металу (або Гідрогену) та закінчується шляхетним (або інертним) газом.

Група – це вертикальний ряд подібних елементів, що належать до різних періодів.

Перші три періоди – «малі» – містять, відповідно, 2, 8 і 8 елементів, які Менделєєв назвав «типовими», бо вони формують головні підгрупи, і їхні властивості є типовими для елементів, які розміщуються під ними. Решта періодів (з 4 по 7), які містять 18, 18, 32 і 27 (сьомий період, який на сьогодні обмежується 116-м елементом, завершиться тоді, коли будуть визнані ядра 113, 115, 117 та 118-го елемента), називаються «великими». Великі періоди можна записувати у 2 ряди (парний і непарний), або в один довгий ряд. Отже, можливі два основні варіанти періодичної системи елементів – короткоперіодний (запропонований самим Менделєєвим) і довгоперіодний (сучасний). Короткоперіодний варіант складається з 11-ти рядів, причому кожний непарний ряд (за винятком 1-го) складається з 8-ми елементів (11-й ряд незавершений). Перші два елементи парних рядів великих періодів і всі елементи (за винятком перших двох) непарних рядів цих самих періодів утворюють головні підгрупи. У періодичній системі 8 елементів кожного періоду утворюють вісім головних підгруп, а решта 10 елементів кожного великого періоду – 8 побічних підгруп, причому 9-й і 10-й елементи об'єднують з 8-м, через що восьма побічна підгрупа формується з триад елементів. Головні і побічні підгрупи короткоперіодної форми системи елементів відповідають групам А і Б довгоперіодної форми. Спробуймо це з'ясувати. Атом Гідротену містить один електрон, який розміщується на 1-му рівні. Рівень К, який містить лише одну орбіталь, насичується двома електронами – $1s^2$, які є присутніми в атомі Гелію. Ці два елементи Н і He утворюють перший період. У разі збільшення заряду ядра на одиницю 3-й електрон потрапляє на 2-й рівень і, починаючи з третього елемента – Літію, –

формується 2-й період. Для Літію і Берилію електронна формула записується як: (He) $1s^2 2s^1$ чи 2 . Подальше зростання заряду ядра зумовлює заповнення 2 р-підрівня 2-го рівня, який вміщує 6 електронів. Насичення вісьмома електронами (електронний октет) 2-го рівня відповідає появі останнього в періоді елемента – пасивного, з погляду хімії, інертного газу Неону (Ne). Одинадцятий електрон посідає місце на 3-му рівні і, починаючи від одинадцятого елемента – Натрію, вже формується 3-й період. Електронна формула натрію (Na) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ і магнію – (Mg) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, а решта шість елементів, починаючи від Алюмінію і завершуючи Аргоном, мають електронну формулу від $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ до $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ відповідно. Третій період складається з восьми елементів, і тому наступний (19-й) електрон потрапляє на 4-й рівень. Рівень енергії, який відповідає р-орбіталі зовнішнього рівня, нижчий за рівень енергії, який відповідає орбіталям попереднього рівня. В атомів перших двох елементів 4-го періоду (К і Са) зовнішні електрони посідають s-орбіталь 4-го рівня: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ та $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$.

Елементи, в атомах яких електрони з найвищою енергією займають s та р-орбіталі, називаються s або р-елементами. Із цих елементів формуються головні підгрупи (або групи А довгоперіодного варіанта) системи елементів. Наступні 10 елементів 4-го періоду з'являються тоді, коли десять електронів по черзі заселять п'ять орбіталей попереднього 3-го рівня (від Скандію (Sc) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$ до Цинку (Zn) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$).

Елементи, в атомах яких електрони заселяють зовнішні d-орбіталі, називаються d-елементами. Із цих елементів формуються побічні підгрупи (або групи Б довгоперіодного варіанта) системи елементів. Після Цинку в атомів елементів 4-го періоду продовжується заселення шістьма електронами р-орбіталей 4-го рівня, починаючи від Галію ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^1$) і завершуючи Криптоном: ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$). Отже, 4-й період складається з 18-ти елементів. Максимальна кількість електронів на р-орбіталах пояснює, чому у кожному періоді (окрім 1-го) міститься по 8 елементів у головних підгрупах, а у великих періодах – ще й по 10 елементів у побічних підгрупах. З тієї ж причини, що й у Калію, у Рубідію (Rb) – першого елемента 5-го періоду – останній електрон розміщується на 5-му рівні ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1$). Далі відбувається насичення s-орбіталі в атома Стронцію ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2$), після чого заповнюються електронні оболонки наступних десяти d-елементів: від Ітрію до Кадмію. Починаючи з Індію ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^1$), електрони заселяють р-орбіталі 5-го рівня. П'ятий період завершується шостим після Індію

елементом – шляхетним газом Ксеноном ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$). Таким чином, 5-й рівень вміщує 18 елементів. Шостий період вміщує в собі 32 елементи завдяки можливості заселення чотирнадцятьма електронами семи орбіталей 4-го рівня відразу після насичення двома електронами орбіталі 6-го рівня. При цьому утворюються електронні оболонки атомів перших двох елементів 6-го періоду: Цезію ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^1$) і Барію ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2$). Оскільки рівні енергій орбіталей 5-го рівня і орбіталей 4-го рівня дуже близькі, в атомів елемента, що стоїть відразу за Барієм, – Лантану – останній у відліку електрон розміщується на d-орбіталі 5-го рівня ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 5d^1$), але в наступних після Лантану чотирнадцяти елементах (окрім 7-го – Гадолінію і 14-го – Лютецію), цей 57-й електрон, як і наступні за ним, посідають f-орбіталі 4-го рівня. Приблизно така ж картина спостерігається у елементах 7-го періоду, які йдуть відразу після Актинію ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^2 6d^1$). Отже, електрони семи орбіталей 4-го і 5-го рівнів відповідають 14-ти елементам 6-го і 7-го періодів.

Елементи, в атомах яких електрони заселяють f-орбіталі останніми, формують або родину лантановидів (6-й період) або родину актиновидів (7-й період).

Назва «лантановид» (або «актиновид») означає «схожий з Лантаном (або з Актинієм)» і підкреслює схожість цих елементів з Лантаном (або Актинієм). І справді, відмінності у структурі електронних оболонок їхніх атомів (лантановидів або актиновидів) виявляються лише на третьому від периферії рівні, тоді як хімічні властивості елемента зумовлюються електронами, що перебувають лише на зовнішньому і передзовнішньому рівнях його атомів. Тому у короткоперіодному варіанті системи елементів родина елементів розміщується у тій самій побічній (третьій) підгрупі, як і Лантан (або Актиній). При цьому 6-й період формують атоми елементів, починаючи від Гафнію і завершуючи Меркурієм – (Xe) $6s^2 4f^{14} 5d^{2+10}$. Далі здійснюється забудова p-орбіталей 6-го рівня у шести наступних p-елементів, і 6-й період завершується шляхетним газом Радоном – (Xe) $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$.

6.4 Значення Періодичного закону і Періодичної системи хімічних елементів Д. І. Менделєєва

Відкриття Періодичної системи та Періодичного закону хімічних елементів здійснило значний вплив на розвиток всіх хімічних наук, тому що з'явилась природна класифікація хімічних елементів, яка показує їх тісний зв'язок один з одним.

Найбільше значення Періодичної системи полягає в можливості передбачення на її основі існування нових елементів. На основі Періодичної системи передбачено існування елементів з порядковими номерами від 1 до 117, між якими вже не може бути жодного елемента, що доведено сучасними дослідженнями і ще раз підтвердило правильність поглядів Д. І. Менделєєва. У наш час на основі Періодичної системи прогнозують властивості елементів 7 періоду.

Д. І. Менделєєв використав Періодичну систему для виправлення атомних мас 20 елементів, щоб вони змогли зайняти відповідні місця у ній. Так, елементу Цезію раніше приписували атомну масу 133, а Менделєєв визначив, що за властивостями Цезій має розташовуватись в ІА підгрупі, під Рубідієм і мати атомну масу 130. Сучасними методами встановлено, що атомна маса Цезію становить 132,9054.

На основі Періодичної системи спрогнозовані і згодом синтезовані трансуранові (ті, що знаходяться після Урану) елементи з порядковими номерами більшими за 92.

З появою Періодичного закону і Періодичної системи прискорився розвиток вчення про будову атома. Це вчення встановило фізичний зміст Періодичної системи і пояснило розміщення атомів хімічних елементів у ній з точки зору будови атома.

Також, на базі закону Менделєєва та Періодичної системи елементів стало можливим правильніше формулювання загальнохімічних понять. Так, з точки зору цього закону хімічним елементом називається тип атомів, якому відповідає певний порядковий номер. Звідси стало зрозумілим, що ізотони це тільки різновидності елементів, а не самостійні елементи. Періодичний закон показує, що максимальна валентність елементів майже завжди збігається з номером групи.

Періодичний закон і Періодична система хімічних елементів покладені в основу вивчення хімічних дисциплін в усіх навчальних закладах України і світу.

За положенням елемента у Періодичній системі можна визначити будову атома будь-якого елемента і передбачити властивості простої речовини та хімічних сполук.

Періодичний закон – один з фундаментальних законів природи і має велике значення для розуміння науковцями матеріального світу. І нарешті, періодичний закон і періодична система мають велике значення у геології. Оскільки, згідно з Менделєєвим, подібні елементи знаходяться у природі поруч, то малопоширені, рідкісні або розсіяні елементи треба шукати в рудах відповідних їх аналогів.

6.5 Періодичність властивостей хімічних елементів

Всі властивості елементів, що визначаються електронною оболонкою атома, закономірно змінюються за періодами і групами періодичної системи. Нагадаємо, що в ряду елементів-аналогів електронні структури подібні, але не тотожні. Тому при переході від одного елемента до іншого в групах і підгрупах спостерігається не просте повторення властивостей, а їх більш-менш чітко виражена закономірна зміна.

Хімічна природа елемента обумовлюється здатністю його атома втрачати і набувати електрони. Ця здатність може бути кількісно оцінена енергією іонізації атома і його спорідненістю до електрона.

Енергією іонізації атома E_1 називається кількість енергії, необхідної для відриву електрона від не збудженого атома. Енергія іонізації атома виражається в кілоджоулях на моль (кДж/моль); допускається позасистемна одиниця електрон-вольт на моль (еВ/моль).

Для багатоелектронних атомів енергії іонізації $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$ відповідають відриву першого, другого і т. д. електронів. При цьому завжди $E_1 < E_2 < E_3$, так як збільшення числа відірваних електронів призводить до зростання позитивного заряду йону, який утворюється.

Енергії іонізації атомів деяких елементів наведені в табл. 6.2. З таблиці випливає, що енергія іонізації атома залежить від його електронної конфігурації. Зокрема, завершенні електронні шари виявляють підвищену стійкість. Найменшими значеннями енергії іонізації E_1 володіють s-елементи першої групи (Li, Na, K). Значення ж енергій іонізації E_2 у них різко зростає, що відповідає віддаленню електрону із завершеного шару (ns^2np^6 та $2s^2$ у Li).

Таблиця 6.2

Енергія іонізації E_1 (мДж/моль) атомів та одноатомних катіонів деяких елементів

Z	Елемент	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5	E_6
1	H	1,31					
2	He	2,37	5,25				
3	Li	0,52	7,298	11,81			
4	Be	0,899	1,76	14,85	21,01		
5	B	0,80	2,43	3,66	25,03	32,83	
6	C	1,09	2,35	4,62	6,22	37,83	47,28
7	N	1,40	2,86	4,58	7,47	9,44	53,27
8	O	1,31	3,39	5,30	7,47	10,99	13,33
9	F	1,68	3,37	6,05	8,41	11,02	15,16
10	Ne	2,08	3,95	6,12	9,37	12,18	15,24

11	Na	0,49	4,56	6,91	9,54	13,35	16,61
12	Mg	0,74	1,45	7,73	10,54	13,63	17,99
13	Al	0,58	1,81	2,74	11,58	14,83	18,38
14	Si	0,79	1,58	3,23	4,36	16,09	19,78
15	P	1,01	1,90	2,91	4,96	6,27	21,27
16	S	0,9996	2,51	3,36	4,56	7,01	8,49
17	Cl	1,25	2,297	3,82	5,16	6,54	9,36
18	Ar	1,52	2,67	3,93	5,77	7,24	8,78
19	K	0,42	3,05	4,41	5,88	7,98	9,65
20	Ca	0,59	1,14	4,91	6,47	8,14	10,5
21	Sc	0,63	1,23	2,39	7,09	8,84	10,72
22	Ti	0,66	1,31	2,65	4,17	9,57	11,52
23	V	0,65	1,41	2,83	4,51	6,299	12,36
24	Cr	0,65	1,496	2,987	4,74	6,69	8,74
25	Mn	0,72	1,51	2,25	4,94	6,99	9,2
26	Fe	0,759	1,56	2,96	5,29	7,24	9,6
27	Co	0,768	1,65	3,23	4,95	7,67	9,84
28	Ni	0,74	1,7.5	3,39	5,30	7,28	10,4
29	Cu	0,75	1,96	3,55	5,33	7,71	9,94
30	Zn	0,91	1,73	3,83	5,73	7,91	10,4
31	Ga	0,58	1,98	2,96	6,2	8,64	-

Аналогічно для s – елементів II групи (Be, Mg, Ca) видалення електрона з завершеного шару (ns^2np^6 та $2s^2$ у Be) відповідає різькому підвищенню енергії іонізації E_3 .

Крива залежності енергії відрива першого електрону від атомного номеру елемента (рис. 6.1) має явно виражений періодичний характер. Найменшою енергією іонізації володіють s-елементи I групи, найбільшою – s- і p-елементи VIII групи. Зростання енергії іонізації при переході від s-елементів I групи до p-елементів VIII групи обумовлюється зростанням заряду ядра.

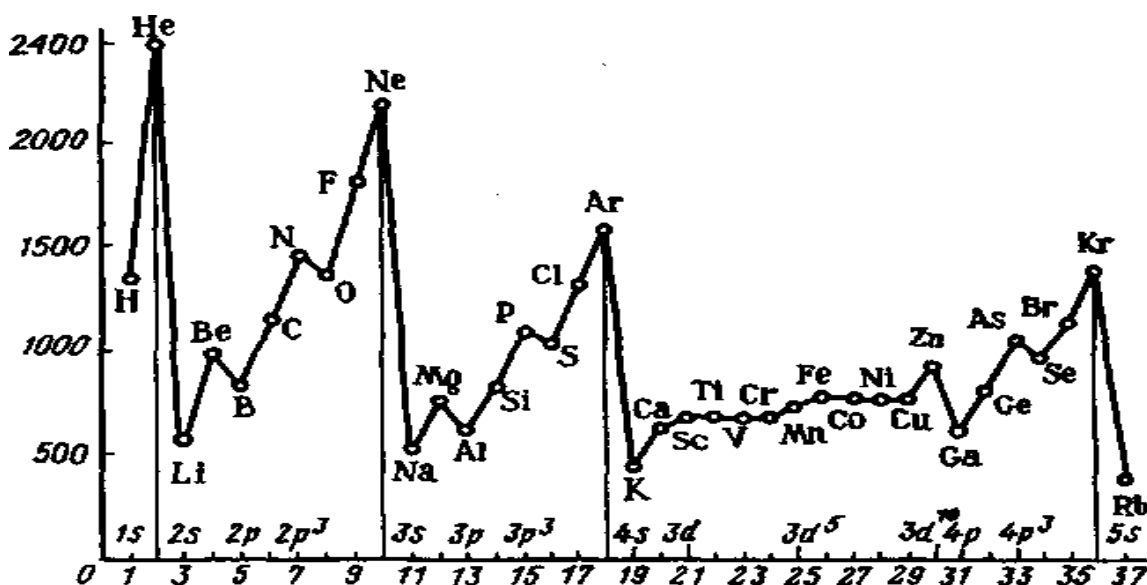


Рис 6.1. Залежність енергії іонізації атомів від атомного номера елемента

Як видно на рис. 6.1, при переході від s-елементів I групи до p-елементів VIII групи енергія іонізації змінюється немонотонно, з проявом внутрішньої періодичності. Порівняно велике значення енергії іонізації мають елементи II групи (Be, Mg, Ca) та V групи (N, P, As). У той же час порівняно менше значення енергії іонізації мають елементи III (B, Al, Ga) і VI (O, S, Se) груп.

6.6 Спорідненість атома до електрону. Електронегативність атома

Спорідненістю атома до електрона E_e називається енергетичний ефект приєднання електрона до нейтрального атома елемента (E) з перетворенням його в негативний йон (E^-).

Спорідненість атома до електрону виражають в кДж/моль; допускається позасистемна одиниця еВ/моль. Спорідненість до електрону чисельно дорівнює, але протилежна по знаку енергії іонізації негативно зарядженого йону E^- . Зрозуміло, що спорідненість до електрона залежить від електронної конфігурації атома.

Так, найбільшою спорідненістю до електрону володіють p-елементи VII групи (табл. 6.3). Спорідненість до електрону не проявляють атоми з конфігурацією s^2 (Be, Mg, Ca) та s^2p^6 (Ne, Ar, Kr) або наполовину заповнені p-підрівнем (N, P, As):

Таблиця 6.3

Спорідненість атома до електрону

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
	s^1	s^2	s^2p^1	s^2p^2	s^2p^3	s^2p^4	s^2p^5	s^2p^6
E_e , кДж/моль	59,8	0	-27	-122,3	7	-141,0	-327,9	0

Це є додатковим доказом підвищення стійкості вказаних електронних конфігурацій.

Таблиця 6.4

Спорідненість атомів та одноатомних аніонів до електрону (E_e)

Z	Атом, аніон	E_e кДж/моль	Z	Атом, аніон	E_e кДж/моль
1	H	-72,8	16	S	-200,4
2	He	0		S ⁻	+590
3	Li	-59,8	17	Cl	-348,8
4	Be	0	18	Ar	0
5	B	-27	19	K	-48,4
6	C	-122,3	20	Ca	0
7	N	+7	21	Sc	0
	N ⁻	+800	22	Ti	-20
	N ²⁻	+ 1290	23	V	-50
8	O	-141,0	24	Cr	-64
9	O ⁻	+780	25	Mn	0
9	F	-327,9	26	Fe	-24
10	Ne	0	27	Co	-70
11	Na	-52,7	28	Ni	-111
12	Mg	0	29	Cu	-118,3
13	Al	-44	30	Zn	0
14	Si	-133,6	31	Ga	-29
15	P	-71,7			

Виділенням енергії супроводжується приєднання одного електрона до атомів кисню, сірки, вуглецю та деяким іншим. Отже, для цих елементів сили тяжіння до ядра додаткового електрона виявляються більшими, ніж сили відштовхування між додатковим електроном і електронною оболонкою атома.

Приєднання подальших електронів, тобто двох, трьох електронів і більше до атома, згідно квантово-механічним розрахунками, процес ендотермічний. Тому одноатомні (прості) багатозарядні аніони (O²⁻, S²⁻, N³⁻) у вільному стані не існують.

Електронегативність. Поняття електронегативності (ЕН) є умовним. Воно дозволяє оцінити здатність атома даного елемента відтягувати на себе електронну густину в порівнянні з атомами інших елементів в сполучі. Очевидно, що ця здатність залежить від енергії іонізації атома і його спорідненості до електрону. Відповідно до одного з визначень (Маллікен) електронегативність атома χ може бути виражена як напівсума його енергії

іонізації та спорідненості до електрону: $\chi = \frac{1}{2}(E_I + E_c)$. Є близько 20 шкал електронегативності, в основу розрахунку значень яких покладено різні властивості речовин. Значення електронегативностей різних шкал відрізняються, але відносне розташування елементів в ряду електронегативності приблизно однакове.

У шкалі електронегативності, за Полінгом (рис. 6.2), електронегативність флуору прийнята рівною 4,0. Як видно на рис. 6.2 в періодах спостерігається загальна тенденція зростання електронегативності елементів, а в підгрупах – її падіння. Найменшими значеннями електронегативності характеризуються s-елементи I групи, а найбільшими – p-елементи VII групи.

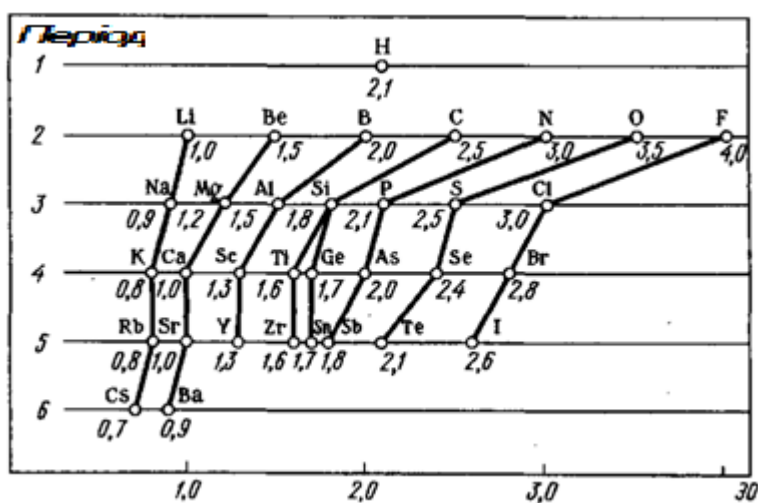


Рис 6.2. Шкала електронегативностей за Полінгом

Суворо кажучи, елементу неможливо приписати постійну електронегативність. Вона залежить від багатьох факторів, наприклад від валентного стану елемента та типу сполуки, в яку він входить і ін. Проте це поняття корисне для якісного пояснення властивостей хімічного зв'язку та сполук.

6.7 Атомні та йонні радіуси

Внаслідок хвильового характеру руху електрона атом не має чітко виражених певних кордонів. Тому визначити абсолютні розміри атому неможливо. За радіус вільного атома можна прийняти теоретично розраховане положення головного максимуму густини зовнішніх електронних хмар (рис. 6.3). Це так називається *орбітальний радіус*.

Як видно на рис. 6.3, в ряду елементів даного періоду (Li – Ne) орбітальні радіуси атомів зі збільшенням заряду ядра в цілому зменшуються. Тому зміни атомних та йонних радіусів в Періодичній системі носять періодичний характер.

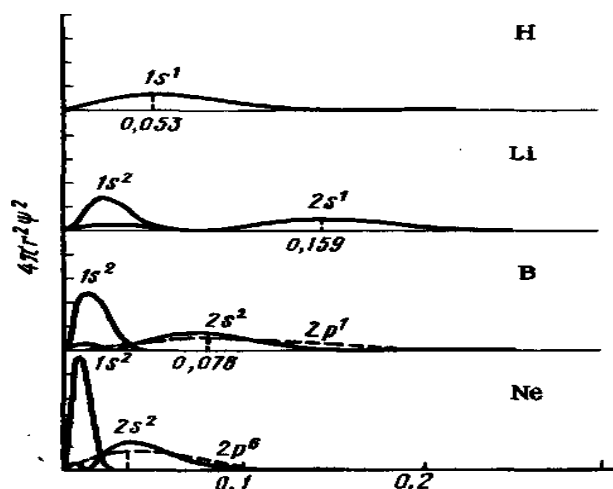


Рис. 6.3. Схема розподілу радикальної електронної густини в атомах та орбітальні радіуси атомів H, Li, Be і Ne.

В періодах атомні і йонні радіуси в мірі збільшення заряду ядра в цілому зменшуються. Найбільше зменшення радіусів спостерігається в елементів малих періодів, так як у них відбувається заповнення зовнішнього електронного шару. В великих періодах в межах сімейств *d*- та *f*-елементів спостерігається більш плавне зменшення радіусів. Це зменшення називається відповідно *d*- та *f*-стисненням. В підгрупах елементів радіуси атомів та однотипних йонів загалом збільшуються.

На практиці ж приходиться мати справу з радіусами атомів, зв'язаних один з одним тим чи іншим типом хімічного зв'язку. Такі радіуси слід розглядати як деякі ефективні (ті що проявляють себе в дії) величини. Ефективні радіуси визначають при вивченні будови молекул і кристалів.

Тема 7. Природа хімічного зв'язку і будова хімічних сполук

7.1 Хімічний зв'язок і валентність

Поняття про хімічний зв'язок є одним з основоположних в сучасній хімічній науці. Фізико-хімічна природа речовини цілком визначається його хімічною або кристалохімічною будовою. В даний час під хімічною або кристалохімічною будовою розуміють сукупність енергетичних, геометричних і квантово-хімічних характеристик речовини: порядку, довжини, кратності та енергії зв'язку, розподілу та просторової спрямованості електронної хмари, ефективних зарядів атомів і т.і. Але головне у вченні про хімічну і кристалохімічну будову речовини - хімічний зв'язок. Хімічна і кристалохімічна будова в першу чергу визначається характером міжатомних зв'язків усіх атомів, що входять до складу даної речовини.

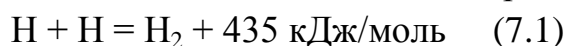
Хімічний зв'язок - явище взаємодії атомів, обумовлене перекриттям електронних хмар зв'язувальних частинок, яке супроводжується зменшенням повної енергії системи (молекули, комплексу, кристалу і т.п.). Хімічний зв'язок характеризується енергетичними та геометричними параметрами. Найважливішою енергетичною характеристикою служить енергія хімічного зв'язку, що визначає його міцність. До геометричних параметрів відносяться довжина хімічного зв'язку, кути між зв'язками в молекулах, комплексах, кристалах і т.і.

Валентність залежить від стану атомів елемента, що розглядається, природи партнера, з яким реагує даний елемент, умов взаємодії. Так, Карбон з одним і тим же партнером - Оксигеном - залежно від умов взаємодії утворює CO_2 і CO , в яких стани атомів Карбону різні. На основі валентності елементів легко визначити формульний склад хімічної сполуки. Тому величину валентності часто називають стехіометричною валентністю.

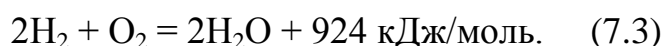
Вчення про хімічний зв'язок нерозривно пов'язане з поняттям валентності. Однак для правильного розуміння розглянутого питання необхідно чітко розмежувати поняття валентності і хімічного зв'язку. Валентність виникає як формальна числова характеристика елемента, а хімічний зв'язок являє собою фізико-хімічне явище. Валентність відображає форму хімічної взаємодії елементів, а хімічний зв'язок - його зміст. Тому між валентністю та хімічним зв'язком існує відмінність в тій мірі, в якій розмежовуються поняття форми і змісту предмета. В діалектичній єдності форми та змісту (валентності і хімічного зв'язку) визначальним є зміст, тобто хімічний зв'язок.

7.2 Енергія хімічного зв'язку

Мірою міцності хімічного зв'язку служить енергія зв'язку. Її величина визначається роботою, необхідною для руйнування зв'язку, або виграшем в енергії при утворенні речовини з окремих атомів. Наприклад, енергія зв'язку Н-Н у молекулі водню дорівнює 435 кДж/моль. Це значить, що при утворенні 1 моль газоподібного водню з ізольованих атомів за рівнянням:

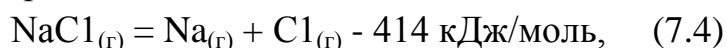


виділяється 435 кДж. Така ж кількість енергії має бути витрачено на розпад 1 моль H_2 до атомарного стану (енергія атомізації молекули). При утворенні багатоатомних молекул, що містять однакові зв'язки (наприклад, молекул метану CH_4 або води), середня енергія зв'язку в перерахунку на 1 моль речовини визначається відношенням енергії утворення цієї речовини з ізольованих атомів на число зв'язків. У наведених прикладах енергії утворення визначаються рівняннями:



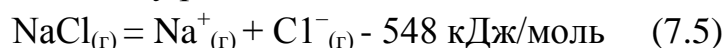
Звідси середні енергії зв'язків С-Н і О-Н рівні відповідно $1647 : 4 = 412$ кДж/моль і $924 : 2 = 462$ кДж/моль. Для визначення енергії одиничного зв'язку необхідно середні енергії розділити на число Авогадро. Усі зв'язки в кожній з розглянутих молекул рівноцінні.

Приставлення про енергію зв'язку є універсальним і рівною мірою застосовно як до молекул, так і до кристалічному стану. Однак, величина енергії зв'язку при переході від молекул до кристалу змінюється, оскільки при цьому змінюються координаційне число і енергетичний стан атомів. При утворенні кристала з газоподібних молекул спостерігається виграш в енергії, обумовлений упорядкованим розташуванням атомів у кристалічній решітці. Щоб оцінити цей виграш, потрібно порівняти між собою енергії розриву зв'язку в кристалі і газоподібної молекулі. Розрив зв'язку у молекулі може бути здійснений *гомолітично* (з утворенням нейтральних атомів) і *гетеролітично* (з утворенням йонів). Для молекули NaCl в першому випадку, згідно з рівнянням:



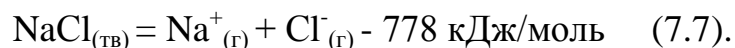
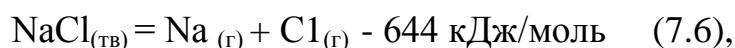
необхідно затратити 414 кДж /моль.

При гетеролітичному розпаді:



ця енергія зростає на 134 кДж/моль. Зв'язки в кристалі можна також

розірвати по гомолітичному і гетеролітичному механізмам:



Рівняння (7.6) відображає процес сублимації кристалічного NaCl з утворенням моноатомних парів компонентів. Відповідна енергія (644 кДж/моль) називається *енергією атомізації кристалічної сполуки*. При утворенні вільних газоподібних йонів відповідно до рівнянням (7.7) енергія, необхідна для здійснення цього гіпотетичного процесу, дорівнює за величиною і протилежна за знаком так званої *енергії кристалічної ґратки*.

Енергія зв'язку в кристалічному NaCl, що представляє собою енергію розриву, взяту з протилежним знаком, на 230 кДж/моль більше, ніж для газоподібної молекули (644 – 414 = 778 – 548). Енергія розриву зв'язку по гомолітичному і гетеролітичному типам як в молекулі, так і в кристалі відрізняється на одну і ту ж величину 134 кДж/моль. Вона являє собою різницю між енергією іонізації натрію (495,3 кДж/моль) і енергією спорідненості до електрону для хлору (361,5 кДж/моль) і визначає енергію, необхідну для утворення газоподібних йонів Cl⁻ з ізольованих атомів.

Таким чином, необхідно підкреслити, що характер хімічної взаємодії докорінно змінюється при переході від газоподібних молекул до кристалічного твердого тіла, що перш за все відображається на енергії зв'язку в різних агрегатних станах. Енергії зв'язку в рядах однотипних сполук як для газоподібних молекул, так і для кристалів змінюються закономірно. Відзначимо три основні закономірності: по-перше, енергія зв'язку зменшується при збільшенні атомного номера елементів; по-друге, енергія зв'язку в кристалі завжди вище, ніж у відповідній молекулі; по-третє, енергія дисоціації по гомолітичному механізму і для молекул і для кристалів нижче, ніж по гетеролітичному. Отже, при нагріванні ці сполуки розпадаються на атоми, а не на йони. Відмічені закономірності універсальні і зберігаються для сполук з різним характером взаємодії та типом зв'язку.

7.3 Довжина хімічного зв'язку

Під довжиною зв'язку розуміють відстань між центрами ядер атомів в молекулі (і кристалі), коли сили тяжіння врівноважені силами відштовхування і енергія системи мінімальна. Довжини зв'язків визначають експериментально по рентгеноструктурним і спектральним даним.

Довжина зв'язку збільшується зі зростанням атомного номера елемента, що добре корелює із зменшенням енергії зв'язку як в ряді молекул, так і в

ряді кристалів. Однак при переході від газоподібних молекул до кристалів спостерігається помітне збільшення довжини зв'язку, яке проте супроводжується її зміцненням. Це удаване протиріччя легко з'ясувати. Справді, незважаючи на те, що кожний окремий зв'язок в кристалі слабший, ніж у відповідній молекулі, число таких зв'язків набагато більше (6 для структури типу NaCl і 8 для структури типу CsCl), що і збільшує загальну енергію взаємодії. Таким чином, кристалічний стан речовини відрізняється від газоподібного енергією зв'язків і механізмом їх утворення.

Атоми в молекулах і кристалах роблять коливання біля положення рівноваги, причому частота коливань характерна для кожного зв'язку і не залежить від температури, тоді як амплітуда коливань зростає із збільшенням температури. Дослідження коливальних спектрів молекул і кристалів дозволяє оцінити жорсткість зв'язку, тобто її опірність зовнішнім впливам, що викликають зміну її довжини.

При вивченні коливальних спектрів часто замість характеристичних частот коливань $\nu = c/\lambda$ [с⁻¹] використовують хвильові числа $\omega = 1/\lambda$ [см⁻¹], які визначають число довжин хвиль, що укладаються в 1 см. На підставі експериментально визначених хвильових чисел, характерних для даного зв'язку, може бути розрахована так звана *силова константа зв'язку* k , що характеризує її жорсткість. Співвідношення між k і ω має вигляд:

$$\omega = \sqrt{k/\mu} / (2\pi c), \quad (7.8)$$

де c - швидкість світла; m - приведена маса коливної системи, яка визначається з формули:

$$1/\mu = 1/m_1 + 1/m_2 \text{ або } \mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2), \quad (7.9)$$

де m_1 і m_2 - абсолютні маси пов'язаних атомів.

Якщо використовувати тільки масові числа, то розрахункова формула для визначення силової константи (Н/нм) приймає вид:

$$k = 5,8 \cdot 10^{-14} / \mu \omega^2 \quad (7.10)$$

Так, для зв'язку Н-Br характерне хвильове число $\omega = 2558$ см⁻¹. Тоді силова константа $k = 3,8 \cdot 10^{-7}$ Н/нм. Як впливає з розмірності силової константи, вона за своїм фізичним змістом визначає силу, яку треба прикласти до системи двох зв'язаних атомів в напрямку зв'язку, щоб змінити її довжину на 1 нм. Можна написати $E = h\nu = hc\omega$, що встановлює прямий зв'язок між хвильовим числом і відповідною енергією. Отже, прямий зв'язок між хвильовим числом і відповідною енергією. Отже, силова константа характеризує енергію, необхідну для порушення власних (резонансних) коливань даного зв'язку. Чим більше величина k , тим більшу енергію необхідно затратити для порушення коливань, тим жорсткішим є зв'язок.

Якщо енергія зв'язку визначає її міцність, то силова константа - її жорсткість. Незважаючи на відсутність однозначної відповідності між енергією зв'язку і силовою константою, ці величини в рядах однотипних сполук змінюються симбатно (табл. 7.1).

Таблиця 7.1

Характеристики зв'язків Н-Г

Зв'язок	Енергія E, кДж/моль	Хвильове число, ω , см ⁻¹	Силова константа $k \cdot 10^7$, Н/нм
H-F	564,3	3935	8,65
H-Cl	430,5	2886	4,74
H-Br	364	2553	378
H-I	297	2233	2,9

Силова константа також залежить від кратності зв'язку і визначає ступінь зростання міцності і жорсткості при переході від одинарних зв'язків до подвійних і потрійним. Силкові константи кратних зв'язків наведені нижче

Таблиця 7.2

Силкові константи кратних зв'язків

Зв'язок	C-C	C=C	C \equiv C	C-O	C=O	C \equiv O
$k \cdot 10^7$ Н/нм	4,6	9,5	15,8	4,9	12,3	18,6

7.4 Електричний момент диполя і спрямованість зв'язку

Хімічна зв'язок характеризується певною просторовою спрямованістю. Якщо двоатомні молекули завжди лінійні, то форми багатоатомних молекул можуть бути різними. Так, трьохатомні молекули типу АВ₂ бувають як лінійними (СО₂, НgСl₂), так і кутовими (Н₂О, SO₂, Н₂S). Просторова будова молекул може бути виявлено різними методами. До їх числа відносяться, наприклад, дослідження обертальних спектрів молекул в дальній інфрачервоній області, визначення електричних моментів диполів і деякі інші.

Електричний момент диполя є мірою полярності молекули. Між взаємодіючими атомами, які розрізняються по електронегативності, виникають полярні зв'язки. В результаті зсуву електронної щільності в бік більш електронегативного партнера відбувається поділ "центрів ваги" позитивного і негативного зарядів і виникає *диполь*, який представляє собою систему з двох рівних і протилежних за знаком зарядів δ^+ і δ^- , що знаходяться на певній відстані l (довжина диполя) один від одного. Довжину диполя не слід ототожнювати з довжиною зв'язку, оскільки "центри ваги"

зарядів не збігаються з центрами ядер взаємодіючих атомів. Довжина диполя для окремого зв'язку завжди менше довжини зв'язку і змінюється від нуля для гомоядерних молекул (типу A_2) до 0,17 нм для однієї з найбільш полярних молекул LiF (довжина зв'язку Li-F дорівнює 0,21 нм).

Диполь виражають через *електричний момент диполя* μ , який являє собою добуток заряду δ на довжину диполя l :

$$\mu = l\delta \quad (7.11)$$

На відміну від довжини диполя електричний момент диполя є векторною величиною. Напрямок електричного моменту диполя умовно приймають від негативного до позитивного полюсу диполя.

Для багатоатомних молекул слід розрізняти поняття про електричні моменти диполя окремих зв'язків і молекули в цілому. За наявності декількох зв'язків в молекулі їх електричні моменти (вектори) складаються за правилом паралелограма. Залежно від форми молекули, яка визначається спрямованістю зв'язків, результуючий електричний момент диполя відрізняється від електричних моментів диполя окремих зв'язків і для високосиметричних молекул може дорівнювати нулю, незважаючи на значну полярність окремих зв'язків. Наприклад, лінійна молекула CO_2 неполярна ($\mu = 0$), хоча кожний зв'язок $C=O$ має значний електричний момент диполя ($\mu = 8,9 \cdot 10^{-29}$ Кл·м). Це пояснюється тим, що рівні по величині електричні моменти диполя зв'язків спрямовані назустріч одне одному:

Також це відноситься до неполярних плоскої трикутної молекули BF_3 і октаедричній молекулі SF_6 . Для несиметричних молекул електричні моменти диполя окремих зв'язків не компенсують один одного і сумарний електричний момент диполя буде відмінним від нуля. Класичним прикладом можуть служити кутові молекули типу AB_2 (H_2O , H_2S і т.і.). Так, в молекулі води електричні моменти диполя кожного зв'язку O-H дорівнюють $5,2 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, проте електричний момент диполя молекули в цілому складає $6,07 \cdot 10^{-29}$ Кл·м. Отже, електричні моменти диполя зв'язків складаються геометрично і зв'язки O-H повинні бути спрямовані під кутом 105° один до одного. Будова молекули аміаку можна гіпотетично уявити двояко: у вигляді плоского трикутника або тригональної піраміди. У першому випадку результуючий електричний момент диполя молекули NH_3 має дорівнювати нулю. Проте експериментально знайдена величина ($4,8 \cdot 10^{-29}$ Кл·м) свідчить про пірамідальну структуру.

Таким чином, існування електричних моментів диполів в молекулах та їх величина визначаються просторовою спрямованістю хімічного зв'язку. В кристалах спрямованість хімічного зв'язку також існує, що особливо яскраво проявляється, наприклад, в речовинах з переважно ковалентним

зв'язком (Si, Ge, ZnS, InP і т.п.). Зв'язки в таких кристалах спрямовані до вершин тетраедра, тому подібні речовини часто називають тетраедричними фазами.

7.5 Йонний зв'язок

Спочатку Коссель (1916) вважав, що при хімічній взаємодії різнорідні атоми прагнуть набути конфігурацію зовнішньої оболонки благородних газів. Це досягається віддачею і приєднанням електронів нейтральними атомами хімічних елементів. Атоми, що віддають свої електрони, перетворюються на позитивно заряджені йони (катіони). Атоми, що приєднують електрони, перетворюються на негативно заряджені йони (аніони). Хімічний зв'язок здійснюється за рахунок електростатичного тяжіння утворившихся різнойменних йонів. У цьому полягає сутність теорії йонного зв'язку.

Згідно теорії йонного зв'язку, в решітці йонного кристала (наприклад, NaCl) відбувається не тільки тяжіння між різнойменними йонами, а й відштовхування однойменних йонів. У цих умовах стійкість подібних кристалів пояснюється тим, що відстані між різнойменними йонами менше, ніж між однойменними. Тому кулонівських сили тяжіння превалюють над силами відштовхування, що й забезпечує йонний зв'язок.

Однак ідеально йонних сполук взагалі не існує, а отже, істинного йонного зв'язку теж. Навіть при хімічній взаємодії найбільш електропозитивних і електронегативних елементів утворюються сполуки, в яких хімічний зв'язок не на 100% йонний. Тому в молекулах і кристалах йонний зв'язок повинен розглядатися як граничний випадок частково йонного зв'язку. Насамперед про це свідчать експериментальні дані по ефективним зарядам атомів, що входять до складу сполук.

Ефективний заряд атома, що входить до складу сполуки, визначається як алгебраїчна сума його негативного електронного заряду і позитивного заряду ядра.

До чисто йонних сполук близькі тільки галогеніди лужних металів, хоча і для них ефективні заряди не досягають одиниці. Всі інші сполуки, в тому числі галогеніди, оксиди, сульфід кальцію і магнію, є тільки частково йонними. Крім того, ефективні заряди на типових електронегативних атомах (Оксиген, Сульфур) майже не перевершують 1, тоді як заряди металевих елементів (кальцій, алюміній) можуть бути помітно більше одиниці. Це пояснюється тим, що енергія приєднання двох електронів до Оксигену та Сульфур (спорідненість до електрону другого порядку) негативна. Розрахунки показують, що спорідненість до електрона другого порядку для

Оксигену -732 , а для Сульфура становить -334 кДж/моль. Значить, йони типу O^{2-} , S^{2-} не існують і всі оксиди, сульфіді незалежно від активності металів не відносяться до йонних сполук. Якщо двозарядні йони в дійсності не існують, тим більше нереальні багатозарядні одноатомні негативні йони.

Мимовільна передача електрона від металевого атома до атома неметалла насправді навряд чи здійснюється. Справа в тому, що потенціал іонізації першого порядку навіть для найбільш активних лужних металів більше, ніж спорідненість до електрона типових електронегативних елементів. З цієї точки зору виявляється енергетично не вигідним утворення йонної молекули $NaCl$ з елементів, так як перший іонізаційний потенціал натрію дорівнює $5,14$ В, а спорідненість до електрона атома хлору - $3,7$ еВ (іонізаційний потенціал, виражений в вольтах, чисельно дорівнює енергії іонізації в електрон-вольтах). З квантової механіки також випливає, що повне розділення зарядів з виникненням ідеального йонного зв'язку $A^{1+}B^{1-}$ ніколи не може здійснитися, тому що через хвильові властивості електрона ймовірність його знаходження поблизу ядра атома A може бути мала, але відмінна від нуля.

Таким чином, всупереч досить поширеній думці чисто йонних сполук з ідеальною йонним зв'язком насправді не існує. Між тим прийнято вважати, що хімічний зв'язок у переважній більшості неорганічних сполук має йонний характер. Пояснюється це двома історично сформованими причинами. По-перше, майже всі хімічні реакції досліджувалися у водному середовищі і представляли, по суті, йонні реакції. Водночас поведінка речовини у водних розчинах докорінно відрізняється від його властивостей у відсутності води. Так, соляна кислота відноситься до числа найсильніших електролітів: розчинений у воді Гідрогена хлорид повністю дисоціює на йони Гідрогена і хлору. Грунтуючись на цьому факті, можна було б допустити йонний зв'язок в молекулі HCl . Однак безводний гідрогена хлорид являє собою майже неіонну сполуку, в якому ефективні заряди водню і хлору відповідно рівні $+0,17$ і $-0,17$. По-друге, в світлі вчення про йонний зв'язок в неорганічній хімії вкоренилися уявлення про позитивні та негативні валентності (електровалентності). Навіть якщо неможливі віддача і приєднання електронів, нерідко мали на увазі електровалентність, тобто йонний зв'язок. Це ускладнювалось ще й тим, що в неорганічній хімії виключно важливу роль відіграє електронна теорія окислювально-відновних реакцій, яка постулює перехід електронів від відновників до окиснювача. При цьому ступінь окиснення повністю ототожнювався з електровалентністю і для зручності підрахунку числа відданих і приєднаних електронів завідомо неіонні сполуки розглядалися як речовини з йонним зв'язком. Між тим поняття ступеня окиснення не має нічого спільного ні з ефективними

зарядами атомів, ні з фактичним числом зв'язків, які утворюють даний атом (валентність).

Таким чином, потрібно говорити про більшу чи меншу міру йонність (частка йонності). При цьому чим вище ступінь йонності зв'язку, тим більше величини ефективних зарядів атомів, що входять до складу сполук. Термін "ефективні заряди" невдалий, тому що в дійсності дослідні і розрахункові їх значення представляють собою фактичні заряди атомів в сполуках. Ідеальна ж йонний зв'язок нарівні з ідеальними газами і ідеальними розчинами являє собою типовий приклад наукової абстракції.

7.6 Ковалентний зв'язок

Початок вчення про парно-електронний (ковалентний) зв'язок поклав Льюїс (1916). Подібно Косселю, він вважав, що при хімічній взаємодії атоми прагнуть придбати конфігурацію зовнішньої електронної оболонки наступного благородного газу. Тільки, по Льюїсу, це досягається не віддачею і приєднанням електронів, а утворенням загальної електронної пари. Кожен з взаємодіючих атомів віддає по одному електрону на утворення зазначеної електронної пари, якщо виникає одинарний зв'язок. Так, утворення молекули водню відбувається за рахунок неспарених електронів атомів: H:H .

Головне у вченні про ковалентний зв'язок - узагальнення валентних електронів. В молекулі водню узагальнено обидва електрона - по одному від кожного атома Гідрогена, які і є валентними. При цьому одна узагальнена електронна пара відповідає одній "одиниці валентності" в теорії хімічної будови Бутлерова. Загальна електронна пара, відповідальна за хімічний зв'язок, інакше називається *поділеною парою електронів*. Виникнення кратного - подвійного і потрійного - зв'язку супроводжується утворенням відповідно двох і трьох поділених електронних пар. Сполучення атомів Нітрогену з виникненням трьох ковалентних зв'язків (потрійний зв'язок), по Льюїсу, можна подати так:

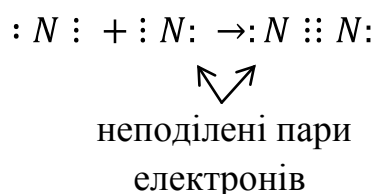


Рис.7.1. Утворення молекули Нітрогену

Кожен атом Нітрогену має по три неспарених електронів, що й утворюють три парно-електронні зв'язки. При цьому у кожного атома залишається по одній *неподіленій парі* електронів, тобто два електрона з антипаралельними спінами на одній атомній орбіталі.

Таким чином, *ковалентний зв'язок здійснюється електронною парою, що знаходиться в спільному володінні двох атомів, що утворюють хімічний зв'язок*. Ковалентний зв'язок між однаковими атомами (наприклад, в H_2 , N_2) називають також *атомним* або *гомеополярним*. Молекули або сполуки, утворені на основі цих зв'язків, називаються *неполярними* або *гомеополярними*. Їх електричний момент диполя дорівнює нулю. Ковалентний зв'язок виникає і при хімічній взаємодії атомів різних хімічних елементів. Тоді узагальнена електронна пара (або електронні пари) дещо зміщується в бік більш електронегативного партнера. Незважаючи на такий зсув, електронна пара продовжує бути сумісною властністю обох взаємодіючих атомів. Такий ковалентний зв'язок називається полярним і показаний на прикладі утворення молекули HF:

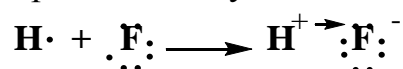


Рис.7.2. Утворення молекули гідрогену

У широкому сенсі слова *ковалентний зв'язок - хімічний зв'язок між атомами, здійснюваний узагальненими електронами*. Ковалентний зв'язок є універсальним типом хімічного зв'язку. Йонний же зв'язок, по Косселю, може бути розглянутий як граничний випадок полярного ковалентного зв'язку. Справді, загальна електронна пара Льюїса в межі може бути зміщена (теоретично) повністю в бік одного з взаємодіючих атомів. Це рівнозначно тому, що один з партнерів безоплатно віддає належавшому йому раніше електрон (який входив до складу електронної пари) іншому атому.

Ковалентний зв'язок - найпоширеніший тип хімічного зв'язку. Міжатомний зв'язок абсолютної більшості неорганічних і органічних сполук ковалентний. За механізмом утворення ковалентних зв'язків немає ніякої різниці між неорганічною сполукою аміаком NH_3 і органічною сполукою метаном CH_4 . Для неорганічних сполук типу кислот, основ і солей спостерігаються міжатомний зв'язок з дещо більшою часткою йонності, тобто більш полярні ковалентні зв'язки в порівнянні з органічними сполуками. Отже, по фундаментальній характеристиці молекул - природі міжатомного хімічного зв'язку - немає принципової різниці між неорганічною та органічною хімією. Відмінність полягає в тому, що в твердих органічних речовинах діють слабкі міжмолекулярні сили, а в типових неорганічних кристалах відсутні молекули і домінує ковалентний зв'язок між атомами.

7.7 Поняття про квантову хімію

В загальному вигляді квантова хімія - це додаток сучасної квантової

теорії для вирішення хімічних проблем. Вона вивчає будову та фізико-хімічні властивості молекул, радикалів, комплексів і кристалів на основі уявлень сучасних квантових теорій, зокрема квантової механіки. Квантова хімія охоплює вчення про природу хімічного зв'язку, про електронну структуру молекул та інших об'єктів дослідження хімії, а також розкриває взаємозв'язок між структурою та властивостями, включаючи реакційну здатність речовин.

Квантова хімія - сучасне вчення про хімічну та кристалохімічну будову речовини, а також про взаємозв'язок між будовою і властивостями на основі уявлень і методів квантової механіки. Таким чином, квантова хімія представляє собою дисципліну на стиці фізики і хімії і має першорядне значення для всієї сучасної хімії.

В даний час головна заслуга квантової хімії полягає в розкритті природи хімічного зв'язку. Найбільшого поширення набули два квантово-хімічних способи наближеного розрахунку систем з ядер і електронів, що відповідають хімічним об'єктам, - *метод валентних зв'язків і метод молекулярних орбіталей.* В обох методах наближені хвильові функції складної системи конструюються за певними правилами (специфічним для кожного методу) з одноелектронних атомних хвильових функцій, тобто атомних орбіталей.

7.8 Метод валентних зв'язків (МВЗ)

Початок квантової хімії було покладено німецькими вченими Гейтлер і Лондоном, які в 1927р. опублікували квантово-механічний розрахунок молекули водню. Вперше було дано наукове обґрунтування електронної пари Льюїса, відповідальної за ковалентний зв'язок. Надалі метод Гейтлера-Лондона отримав розвиток в працях Слейтера, Ван Флека і особливо Полінга і був названий методом валентних зв'язків (МВЗ) або локалізованих електронних пар.

Хвильове рівняння Шредінгера для стаціонарного стану легко перетворити в

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (7.12)$$

де \hat{H} - квантово-механічний оператор повної енергії Гамільтона, рівний

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} + U(x, y, z), \quad (7.13)$$

в якому U – потенційна енергія електрона. Помноживши обидві частини рівняння на Ψdv (де dv – нескінченно малий елемент об'єму внутрішньомолекулярного простору), маємо

$$E\Psi^2 dv = \Psi\hat{H}\Psi dv, \quad (7.14)$$

Інтеграл виразу по всьому об'єму молекули запишеться як

$$E \int \Psi^2 dv = \int \Psi \hat{H} \Psi dv, \quad (7.15)$$

Співмножник згідно умові нормування хвильової функції, дорівнює одиниці, а тому енергія дорівнює

$$E = \int \Psi \hat{H} \Psi dv, \quad (7.16)$$

Молекула водню являє собою систему з двох електронів і двох протонів. Потенційна енергія такої системи запишеться у вигляді

$$U = \frac{e^2}{R_{ab}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{a1}} + \frac{e^2}{r_{a2}} + \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{b2}} \quad (7.17)$$

В МВЗ при побудові хвильової функції електронів молекули виходять з хвильових функцій електронів складових атомів. Нехай Ψ_a (1) і Ψ_b (2) означають власні функції електронів ізольованих атомів Гідрогена H_a і H_b , де (1) і (2) - символи просторових координат першого і другого електронів, тобто $\Psi_a(1) = \Psi_a(x_1, y_1, z_1)$ $\Psi_b(2) = \Psi_b(x_2, y_2, z_2)$. (7.18)

Ймовірність одночасного перебування електрона (1) у ядра a , а електрона (2) – у ядра b дорівнює добутку ймовірностей Ψ_a (1) і Ψ_b (2):

$$\Psi = \Psi_a(1) \cdot \Psi_b(2), \quad (7.19)$$

Зважаючи на абсолютну нерозрізненість електронів вираженню еквівалентне рівняння

$$\Psi = \Psi_a(2) \cdot \Psi_b(1), \quad (7.20)$$

За Гейтлером і Лондоном, хвильова функція молекули Гідрогена представляється як лінійна комбінація функцій і :

$$\Psi = \Psi_a(1) \cdot \Psi_b(2) \pm \Psi_a(2) \cdot \Psi_b(1), \quad (7.21)$$

Підстановка хвильової функції (7.15) в (7.13) призводить до виразу повної енергії системи загального вигляду

$$E = (K \pm O)/(1 \pm P^2), \quad (7.22)$$

де K , O і P – кулонівський, обмінний інтеграл та інтеграл перекривання відповідно.

Інтеграл перекривання показує ступінь перекриття хвильових функцій атомів Гідрогена і змінюється від нуля при між'ядерній відстані $R = \infty$ до одиниці ($R = 0$). При рівноважній відстані між атомами гідروجена в молекулі він дорівнює 0,75. Тому без великої помилки можна прийняти, що повна енергія системи дорівнює алгебраїчній сумі кулонівського та обмінного інтегралів:

$$E = R \pm O \quad (7.23)$$

Кулонівський інтеграл характеризує електростатичну взаємодію заряджених частинок в розглянутій системі. За абсолютною величиною він незмірно менший обмінного інтеграла, обумовлений рухом кожного

електрона близько обох ядер (виникнення електронної пари). Крім того, обмінний інтеграл має негативний знак. Тому він вносить основний вклад в енергетику хімічного зв'язку, тобто зменшення енергії молекулярної системи в порівнянні з ізольованими атомами в основному обумовлено величиною обмінного інтеграла.

При утворенні молекули водню спіни електронів антипаралельні, а відсутність хімічної взаємодії характеризується паралельністю електронних спінів. Рівняння (7.15) можна записати у вигляді двох самостійних виразів:

$$\Psi_+ = \Psi_a(1) \cdot \Psi_b(2) + \Psi_a(2) \cdot \Psi_b(1) \quad (7.24), \text{ і}$$

$$\Psi_- = \Psi_a(1) \cdot \Psi_b(2) - \Psi_a(2) \cdot \Psi_b(1) \quad (7.25).$$

Переміна електронних координат в рівнянні (XI), тобто перестановка координат (1) і (2), не змінює знака функції Ψ_+ . Таку функцію називають *симетричною*. Навпаки, подібна інверсія просторових координат електронів в (7.19) пов'язана із зміною знака функції Ψ_- . Тому функція Ψ_- називається *антисиметричною*. Принцип Паулі вимагає, щоб для антисиметричної функції електронні спіни були паралельні, тобто обидва електрона повинні мати однакові спінові квантові числа. Тільки в цьому випадку при зміні місцями електронів Ψ_- змінить свій знак. Навпаки, Ψ_+ відповідає такому стану, коли електрони в молекулі характеризуються різними спіновими квантовими числами, тобто мають протилежно спрямовані, або *антипаралельні*, спіни.

Ймовірність знаходження електронів, або щільність електронної хмари, визначається квадратом хвильової функції. Звівши в квадрат рівняння (7.18) і (7.19), отримаємо

$$|\Psi_+|^2 = \Psi_a^2(1) \Psi_b^2(2) + \Psi_a^2(2) \Psi_b(1) + 2\Psi_a(1) \Psi_b(2) \Psi_a(2) \Psi_b(1) \quad (7.26)$$

$$|\Psi_-|^2 = \Psi_a^2(1) \Psi_b^2(2) + \Psi_a^2(2) \Psi_b(1) - 2\Psi_a(1) \Psi_b(2) \Psi_a(2) \Psi_b(1) \quad (7.27)$$

Для симетричної хвильової функції, коли електронні спіни антипаралельні, їх хвильові функції складаються. Тому симетричній функції відповідає збільшення щільності електронної хмари між ядрами. Тоді кажуть, що електронні хмари перекриваються. Це відповідає сполученню атомів один з одним з утворенням молекули. Перекривання електронних хмар не можна розглядати як просте накладення один на одного електронних хмар, що існували до взаємодії ізольованих атомів.

Для антисиметричної хвильової функції, яка характеризується паралельністю електронних спінів, спостерігається зменшення електронної щільності між атомами і, отже, хімічний зв'язок не виникає, тобто сполука не утворюється. При цьому щільність електронної хмари між ядрами падає до нуля і в результаті електрони виштовхуються з цього простору. Навпаки, при виникненні хімічного зв'язку та утворенні сполуки електронні хмари

прагнуть витягнутися назустріч один одному.

Обчислена за методом Гейтлера-Лондона енергія ковалентного зв'язку в молекулі водню дорівнювала 414,0 кДж/моль при рівноважній довжині зв'язку 0,086 нм. Досліджувані значення енергії і довжини зв'язку в H_2 відповідно дорівнюють 457,67 кДж/моль і 0,074 нм.

В цілому розрахунок молекули водню Гейтлером і Лондоном явився переконливим доказом застосовності квантової механіки для вирішення проблеми хімічного зв'язку і поклав початок методу валентних зв'язків. Згідно МВЗ, наближена хвильова функція молекули будується в вигляді лінійної комбінації обраних вихідних хвильових функцій Ψ_i :

$$\Psi = \sum_{i=1}^N c_i \Psi_i \quad (7.28)$$

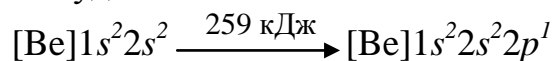
Головні положення МВЗ можна сформулювати так: 1) ковалентний зв'язок утворюють два електрона з антипаралельними спінами; 2) при утворенні ковалентного зв'язку відбувається перекривання хвильових функцій електронів і між взаємодіючими атомами збільшується щільність електронної хмари (15-20%), що призводить до зменшення енергії системи; 3) ковалентний зв'язок направлений в бік максимального перекриття електронних хмар взаємодіючих атомів (критерій найбільшого перекривання).

7.9 Валентність і МВЗ

Згідно МВЗ, перебування двох електронів з антипаралельними спінами в полі двох ядер енергетично більш вигідно, ніж знаходження кожного електрона в полі свого ядра. Тоді пояснення валентності полягає в тому, що кожен атом для утворення хімічного зв'язку надає один неспарений електрон. Оскільки у атома Гідрогена всього лише один електрон в нормальному та збудженому станах, він функціонує як одновалентний елемент.

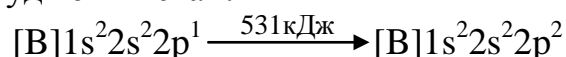
У атома Гелію в нормальному стані немає неспарених електронів - обидва його електрона знаходяться на орбіталі $1s$. Порушення ж атома з переходом електронів зі стану з одним головним квантовим числом n на орбіталь з іншим головним квантовим числом, особливо для низьких їхніх значень ($n = 1,2$), вимагає великої витрати енергії. Для атома Гелію енергія збудження електрона зі стану $1s$ на орбіталь $2s$ дорівнює 1672 кДж/моль. Такі високі енергії збудження в умовах звичайних хімічних реакцій не спостерігаються. Тому Гелій не утворює валентно-хімічних сполук.

Атом Літію в нормальному стані має один неспарений електрон. Перехід $1s-2p$ вимагає великої енергії. Тому Літій одновалентний. Для Берилію перехід його в збуджений стан вимагає всього 259 кДж/моль:



Таким чином, в збудженому стані у атома берилію два неспарених електрона, завдяки яким він проявляє валентність, рівну двом. При цьому енергія збудження з надлишком компенсується енергією освіти двох хімічних зв'язків.

Атом Бору в нормальному стані ($1s^2 2s^2 2p^1$) має один неспарений електрон, а тому повинен бути одновалентним. Однак для Бору одновалентний стан не характерний, так як відбувається промотування з переходом атома в збуджений стан:



Саме в збудженому стані Бор проявляє валентність, рівну трьом, через наявність в атомі трьох неспарених електронів. Як і у інших атомів, енергія збудження компенсується виникненням більшої кількості хімічних зв'язків. У атома Карбона мається два одиночних електрона, але двухвалентний стан для нього не характерний. Збудження атома Карбона з виникненням чотирьохвалентного стану показано схемою.

Наведених прикладів достатньо для підтвердження так званої спінової теорії валентності, згідно з якою валентність елемента визначається загальним числом неспарених електронів як у нормальному, так і в збудженому стані. Спосіб утворення ковалентного зв'язку, коли кожен з взаємодіючих атомів віддає по одному електрону для утворення спільної електронної пари, називається *обмінним*. Але нерідко валентність елемента перевершує число неспарених електронів в його атомах. Відбувається це тому, що крім обмінного механізму утворення ковалентного зв'язку існує й інший, який полягає в тому, що один атом віддає в загальне користування неподілену пару електронів, а партнер надає вільну орбіталь. Перший називається *донором*, а другий - *акцептором*. Ковалентний зв'язок, що утворюється за рахунок неподіленої пари електронів донора і вільної орбіталі акцептора, називають *донорно-акцепторним зв'язком*.

Донорно-акцепторний механізм виникнення ковалентного зв'язку відрізняється від обмінного тільки походженням загальної електронної пари, відповідальної за хімічний зв'язок. При донорно-акцепторном механізмі зв'язок здійснюється за рахунок неподіленої електронної пари одного з атомів, а при обмінному механізмі - поділеної пари електронів. У всьому іншому обидва види ковалентного зв'язку тотожні: зниження загальної енергії системи, антипаралельність спінів електронів, перекриття електронних хмар.

Розглянемо хімічну будову молекули монооксиду Карбона. У атомів Карбона і Оксигена є по два неспарених електрона. Тому можна було припустити, що між цими атомами виникає подвійний зв'язок по обмінному

механізму. Однак монооксид Карбона являє собою дуже міцну молекулу з енергією зв'язку, близької до енергії зв'язку для молекули Нітрогену, у якої потрібний зв'язок. Крім того, молекули монооксиду Карбона та Нітрогена *ізоелектронні*, тобто мають однакове число електронів, рівне 14. Сучасна трактовка хімічної будови молекули CO, згідно МВЗ, базується на визнанні потрібного зв'язку між атомами Карбона і Оксигена, одна з яких донорно-акцепторна:

Таким чином, атом Карбона функціонує як акцептор за рахунок однієї вакантної $2p$ -орбіталі, а атом кисню є донором двох спарених $2p$ -електронів. Для позначення донорно-акцепторного зв'язку застосовують стрілку (на відміну від звичайної валентної рисочки) від донора до акцептора:

Монооксид Карбона являє собою приклад хімічної сполуки, коли валентність елементів перевищує число неспарених електронів. Карбон і кисень тривалентні, хоча атоми цих елементів мають по два неспарених електрона. Не слід думати, що монооксид Карбона - виняток. Навпаки, переважна більшість неорганічних сполук утворюється або на основі донорно-акцепторного механізму ковалентного зв'язку, або одночасно поєднує в собі обмінний і донорно-акцепторний механізми. Розглянемо сульфід цинку. Кожен атом цинку пов'язаний з чотирма атомами Сульфура, і, навпаки, кожен атом Сульфура - з чотирма атомами цинку. Тому атоми цинку і Сульфура проявляють однакову валентність, рівну чотирьом. Між тим атом цинку в нормальному стані не має жодного неспареного електрона, а атом Сульфура характеризується двома одиночними електронами. При порушенні атома цинку відбувається промотування $4s$ -електрона на $4p$ -рівень і з'являються два неспарених електрона. У той же час у порушеного атома цинку вакантні дві $4p$ -орбіталі, а атом Сульфура має дві неподілені пари електронів при головному квантовому числі $n = 3$.

В результаті чотирьохвалентність атомів Цинку і Сульфура досягається тим, що два ковалентні зв'язки утворюються по обмінному механізму, а два інші - по донорно-акцепторному. Таким чином, цинку сульфід - сполука, в якому валентність елемента більше числа неспарених електронів не тільки в нормальному, але і в збудженому стані атома. Це свідчить про неточності та неправомірності спінової теорії валентності. Пояснюється це тим, що спінова теорія валентності, по суті, є формалістичним трактуванням методу валентних зв'язків, в якій основний упор робиться на зовнішню ознаку утворення ковалентного зв'язку. МВЗ в дійсності набагато глибша і фундаментальніша, ніж спінова теорія валентності.

Узагальнення величезного теоретичного і експериментального матеріалу сучасної хімії призводить до висновку, що валентність елемента (число ковалентності) дорівнює числу

електронних орбіталей його атома, що беруть участь в утворенні хімічних зв'язків як за обмінним, так і за донорно-акцепторним механізмом.

7.10 Насичуваність ковалентного зв'язку

Серед багатьох властивостей ковалентного зв'язку найважливіші насичуваність, поляризація і спрямованість. Насичуваність хімічного зв'язку - це те, що відрізняє її від всіх інших видів взаємодії частинок. Власне, вся викладена квантово-хімічна теорія ковалентного зв'язку - основні положення МВС, обмінний і донорно-акцепторний механізми її утворення - служать обґрунтуванням насичуваності хімічного зв'язку.

Гейтлер і Лондон вже в своїй першій роботі розглянули можливості хімічної взаємодії молекули водню з третім атомом Гідрогена. Квантово-механічний розрахунок енергії взаємодії в системі $H_2 + H$ показав, що третій атом Гідрогена не буде притягатися, тобто утворення молекули H_3 енергетично не вигідно, а отже, неможливо. Це стало теоретичним обґрунтуванням насичуваності ковалентного зв'язку. Формальна інтерпретація вказаного розрахунку Гейтлера і Лондона і, отже, насичуваності ковалентного зв'язку зводиться до того, що приєднання третього атома Гідрогена до молекули H_2 неможливо, так як спін його електрона буде обов'язково збігатися зі спіном одного з двох електронів молекули. Тому між третім атомом Гідрогена і H_2 діятимуть сили відштовхування і в результаті ніякого перекривання електронних хмар не може бути.

Таким чином, саме *насичуваність ковалентного зв'язку визначає стехіометрію молекулярних хімічних сполук*. В цьому полягає колосальна роль насичуваності ковалентного зв'язку, так як від стехіометрії залежать формульний склад, масові співвідношення елементів, розрахунки за формулами і рівнянням і т.і.

Водночас електростатична взаємодія різнойменних зарядів не знає насичуваності, якщо позитивний заряд притягується до одного негативного, то це йому аж ніяк не заважає одночасно притягатися до інших негативних зарядів.

7.11 Поляризація хімічного зв'язку

Ковалентний зв'язок гомеополлярний тільки для молекул і сполук, що складаються з однакових атомів. А таких речовин не може бути більше (з урахуванням алотропії) числа елементів в Періодичній системі. В даний час металів і металідів (сполук з переважно металевим зв'язком) налічується

лише понад 10 000. Всі інші хімічні сполуки характеризуються полярним ковалентним зв'язком. Це відбувається тому, що абсолютна більшість сполук утворюється поєднанням неоднакових атомів. При цьому відбувається зміщення зв'язуючої електронної хмари під впливом одного з атомів - поляризація, результатом чого є полярний зв'язок. Зміщення сполучної електронної хмари відбувається в бік більш електронегативного атома. І потенціал іонізації, і спорідненість до електрону порізно не можуть служити достатньою мірою електронегативності елемента. Маллікен запропонував кількісну міру електронегативності атома у вигляді напівсуми першого іонізаційного потенціалу та спорідненості до електрона

$$\text{ЭО} = (I + E)/2, \quad (7.29)$$

де I - перший іонізаційний потенціал; E – спорідненість до електрону. Однак на відміну від іонізаційного потенціалу, що визначається з великою точністю для будь-якого елемента по спектроскопічним даним, для електронної спорідненості поки немає надійних методів кількісного визначення. Тому Полінг пішов другим шляхом і висловив значення електронегативних елементів в умовних відносних одиницях. За Полінгом, енергія дисоціації сполуки АВ $D(A-B)$ повинна бути більше напівсуми енергій дисоціації молекул A_2 і B_2 окремо і різниця між $D(A-B)$ і напівсумою позначається через Δ :

$$\Delta = D(A-B) - 1/2[D(A-A) + D(B-B)], \quad (7.30)$$

де $D(A-A)$ і $D(B-B)$ - відповідні енергії дисоціації молекул A_2 і B_2 . Якщо атоми А і В хімічно реагують між собою, Δ не може бути негативною величиною. Так, при взаємодії H_2 і Br_2 з утворенням HBr буде

$$D(H-Br) = 364,9, D(H-H) = 432,2 \text{ і } D(Br-Br) = 192,7 \text{ кДж/моль, тоді}$$

$$\Delta = 364,9 - 1/2(432,2 + 192,7) = 52,45 \text{ кДж} \quad (7.31)$$

Аналізуючи експериментальні дані, Полінг дійшов висновку, що хімічним елементам можна приписати такі відносні значення електронегативності (ВЕН), різниця яких для певної сполуки буде дорівнювати $0,102\sqrt{\Delta}$. Нижче наведені значення $0,102\sqrt{\Delta}$ для деяких хімічних зв'язків:

Таблиця 7.3

Значення $0,102\sqrt{\Delta}$ для деяких хімічних зв'язків

Зв'язок	Si-H	Br-H	C-O	As-Cl	S-Cl	F-Cl	Br-I
Δ	8,78	52,5	96,9	99,5	22,1	65,6	7,1

$0,102\sqrt{\Delta}$	0,30	0,74	1,00	1,01	0,58	0,82	0,27
Різниця ВЕН	0,3	0,7	1,0	1,0	0,5	0,9	0,3

Залучаючи концепцію електронегативності як умовної величини, що характеризує відносну здатність атома в сполуці притягувати до себе сполучну електронну хмару, необхідно враховувати наступне:

1) електронегативність – лаконічна фізична величина, яку можна безпосередньо визначити;

2) величина електронегативності не постійна і залежить від природи іншого атома, з яким хімічно пов'язаний даний атом;

3) один і той же атом в даному хімічному зв'язку іноді одночасно може функціонувати і як електропозитивний (донор), і як електронегативний (акцептор).

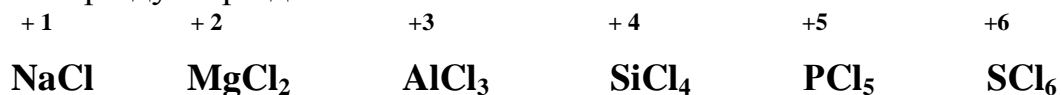
Зазвичай полярний ковалентний зв'язок трактується виходячи з уявлень про електронегативність. Чим більше ВЕН другого компонента, тим більшій поляризації піддається ковалентний зв'язок, а отже, зростає частка йонності зв'язку. У той же час до проблеми ступеня йонності або полярності зв'язку в сполуках можна підійти з діаметрально протилежних позицій, а саме з точки зору поляризації йонів. Можна відмітити при цьому, що молекули сполуки утворюються шляхом повної передачі електронів і складаються з відокремлених і самостійних йонів. Потім відбувається зміщення електронів під дією електричного поля, створюваного йонами - поляризація йонів.

Поляризація - процес двосторонній, в якому поєднується *поляризуюча дія* йонів з їх *поляризованістю*. Поляризованість - здатність електронної хмари частинки до деформації під дією електростатичного поля іншого йона, а напруженість цього поля з'ясовує поляризуючу дію йона.

Практично можна вважатися тільки з поляризуючою дією катіонів та поляризованістю аніонів. Поляризуюча дія катіона в першу чергу залежить від його електронної структури, величини заряду (ступеня окиснення) і радіуса. Чим менше радіус і головне квантове число зовнішніх електронних орбіталей йона і більше його заряд, тим значніша його поляризуюча дія. Звідси сильну поляризуючу дію мають невеликі катіони перших рядів Періодичної системи, особливо при пересуванні зліва направо. Поляризованість аніонів залежить від тих же факторів, що і поляризуюча дія катіонів. Аніони з великим радіусом (розміром) і зарядом сильніше поляризуються. Чим більше головне квантове число зовнішніх електронних орбіталей аніона, тим вище його поляризованість. При однаковому головному квантовому числі *p*-електронні хмари поляризуються більшою

мірою, ніж *s*-хмара. Поляризуюча дія катіона зводиться до відтягування на себе електронної хмари від аніону. В результаті йонність хімічного зв'язку зменшується, а ступінь ковалентності збільшується, тобто зв'язок стає полярним ковалентним. Таким чином, поляризація йонів зменшує ступінь йонності хімічного зв'язку і по своєму ефекту протилежна поляризації ковалентного зв'язку.

На підставі концепції поляризації йонів розглянемо хлориди елементів третього періоду Періодичної системи:



Зліва направо збільшується заряд і зменшується радіус поляризуючого агента - катіона - при одному і тому ж хлорид-аніоні. В результаті в цьому ж напрямку збільшується поляризуюча дія катіонів та відповідно з цим закономірно зменшується йонність міжатомного зв'язку. Якщо натрію хлорид являє собою майже йонну сполуку, тетрахлорид кремнію характеризується порівняно малою полярністю, а гіпотетичний хлорид SCl₆ був би майже гомеополярний. До такого ж висновку щодо характеру міжатомного зв'язку можна прийти на основі концепції електронегативності – поляризації спочатку гомеополярного зв'язку. Але гомеополярний зв'язок насправді існує, а йонний зв'язок є абстрактним і насправді його немає. Тому методологічно більш правильною і науково обгрунтованою слід вважати поляризацію ковалентного зв'язку, а не поляризацію йонів.

7.12 Спрямованість ковалентного зв'язку

Спрямованість ковалентного зв'язку є тою головною властивістю, від якої залежить структура молекул і немалекулярних хімічних сполук. Просторова спрямованість ковалентного зв'язку визначає хімічну і кристалохімічну будову речовини. Тому нерідко МВЗ називають *методом спрямованої валентності*.

Згідно МВЗ, ковалентний зв'язок направлений в бік максимального перекривання електронних хмар взаємодіючих атомів. Тому атоми з *ns*-валентними електронами здатні утворювати однаково міцні зв'язки в будь-якому напрямку і всі напрямки в цьому сенсі рівнозначні. Для *np*-електронів максимальне перекривання хмар зв'язуючих електронів відбувається за напрямом "вісімок". Тому кут між двома зв'язками, утвореними *p*-електронами одного атома з *s*- і *p*-електронами двох інших, теоретично має дорівнювати 90°. Це відбувається тому, що дві *p*-орбіталі одного атома обов'язково розташовуються під прямим кутом. Таке розташування хмар найбільш вигідно енергетично, так як неспарені електрони відштовхуються

один від одного. Отже, причина спрямованості хімічних зв'язків криється в залежності атомних хвильових функцій від сферичних кутів в θ і φ .

Нерідко електрони, які беруть участь в утворенні хімічного зв'язку, знаходяться в різних станах, наприклад один валентний електрон на s -орбіталі, інший - в p -стані і т.д. Так, збуджений атом берилію має один неспарений електрон на $2s$ -орбіталі, а другий - на $2p$. Тоді в сполуках берилію з одновалентними елементами, наприклад в BeCl_2 , два зв'язки не повинні бути рівноцінними. Один зв'язок Be-Cl повинен бути s - p -зв'язком, а інший - p - p -зв'язком. Останній характеризується більшою міцністю, так як p -орбіталі більш витягнуті від ядра в порівнянні з s -орбіталями, а тому сильніше перекриваються з орбіталями інших атомів. У той же час сукупність всіх властивостей молекули BeCl_2 (пар хлориду берилію) свідчить, що обидві зв'язки Be-Cl однаково міцні і розташовані під кутом 180° , тобто молекула BeCl_2 лінійна.

У збудженому атомі Бору маються один $2s$ -електрон і два електрона на двох $2p$ -орбіталях. А збуджений атом Карбона характеризується одним s -електроном і трьома неспареними p -електронами. Однак в сполуках Бору та Карбона (наприклад, BCl_3 , CH_4 , CCl_4 і ін.) Відповідно всі три або чотири зв'язки еквівалентні.

Для пояснення подібних фактів в рамках МВЗ Полінг ввів уявлення про гібридизації електронних орбіталей. При цьому Полінг виходив з того, що значення енергії E для s - і p -орбіталей або збігаються між собою, або розрізняються не набагато. Тоді стан валентних електронів описуються нечистими s -, p -, d -функціями, а змішаними або гібридними хвильовими функціями, які представляють собою лінійну комбінацію власних функцій, що описують стан вихідних електронів. Наприклад, для порушеного атома Карбона замість одного $2s$ - і трьох $2p$ -станів в результаті гібридизації виходять чотири вироджені гібридні орбіталі, енергія яких є проміжною між енергіями $2s$ - і $2p$ -орбіталей. Така гібридизація називається тетраедричною або sp^3 -гібридизацією.

Таким чином, число гібридних орбіталей завжди одне сумарне число вихідних орбіталей. Крім того, при виникненні гібридних орбіталей необхідне дотримання наступних умов: 1) добре перекривання гібридизованих електронних орбіталей; 2) невелика різниця в енергії атомних орбіталей, що беруть участь в гібридизації. Наприклад, $1s$ -орбіталі не можуть гібридизуватись з $2p$ -орбіталями, так як у них різні значення головного квантового числа, а тому їх енергії сильно розрізняються. Гібридизація завжди супроводжується зміною форми електронної хмари. При цьому гібридна електронна хмара асиметрична: має велику витягнутість по одну сторону від ядра, ніж по іншій. Тому хімічні зв'язки, утворені за

участю гібридних орбіталей, мають більшу міцність, ніж зв'язки за рахунок чистих негібридних електронних хмар. Гібридизація однієї *s*-орбіталі і однієї *p*-орбіталі приводить до виникнення двох гібридних хмар, розташованих під кутом 180° . Це так звана *p*-гібридизація, в результаті якої гібридні хмари розташовуються по прямій. Звідси легко пояснити прямолінійність молекули BeCl_2 : *s*- і *p*-орбіталі атома Берилію піддаються *sp*-гібридизації і утворюють два гібридні зв'язки з двома атомами Хлору. У кожного атома Хлору є по одному неспареному *p*-електрону, які і є валентними.

Комбінація однієї *s*- і двох *p*-орбіталей призводить до виникнення трьох асиметричних гібридних орбіталей, розташованих під кутом 120° . Це *sp^2*-гібридизація. Наприклад, збуджений атом Бору піддається *sp^2*-гібридизації, внаслідок BCl_3 представляє рівносторонній трикутник.

При *sp^3*-гібридизації чотири гібридних хмари розташовуються під тетраедричним кутом $109^\circ 28'$. Цей кут є оптимальний, забезпечує максимальне взаємне видалення і мінімальну енергію відштовхування асиметричних гібридних хмар своїми потовщеними частинами, що забезпечує мінімум енергії системи. Тому молекула метану являє собою правильний тетраедр, в центрі якого знаходиться атом Карбона з чотирма тетраедрично спрямованими гібридними хмарами. Чотири атома Гідрогена займають вершини тетраедра, хімічні зв'язки направлені до вершин тетраедра. Кут між зв'язками дорівнює точно тетраедричному.

В атомах з *d*-електронними орбіталями гібридизація призводить до утворення більш складних конфігурацій електронних хмар. Гібридизація за участю *f*-електронних станів поки ще майже не розроблена. В табл.7.4 приведена геометрія гібридних орбіталей залежно від типу гібридизації орбіталей центрального атома.

Таблиця 7.4

Просторове розташування для різних типів гібридизації за участю *s*-, *p*-, *d*-орбіталей

Тип гібридизації	Геометрична модель гібридних орбіталей
<i>sp</i> або <i>dp</i>	Пряма лінія
<i>sp^2, dp^2</i> або <i>sd^2</i>	Плоский трикутник
<i>pd^2</i>	Тригональная піраміда
<i>sp^3</i> або <i>sd^3</i>	Тетраедр

dsp^2	Квадрат
$sp^3d_{z^2}$ або spd^3	Тригональна біпіраміда
$sp^3d_{x^2-y^2}$ (sp^3d)	Квадратна піраміда
$sp^3d_{x^2-y^2}d_{z^2}$ (sp^3d^2)	Октаедр
$sp^3d_{xy}d_{yz}$ (sp^3d^2)	Тригональна призма
$sp^3d_{z^2}d_{x^2-y^2}d_{xy}$ (sp^3d^3)	Пентагональна біпіраміда
sp^3d^4	Додекаедр

Розглянемо реальні приклади хімічного і кристалохімічного будови типових неорганічних речовин на основі концепції гібридизації електронних орбіталей атомів.

В молекулі аміаку орбіталі атома Нітрогена піддаються sp^3 -гібридизації. При цьому атоми Гідрогена займають три вершини тетраедра і утворюються три $s-sp^3$ -гібридні зв'язки. А четверта вершина тетраедра зайнята гібридною електронною хмарою, що не бере участі в утворенні хімічного зв'язку. Однак різниця в хімічній будові метану й аміаку полягає і в тому, що кут між зв'язками в аміаку менше тетраедричного і дорівнює 107° . Таким чином, геометрична модель молекули аміаку являє собою трохи спотворений тетраедр. Справа полягає в тому, що збільшення "домішки" s -стану в гібридній орбіталі приводить до збільшення кута між зв'язками, тоді як зростання частки p -станів зменшує значення валентного кута.

Таблиця 7.5

Залежність «гібридизація-кут»

Гібридизація	sp	sp^2	sp^3
Кут, град	180	120	$109^\circ 28'$

Три чисті p -орбіталі в просторі будуть орієнтовані один щодо одного під кутом 90° . При цьому дві "вісімки" p -облікової розташуються під прямим кутом на площині, а третя p -орбіталь - перпендикулярно цій площині. Саме такій просторовій орієнтації p -хмар відповідає мінімум енергії системи. Значить, в молекулі аміаку ступінь sp^3 -гібридизації не досягає 100%: домішка s -стану дещо менше, в результаті чого кут між зв'язками менше тетраедричного.

Для гомологів аміаку - фосфіну PH_3 , арсину AsH_3 і стибіну SbH_3 - кути між хімічними зв'язками майже не відрізняються від прямого і відповідно рівні $93,5^\circ$, 92° і 91° . У більш важких елементів зверху вниз за періодичною системою орбіталі мають великі "розміри", більш дифузні, а тому гібридизація майже не відбувається.

У структурі молекули води кут між зв'язками O-H дорівнює $104,5^\circ$, тобто близький до тетраедричного. Пояснюється це тим, що атом кисню також піддається неповній sp^3 -гібридизації. При цьому домішка s-стану ще менше, ніж для Нітрогена в аміаку. Звідси геометрична модель молекули води представляє також декілька спотворений тетраедр, в якому дві вершини зайняті двома атомами Гідрогена, а дві інші - нееквівалентними електронними хмарами, які не беруть участі в утворенні хімічних зв'язків.

Отже, матеріал по гібридизації електронних орбіталей атомів при утворенні хімічних зв'язків підтверджує виняткову плідність і важливість самої ідеї гібридизації в МВЗ. Перш за все гібридизацією визначається хімічна і кристалохімічна будова речовин. А властивості речовин в першу чергу залежать від їх хімічної і кристалохімічної будови. Крім того, гібридизація робить тотожними неподілені електронні пари атомів. Нарешті, гібридні зв'язки мають більшу міцність (енергетично більш вигідні) порівняно зі зв'язками, утвореними чистими електронними хмарами.

Таблиця 7.6

Відносна міцність гібридних зв'язків (міцність s-зв'язків прийнята за одиницю)

Тип орбіталей, що утворюють зв'язок	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>sp</i>	<i>sp²</i>	<i>sp³</i>	<i>sp²d</i>	<i>sd³</i>	<i>sp³d²</i>
Відносна міцність	1	1,73	1,93	1,99	2,00	2,69	2,95	2,93

7.13 Кратність хімічного зв'язку

Кратні зв'язки - ковалентні зв'язки, здійснювані більш ніж однією парою електронів. В молекулі етилену C_2H_4 кожен з збуджених атомів Карбона схильний до sp^2 -гібридизації. Дві гібридні орбіталі використовуються на утворення зв'язку з двома атомами Гідрогена, а третя гібридна орбіталь – для зв'язку з іншим атомом Карбона. Таким чином, у кожного атома Карбона в запасі залишається ще по одному неспареному $2p$ -електрону. При sp^2 -гібридизації електронні хмари розташовуються в одній площині під кутами 120° один щодо одного. З експериментальних даних дійсно випливає, що молекула етилену має плоску будову.

Хімічний зв'язок, для якого лінія, що з'єднує атомні ядра, є віссю симетрії зв'язуючої електронної хмари, називається σ -зв'язком. (σ -зв'язок виникає при "лобовому" перекриванні атомних орбіталей. В молекулі етилену кожен атом Карбона утворює по три σ -зв'язки: один - один з одним, а два інших - з двома атомами Гідрогена. Наявні у атомів Карбона негібридні орбіталі утворюють один так званий - π -зв'язок. Хімічний зв'язок, для якого зв'язуюча електронна хмара має тільки площину симетрії, що проходить через атомні ядра, називається π -зв'язком. Два зв'язки між атомами Карбона в етилені нерівноцінні: один з них - (σ -зв'язок, а інша π -зв'язок). Перекривання електронних хмар при утворенні π -зв'язку менше. Крім того, області перекривання лежать далі від ядер, ніж при утворенні σ -зв'язку. Унаслідок цих причин π -зв'язок має меншу міцність в порівнянні з σ -зв'язком. Тому енергія подвійного зв'язку менше подвоєної енергії одинарного зв'язку, яка завжди є σ -зв'язком. Крім того, σ -зв'язок має осьову циліндричну симетрію і являє собою тіло обертання навколо лінії, що з'єднує атомні ядра. π -Зв'язок, навпаки, не володіє циліндричною симетрією. Це є головною причиною, чому неможливо вільне обертання однієї групи CH_2 щодо іншої по лінії зв'язку між атомами Карбона в молекулі етилену. Таким чином, не можна здійснити вільне обертання фрагментів молекул навколо подвійного і потрійного зв'язку.

В молекулі етилену розрізняються два типи σ -зв'язків. σ -Зв'язок між атомами Карбона, утворений перекриттям двох sp -електронних хмар, позначається $\sigma_{sp^2-sp^2}$.

В утворенні σ -зв'язків між Карбоном і атомами Гідрогена з боку атомів Карбона беруть участь sp^2 -орбіталі, а водневих атомів – s -орбіталі. Тому σ -зв'язки такого типу позначаються σ_{s-sp^2} . Існують хімічні зв'язки σ_{s-d} і т.п. π -Зв'язки підрозділяють на π_{p-p} , π_{p-d} , π_{d-d} . σ -Зв'язки утворюються при перекриванні d -орбіталей усіма своїми "вісімками".

Розглянемо молекулу Нітрогена, енергія дисоціації якої на атоми дорівнює 945 кДж/моль. Раніше вважали, що, оскільки в атомі Нітрогена вже в нормальному стані є три неспарених електрона, між атомами Нітрогену здійснюється потрійний зв'язок: одна σ_{p-p} , а й дві π_{p-p} . За експериментальними даними, енергія розриву σ -зв'язку досить значна і дорівнює 543,4 кДж/моль. Простий (негібридний) σ_{p-p} -зв'язок не може характеризуватися такою великою енергією дисоціації. При утворенні молекули Нітрогена кожен атом піддається sp -гібридизації і два p -електрона залишаються негібридними. Розрив гібридного σ_{sp-sp} -зв'язку вимагає значно більшої енергії. Позначається ефект найбільшого перекривання електронної хмари. Таким чином, в молекулі Нітрогена здійснюються два зв'язки π_{p-p} за

рахунок двох чистих негібридних орбіталей, наявних у кожного атома, і одна гібридний σ_{sp-sp} -зв'язок, який вносить значний вклад в енергетику молекули. Природньо, два зв'язки π_{p-p} орієнтовані взаємно перпендикулярно. Крім того, у атомів Нітрогена є по одній нееквівалентній орбіталі.

Наведені приклади дають підставу стверджувати, що одинарний зв'язок завжди є чистоим або гібридним σ -зв'язком. Подвійний зв'язок складається з одного σ - та одного π -зв'язку. Нарешті, потрійний зв'язок складається з одного σ - і двох π -зв'язків, розташованих перпендикулярно один одному.

В CO_2 також спостерігається sp -гібридизація центрального атома. Що стосується атомів Оксигену, у них відбувається sp^2 -гібридизація, в результаті чого у кожного атома залишається по одному чистому p -електрону, які і використовуються для утворення зв'язків. Таким чином, подвійний зв'язок між атомами Карбона і Оксигену знову ж складається з одного гібридного σ_{sp^2-sp} і одного чистого π_{p-p} -зв'язків. Центральний атом в CO_2 має чотири електронні хмари, дві з яких гібридні. Дві останніх і чиста p -хмара одного атома Оксигена розташовані на одній площині, а негібридна p -орбіталь другого атома Оксигена орієнтована перпендикулярно. Тому площини симетрії p -хмар, які є складовими двох різних кратних зв'язків, орієнтовані друг відносно друга перпендикулярно. Нарешті, кожен атом Оксигена характеризується двома нееквівалентними sp^2 -орбіталями, розташованими під кутом 120° .

7.14 Зв'язки з надлишком і дефіцитом валентних електронів

За своєю суттю МВЗ докладемо до двухелектронного і двухцентрового зв'язків. В цьому методі розглядаються хімічні зв'язки, здійснювані парою електронів (незалежно від їх походження), обслуговуючих два атомних центра. У той же час зустрічаються сполуки, в яких число електронів, що припадають на один зв'язок, більше або менше двох. Розглянемо зв'язки з надлишком електронів проти двухелектронного зв'язку. Раніше вважали, що в молекулі Оксигена здійснюється подвійний зв'язок між атомами: один σ_{p-p} і другий π_{p-p} . Це було цілком логічно, так як кожен атом Оксиген має два неспарених електрона. Однак Оксиген має парамагнетизм, доказом чому служить притягання рідкого і твердого кисню до магніту. А парамагнетизм речовини обумовлений наявністю в ньому хоча б одного неспареного електрона. Але подвійний зв'язок в молекулі кисню виключає його парамагнітні властивості, так як в структурі не чиниться жодного неспареного електрона.

Існують також сполуки, в яких на кожен зв'язок доводиться менше двох електронів. Для молекулярного йона Гідрогена H_2^+ енергія зв'язку

становить 267 кДж/моль при довжині її 0,106 нм. Це стабільно існуюче утворення, зв'язок між протонами в якому здійснює єдиний електрон. Іншим прикладом речовини з дефіцитом валентних електронів може служити молекула диборана (боретан) B_2H_6 . На відміну від етану C_2H_6 в молекулі диборана всього 12 валентних електронів (6 від двох атомів бору та 6 від атомів Гідрогена). Атоми Гідрогена, через які зв'язуються два атома Бору, називаються *містковими*.

7.15 Поняття про метод молекулярних орбіталей

Більш універсальним квантово-хімічним методом опису хімічного зв'язку є метод молекулярних орбіталей (ММО), розвинений в працях Леннарда-Джонса, Гунда і особливо Маллікена. В цьому методі стан електронів в багатоатомній системі описується молекулярними орбіталями (МО), подібно до того, як електрони в атомах характеризуються атомними орбіталями (АТ). При цьому і АТ і МО представляють собою одноелектронні хвильові функції атома або молекули відповідно. Різниця полягає в тому, що АТ – одноцентрові, а МО – багатоцентрові орбіталі. Отже, ММО – *квантово-хімічний метод опису хімічного зв'язку, який розглядає молекулу і будь-яку багатоатомну систему як "багатоядерний атом", в якому електрони заселяються по молекулярним орбіталям*.

Одноелектронне наближення в ММО зазвичай приймає форму МО ЛКАО, що означає "молекулярна орбіталь як лінійна комбінація атомних орбіталей". Розглянемо принципи методу МО ЛКАО на прикладі молекули водню. Як і колись, Ψ_a і Ψ_b - хвильові функції електронів атомів Гідрогена H_a і H_b . Згідно основній ідеї методу МО ЛКАО, хвильові функції електрона в молекулі H_2 записуються так:

$$\Psi_{MO} = \lambda_1 \Psi_a \pm \lambda_2 \Psi_b \quad (7.32)$$

Коефіцієнти λ_1 і λ_2 показують частку участі відповідної АО при конструюванні МО. Якщо $\lambda_1 > \lambda_2$, то АО Ψ_a вносить більший внесок в утворенні МО порівняно з АО $_{\Psi_b}$. При взаємодії різних атомів λ_1 і λ_2 служать мірою полярності зв'язку. Дійсно, при $\lambda_1 > \lambda_2$ ймовірність перебування електрона у атома з індексом 1 більше, ніж у атома з індексом 2. Це свідчить про більшу електронегативність першого атома порівняно з другим. Таким шляхом метод МО ЛКАО автоматично враховує поляризацію хімічного зв'язку. Вираз для потенційної енергії системи аналогічно вираженню для неї в МВЗ. Обчислюють енергію системи E , яка може бути представлена як алгебраїчна сума:

$$E = Q \pm \beta, \quad (7.33)$$

де Q - кулонівський інтеграл; β - обмінний інтеграл.

Якщо $E = Q + \beta$ то виникає зв'язуюча молекулярна орбіталь (ЗМО), тобто енергія системи зменшується. ЗМО відповідає симетрична хвильова функція

$$\Psi_+ = \lambda_1 \Psi_a + \lambda_2 \Psi_b, \quad (7.34)$$

для якої характерні перекриття електронних хмар і, отже, підвищене значення щільності електронної хмари.

Антисиметричною хвильовою функції

$$\Psi_- = \lambda_1 \Psi_a - \lambda_2 \Psi_b, \quad (7.35)$$

відповідає $E = Q - \beta$, що відповідає розпушуючій молекулярній орбіталі (РМО).

Для останньої енергія вище вихідних АО і відбувається зменшення електронної щільності в просторі між ядрами, чим і пояснюється відштовхування атомів. Тому в молекулі водню обидва електрони перебувають на ЗМО, енергетичний рівень якої лежить нижче рівня АО. За аналогією з атомними орбіталями (s, p, d, f) молекулярні орбіталі також обозначаються відповідними буквами грецького алфавіту σ, π і φ . Розпушуючі молекулярні орбіталі позначають зірочками. Заселення їх електронами зменшує енергію і міцність хімічного зв'язку. Самі електрони на РМО називаються розрихляючими. Для ЗМО додавання електронів збільшує енергію зв'язку. Електрони на ЗМО також називаються зв'язуючими. Число МО дорівнює сумарному числу вихідних АО. При утворенні молекули водню з двох АТ отримали дві МО, одна з яких ЗМО, а інша - РМО. При розрахунках МО багатоатомних систем (починаючи з триатомних молекул) можуть з'явитися енергетичні рівні, що лежать посередині між ЗМО і РМО. Такі МО називаються незв'язуючими молекулярними орбіталями (НМО). В якійсь мірі НМО характеризують енергію електрона на АО. В цілому мається чотири типи молекулярних орбіталей: ЗМО, РМО, НМО внутрішніх електронів, НМО валентних електронів. Виникнення МО в методі МО ЛКАО вимагає певних умов: 1) енергії АО не повинні сильно відрізнятися один від одного - вони сумірні за величиною; 2) максимальне перекриття електронних хмар взаємодіючих АО; 3) АО повинні володіти однаковими властивостями симетрії щодо осі молекули (наприклад, можуть взаємодіяти АО p_x з p_x , але не можуть комбінувати p_x і p_y або p_x і p_z). Крім того, заповнення електронами МО відбувається відповідно: а) з принципом найменшої енергії системи; б) з принципом Паулі; в) з правилом Гунда.

Метод МО не потребує поняття валентності, але зате вводить поняття "порядок зв'язку". Порядок зв'язку дорівнює частному від ділення різниці числа електронів на ЗМО і РМО на число взаємодіючих атомів. Порядок зв'язку може приймати і цілі, і дробові значення, але тільки позитивні. Якщо

порядок зв'язку дорівнює нулю, система нестійка і зв'язок не виникає. Це значить, що для виникнення молекули або будь-якої багатоатомної системи необхідно, щоб заселеність електронами ЗМО була завжди більше, ніж заселеність РМО. Тоді утворюється система енергетично вигідна і стабільно існує. Порядок зв'язку в ММО є, по суті, перетворена форма поняття валентності класичної хімії, кратності зв'язку в МВЗ. Нецілі ж значення порядку зв'язку - прямий наслідок багатоцентрових і делокалізації зв'язків в методі МО.

Розглянемо деякі хімічні сполуки з точки зору ММО. Перш за все молекулярний йон Гідрогена H_2^+ , який в принципі не інтерпретується в рамках МВЗ, є самим простим і зрозумілим в методі МО. Відмінність між молекулою водню і йоном H_2^+ полягає в заселеності ЗМО σ_{1s} ; в молекулі на цій орбіталі знаходяться два електрони, в йоні - один. Порядок зв'язку в молекулі водню дорівнює 1, а в молекулярному йоні - 0,5. Оскільки видалення електрона з ЗМО зменшує енергію зв'язку, йон H_2^+ менш міцний, ніж молекула H_2 . Відомий також молекулярний йон H_2^- . Третій (порівняно з H_2) електрон може бути поміщений тільки на розпушуючій молекулярній орбіталі σ_{1s} . Порядок зв'язку в негативному молекулярному йоні Гідрогена також буде дорівнює 0,5. Але міцність зв'язку в H_2^- дуже мала (16,7 кДж/моль), так як заселення електронами РМО зменшує енергію зв'язку.

Очевидно, молекула гелію He_2 виникнути не може, так як в цьому гіпотетичному утворенні два електрона повинні знаходитися на ЗМО і два інших - на РМО. Таким чином, порядок зв'язку дорівнює нулю. У той же час відомий молекулярний йон He_2^+ енергія дисоціації якого близька до енергії дисоціації H_2^- . В молекулярному йоні гелію на ЗМО знаходяться два електрони, а на РМО - один. Це і визначає його стабільне існування. Подібно He_2^+ , не можуть утворитися молекули складу Be_2 , Ca_2 , Va_2 , Mg_2 та ін.

Порядок з енергетичною діаграмою МО можна показати вид молекулярних електронних хмар, отриманих з вихідних атомних орбіталей шляхом перекриття їх (СМО) або, навпаки, відштовхування (РМО).

Для порівняння ММО і МВЗ розглянемо молекулу Нітрогена, обговорену раніше з позицій МВЗ. Заповнені повністю $1s$ -орбіталі атомів Нітрогена практично не беруть участь в утворенні зв'язків. Тому на два атома Нітрогена припадає лише 10 валентних електронів при $n = 2$ ($2s^2 2p^3$). $2s$ -Електрони повністю заселяють σ_{2s} - і σ_{2s} -МО. Вони не вносять вкладу в утворенні зв'язку, так як число електронів на ЗМО точно дорівнює числу електронів на РМО. Шість p -електронів розміщуються на МО так: два електрона - на σ_{2s} -МО, а чотири - на двох вироджених π_{2p} -МО. Отже, в молекулі Нітрогена є вісім зв'язуючих на два розпушуючих електрона, тобто

порядок зв'язку дорівнює трьом. В дійсності власне валентних електронів у атома Нітрогена всього три ($2p^3$), так як $2s$ -електрони, по суті, не беруть участь в утворенні хімічних зв'язків. Тому можна вважати, що в молекулі Нітрогена на ЗМО знаходиться шість електронів, а на РМО немає жодного. Цим і пояснюються велика енергія дисоціації N_2 на атоми і діаманетизм молекули Нітрогена.

З гетероатомних молекул на молекулу Нітрогена схожа за хімічною будовою і властивостями молекула монооксиду Карбона. Заселеність молекулярних орбіталей в СО точно така ж, як і в молекулі Нітрогена. Різниця полягає тільки в структурі АО: з боку Карбона беруть участь в утворенні МО чотири електрона, а з боку Оксигена - шість. Порядок зв'язку дорівнює трьом, тобто відповідає кратності зв'язку в СО згідно МВЗ.

У порівнянні з молекулою Нітрогену в молекулі Оксигена мається на два електрона більше. По-перше, порядок зв'язку в O_2 дорівнює двом. По-друге, на двох вироджених π_{2p} -РМО знаходиться по одному неспареному електрону (згідно з правилом Гунда). Вони-то і є "винуватцями" парамагнетизму молекули Оксигена. Таким чином, в ММО парамагнетизм O_2 обгрунтований строго науково і немає необхідності в постулювало трьохелектронний зв'язок.

Молекулярний йон Оксигену O_2^+ (діоксигеніл-катіон) в порівнянні з молекулою кисню має на один електрон менше. Це значить, що на π_{2p} -РМО буде знаходитися всього один електрон. Порядок зв'язку в O_2^+ дорівнює 2,5. Велика величина порядку зв'язку, і менша кількість електронів на РМО у O_2^+ призводять до того, що він міцніший молекули кисню. Енергія дисоціації молекули кисню на атоми дорівнює 497 кДж/моль, а для O_2^+ вона досягає 643 кДж/моль. Діоксигеніл-катіону ізоелектронна гетероатомна молекула оксиду Нітрогена (+2) з енергією дисоціації на атоми 627 кДж/моль. Отже, високу міцність молекули NO і її парамагнетизм можна передбачити на основі ММО. Це ще один переконливий доказ того, що такі молекули, як O_2 , NO та ін., в принципі не можна і, найголовніше, не потрібно намагатися інтерпретувати з точки зору МВЗ. Тоді відпадає необхідність вдаватися до формальних уявленням про трьохелектронні зв'язки. Таким чином, в ММО чітко проявляється принцип ізоелектронності, згідно з яким молекули з однаковим числом електронів володіють аналогічною картиною заселеності МО і, отже, мають подібну електронну структуру та близькі фізико-хімічні характеристики.

7.16 Порівняння МВЗ і ММО

МВЗ і ММО - це квантово-хімічні методи. Для них характерні такі

спільні риси в підході до опису хімічного зв'язку: 1) обидва методи є наближеними; 2) для даної молекули вони приводять до схожого результуючого розподілу електронів; 3) в обох методах найбільш істотні усуспільнення електронної щільності зв'язуючих електронів між ядрами і концентрування щільності електронної хмари між ними; 4) σ - і π -зв'язку відрізняються один від одного як за характером перекривання електронних хмар, так і за властивостями симетрії.

Ця спільність методів спостерігається лише для двухцентрових зв'язків, так як МВЗ на відміну від ММО не може в принципі розглядати багатоцентрові зв'язки. Кожен з обговорюваних методів володіє своїми перевагами і недоліками. Метод МО - більш загальний і універсальний. Його уявлення про повністю делокалізовані молекулярні орбіталі, що охоплюють всі ядра системи, прогресивні і фізично адекватні.

Однак ці уявлення, а також основна ідея ММО про делокалізовані орбіталі незвичні звичайному хімічному мисленню про локалізацію хімічного зв'язку, тобто про одну, двох або трьох пар електронів, що пов'язують тільки два атоми і не беруть участь у зв'язуванні інших атомів тієї ж молекули. Крім того, ММО трактує молекулу в цілому, тоді як для хімії важливіші характеристики її окремих атомних поєднань - валентних зв'язків і фрагментів молекули. У той же час ММО автоматично враховує порушені стани молекули, чого не можна сказати щодо МВЗ.

Обговорювані методи (МВЗ і ММО) не виключають один іншого, а взаємно доповнюють. Основні ідеї ММО були висловлені майже одночасно з концепціями МВЗ в 20-х роках ХХ століття. Однак довгий час ММО знаходився в забутті тільки тому, що він далекий від мови хімічних структурних формул. В цілому і МВЗ і ММО - квантово-хімічне обґрунтування і подальший розвиток теорії хімічної будови А. М. Бутлерова.

7.17 Металічний зв'язок

Метали відрізняються від інших речовин високими значеннями електро- і теплопровідності, а їх структури характеризуються високими координаційними числами. Про існування міжатомного зв'язку в металах свідчать енергії атомізації металів, які міняються в широких межах. Для порівняння тут вміщено дані по енергії атомізації таких типових ковалентних кристалів, як кремній і германій.

Таблиця 7.7

Енергії атомізації металів при 298 К

Метал	Енергія атомізації, кДж/моль	Метал	Енергія атомізації, кДж/моль	Металл	Енергія атомізації, кДж/моль
Li	263,8	Al	514	V	510,8
K	225,7	Ca	418	Nb	719
Na	181	In	332	Ta	781,7
Rb	128,3	Tl	239	Cr	395
Cs	125	Si	763	Mo	654
Cu	539	Ge	643,3	W	855
Ag	458	Sn	493,7	Ru	654
Au	383,5	Pb	291,8	Os	788,3

Порівняно невеликими енергіями атомізації характеризуються лужні і прості *sp*-метали. Для цих металів зверху вниз за періодичною системою відбувається закономірне зменшення значень енергій атомізації. Для перехідних металів спостерігаються великі величини енергій атомізації, співмірні з енергією ковалентних зв'язків.

Між *ковалентним* і *металевим* зв'язками є велика схожість - обидва типи хімічного зв'язку засновані на усупільненні валентних електронів. Тільки в металах усупільнені електрони обслуговують весь кристал, тобто вони повністю делокалізовані. Цим пояснюються відсутність просторової спрямованості металевого зв'язку і високі координаційні числа металевих структур. Це означає, що металевий зв'язок не проявляє властивостей насичуваності, таких характерних для ковалентного зв'язку. Делокалізація ж валентних електронів в металах є наслідком багатоцентрового характеру металевого зв'язку. Багатоцентровий металевий зв'язок забезпечує високу електричну провідність і теплопровідність металів.

Металевий зв'язок - багатоцентровий хімічний зв'язок з дефіцитом електронів в твердій або рідкій речовині, заснована на усупільненні зовнішніх електронів атомів. Таким чином, металевий зв'язок характерний тільки для конденсованого стану речовини. В паро- та газоподібному стані атоми всіх речовин, в тому числі і металів, пов'язані між собою тільки ковалентним зв'язком або не пов'язані взагалі.

Аналогія між ковалентним і металевим зв'язками підтверджується розподіл електронної щільності між атомними основами. Для обох типів зв'язків у просторі між атомними основами зберігається значна електронна

щільність, утворюючи електронні містки між взаємодіючими атомами. Різниця полягає в тому, що в ковалентного зв'язку електронні містки мають строго певні просторові напрямки, а у металевого зв'язку електронна щільність рівномірно розподілена по всіх напрямках.

В металах з їх високими координаційними числами спостерігається сильний недолік валентних електронів в порівнянні з двухелектронним і двухцентровим ковалентним зв'язком. З точки зору ММО металевий зв'язок характеризується дефіцитом електронів проти нормального ковалентного зв'язку. Тому порядок зв'язку в металах і істинних металідів може бути будь-яким дробовим числом. Звідси металіди, як правило, не підкоряються правилам класичної валентності, тобто ковалентності. Через це для істинних металідів неможливо передбачити їх формульний склад на основі класичних уявлень про валентність, а тому тут потрібні інші концепції.

Металевий зв'язок не виключає деякої частки ковалентності. Металевий зв'язок в чистому вигляді характерний тільки для лужних і лужноземельних металів. Ряд фізичних властивостей інших металів, особливо перехідних (температури плавлення і кипіння, енергія атомізації, твердість, міжатомні відстані), свідчать про подібність хімічного зв'язку в них тільки до металевого. Сучасними фізичними методами дослідження встановлено, що в перехідних металах лише невелика частина валентних електронів знаходиться в стані усупільнення. Число електронів, що належать всьому кристалу, невелике - 1 електрон/атом. Наприклад, такий типовий перехідний метал, як ніобій, має концентрацію спільних електронів всього лише 1,2 на один атом Nb. Інші ж електрони здійснюють спрямовані ковалентні зв'язки між сусідніми атомами.

Перекивання спрямованих електронних хмар спостерігається вже в простих *sp*-металах, але особливого розвитку досягає в перехідних *sd*-металах. Це пояснюється великими розмірами і складною геометрією *d*-електронних хмар.

У перехідних металах, що характеризуються високими температурами плавлення і кипіння, а також високими значеннями енергії атомізації, основний внесок в енергетику зв'язку вносить перекивання *d*-орбіталей з утворенням ковалентних зв'язків. Це особливо помітно для елементів середини вставних декад, атоми яких характеризуються максимальним числом неспарених електронів.

В даний час прийнято вважати, що всі основні властивості металів визначаються природою металевого зв'язку. Але найбільш специфічною властивістю металів, який якісно вирізняє їх від інших речовин в конденсованому стані, є негативний температурний коефіцієнт електричної провідності. Це означає, що метали з ростом температури зменшують

електричну провідність. А носіями електричного струму в металах якраз виступають усупільнені електрони.

На початку ХХ ст. Друде і Лоренц застосували до електронів провідності металів кінетичну теорію газів і ввели уявлення про електронний газ. Ця теорія вільних електронів добре пояснила закон Ома і зв'язок електричної провідності з теплопровідністю (закон Відемана-Франца), але не пояснила головної відмінності металів від інших твердих тіл, а саме температурну залежність електричної провідності. Дійсно, в теорії вільних електронів Друде і Лоренца кінетична енергія електронів дорівнює:

$$m_0 v^2 / 2 = 3/2 kT \quad (7.28), \quad (7.36)$$

де k - постійна Больцмана. З формули випливає, що з підвищенням температури швидкість руху електронів v повинна рости, а разом з нею і провідність. Однак зі зростанням температури електрична провідність падає і в цьому полягає характерна особливість металів.

Поведінка електронів провідності правильно описується квантовою теорією металів, яка являє собою додаток квантової статистики до металів. Її вихідні уявлення: 1) електрони системи невивразні; 2) обов'язкове виконання принципу Паулі, тобто в будь-якій системі в даному стані не може перебувати більше одного електрона з даної орієнтацією спіна; 3) зміна стану електронів визначається зміною хоча б одного з чотирьох квантових чисел. Розрахунки, проведені з урахуванням основних положень квантової статистики стосовно до металів, дозволяють вивести рівняння :

$$E_0 = 36,1 (E_0/V_0)^{2/3}, \quad (7.37)$$

де E_0 - енергія Фермі; n_0 - число електронів провідності на один атом; V_0 - молярний об'єм металу.

Таблиця 7.8

Значення енергії Фермі для металів І групи Періодичної системи (при $n_0 = 1$)

Метал	Li	Na	K	Rb	Cs	Cu	Ag	Au
E_0 , eV	4,74	3,16	2,06	1,76	1,53	7,10	5,52	5,56

Згідно квантової теорії, вже при $T = 0$ К енергія електронів в металах вимірюється кількома електрон-вольтами. За класичної теорії електронного газу, середня енергія електронів при кімнатній температурі (293,2 К) повинна дорівнювати $\sim 0,03$ eV. Таким чином, в дійсності (квантова теорія) електрони в металах вже при 0 К мають енергію на два порядки вище енергії,

розрахованої по кінетичній теорії газів при кімнатній температурі. Звідси підвищення температури практично не впливає на швидкість електронів. Такий стан системи називається виродженням. Отже, в металевому стані речовини електрони провідності енергетично виродилися.

Виродження електронів служить головною причиною, в результаті якої метали з підвищенням температури зменшують свою провідність. З ростом температури збільшується амплітуда коливань атомів у вузлах кристалічної решітки, що веде до більш інтенсивного розсіювання електронів. Через це довжина вільного пробігу електронів падає, що зменшує їх рухливість. Коливання атомних залшків решітки в сучасній фізиці уподібнюються стоячими звуковими хвилями. Кванти звукових хвиль називають *фононами*. З підвищенням температури енергія фононів зростає і разом з нею збільшується розсіювання електронів на фононах. Таким чином, падіння електричної провідності з ростом температури (металевий хід провідності) обумовлено зменшенням рухливості при практично незмінній концентрації електронів провідності.

7.18 Хімічний зв'язок в твердих неорганічних речовинах

В металах і металідах домінує металевий зв'язок, хоча і в них важливу роль відіграє ковалентна складова зв'язку. У твердих неорганічних речовин, що складаються з однакових атомів неметалічних, панівним міжатомним зв'язком є ковалентний. При взаємодії різних атомів з утворенням твердої речовини природа міжатомно зв'язку має більш складний характер. Саме фізико-хімічна природа зв'язку між неоднаковими атомами представляє найбільший інтерес, так як переважна більшість неорганічних сполук утворено поєднанням різнорідних атомів.

Дослідження хімічного зв'язку в твердих тілах сучасними фізичними та фізико-хімічними методами приводять до висновку про те, що міжатомний зв'язок у твердих неорганічних речовинах неоднозначний. Як і для молекул, міжатомний зв'язок у координаційних кристалах, за винятком металів і металідів, має ковалентний характер. Однак внаслідок різних значень ВЕН партнерів ковалентний зв'язок піддається поляризації, тобто електронна хмара зміщується в бік більш електронегативного атома. В результаті на ковалентність накладається певна частка йонності. Поляризація призводить до полярного ковалентного зв'язку. Крім того, вже при температурі, трохи відмінну від абсолютного нуля, існує ймовірність розпаду електронної пари, відповідальної за ковалентну зв'язку. Ця ймовірність зростає пропорційно температурі. А розпад електронної пари означає початок металізації зв'язку, так як ці електрони тепер належать всьому кристалу. Таким чином,

металізація зв'язку – другий етап узагальнення електронів, якщо вважати за перший етап утворення ковалентного зв'язку.

В цілому хімічний зв'язок між різнорідними атомами в твердих неорганічних речовин має *ковалентно-йонно-металевий* або *полярно-металевий характер*. Тоді стан електронів, що беруть участь у міжатомному зв'язку, може бути описана функцією,

$$\Psi = C_1\Psi_{\text{ков}} + C_2\Psi_{\text{йон}} + C_3\Psi_{\text{мет}}, \quad (7.38)$$

де коефіцієнти c_1 , c_2 , c_3 визначають частку ковалентного, йонного та металевого складових хімічного зв'язку і в сумі дорівнюють одиниці.

В залежності від того, яким із трьох коефіцієнтів в реально існуючій сполуці можна знехтувати, говорять про двоякий характер хімічного зв'язку. Наприклад, в сульфіді цинку коефіцієнт c_3 дуже малий тому міжатомний зв'язок в ньому є ковалентно-йонний. У антимоніді (стибіді індія) InSb, навпаки, практично відсутня йонна частка зв'язку ($c_2 \rightarrow 0$), тому в цій речовині хімічний зв'язок переважно ковалентно-металевий. У сполуці NaSb хімічний зв'язок має йонно-металічний характер, тобто $c_1 \rightarrow 0$.

7.19 Електростатична міжмолекулярна взаємодія

Це "сили Ван-дер-Ваальса". Ділиться на орієнтаційну, індукційну і дисперсійну.

Орієнтаційні сили, диполь-дипольне тяжіння. Здійснюється між молекулами, які є постійними диполями. В результаті безладного теплового руху молекул при їх зближенні один з одним однойменно заряджені кінці диполів взаємно відштовхуються, а протилежно заряджені притягуються. Чим більше полярні молекули, тим сильніше вони притягуються і тим самим більше орієнтаційна взаємодія. Енергія такої взаємодії обернено пропорційна кубу відстані між диполями.

Дисперсне тяжіння. Взаємодія між миттєвим і наведеним диполями. При зближенні молекул орієнтація мікродиполів перестає бути незалежною і їх поява і зникнення в різних молекулах відбувається в такт один одному. Синхронна поява і зникнення мікродиполів різних молекул супроводжується їх притяганням. Енергія такої взаємодії обернено пропорційна шостому ступеню відстані між диполями.

Індукційне тяжіння. Взаємодія між постійним диполем і наведеною (індукованим). Зустрічаються полярна і неполярна молекули. Під дією полярної молекули неполярна молекула деформується і в ній виникає (індукується) диполь. Індукований диполь притягається до постійного диполю полярної молекули і в свою чергу підсилює електричний момент диполя полярної молекули. Енергія такої взаємодії обернено пропорційна

шостому ступеню відстані між диполями.

Відносний внесок кожного з видів міжмолекулярних сил залежить в основному від двох властивостей взаємодіючих молекул: полярності і поляризованості (деформації). Чим вище полярність, тим значніша роль орієнтаційних сил: чим більше деформованість, тим значніша роль дисперсійних сил. Індукційні сили залежать від обох факторів, але самі зазвичай грають другорядну роль. Ван-дер-Ваальсові сили обумовлюють агрегатний стан речовини. Порівняно з ковалентним зв'язком Ван-дер-Ваальсова взаємодія дуже слабка.

7.20 Поняття про водневий і міжмолекулярний зв'язки

Водневий зв'язок широко поширений в природі і відіграє велику роль у багатьох хімічних і біологічних процесах. Водневий зв'язок можуть утворювати лише ті речовини, в молекулах яких атом водню пов'язаний з сильно електронегативними атомами: F, O, Cl, N, S і ін. Виникнення водневого зв'язку можна в першому наближенні пояснити дією електростатичних сил. Наприклад, в молекулі води електрони, що утворюють зв'язок H-O, зміщені до більш електронегативного атома Оксигена. Ядро атома Гідрогена (протон), в свою чергу, майже повністю позбавляється електронної хмари і між ним і негативно зарядженим атомом Оксигена сусідньої молекули води виникає електростатичне тяжіння.

Воно й призводить до утворення водневого зв'язку. Отже, утворення водневого зв'язку обумовлено специфікою будови атома водню, що складається з протона і електрона. Чим більше електрон атома Гідрогена відтягнути в бік іншого атома, пов'язаного з ним ковалентно, тим сильніше протон притягає електрони атома сусідньої молекули, утворюючи з ним додатковий зв'язок.

Енергія водневого зв'язку (8-40 кДж/моль), тобто на порядок менше енергії ковалентного зв'язку. Тим не менш цієї енергії цілком достатньо для асоціації молекул.

Водневий зв'язок може бути не тільки міжмолекулярний, але і внутрішньомолекулярний. Особливо велику роль внутрішньомолекулярний водневий зв'язок відіграє в утворенні низки високомолекулярних речовин, зокрема білків, нуклеїнових кислот і ін.

Перехід речовини з газоподібного в конденсований стан пояснюється наявністю сил міжмолекулярної взаємодії. Ці сили інакше називаються силами Ван-дер-Ваальса. Вони залежать, насамперед, від відстані між центрами взаємодіючих молекул. На великих відстанях ці сили нікчемно малі, що й спостерігається в газоподібних речовинах, молекули яких

знаходяться в безперервному хаотичному русі. У рідині відстань між молекулами менше, ніж в газі, і, відповідно, міжмолекулярні сили проявляються вже в більшому ступені. І, нарешті, в твердих тілах, де частинки здійснюють лише коливальні рухи біля певних центрів рівноваги, сили Ван-дер-Ваальса мають найбільше значення. Міжмолекулярні сили носять електростатичний характер і не мають властивість насичуваності. Вони набагато слабкіше внутрішньомолекулярних хімічних зв'язків. Саме наслідком невеликих значень енергії міжмолекулярного зв'язку є те, що молекулярні кристали плавляться при низьких температурах і мають високу летючість.

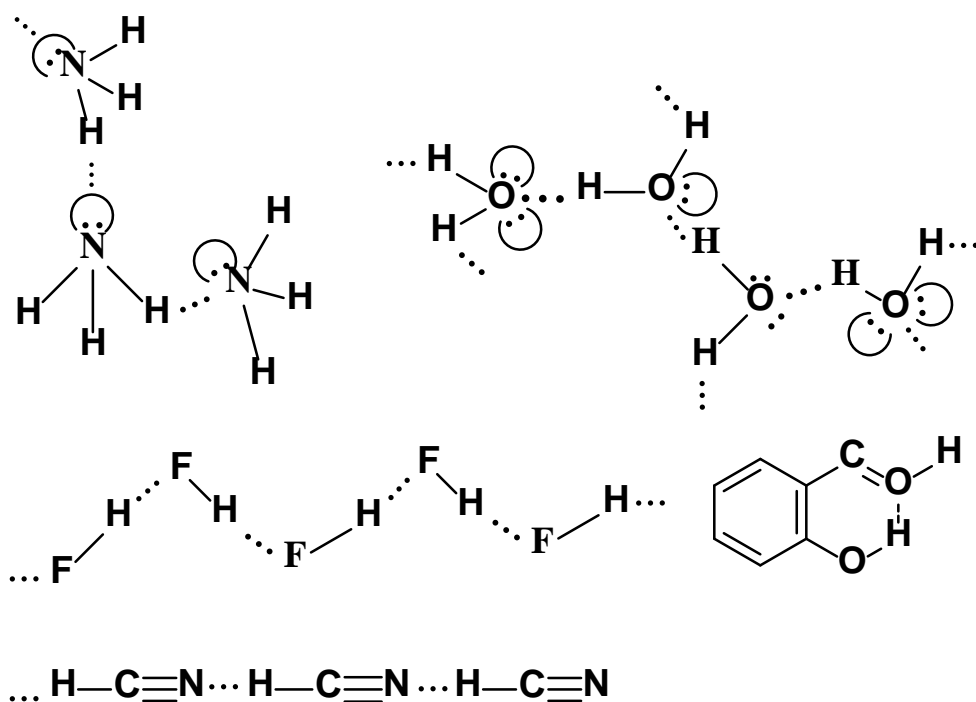


Рис. 7.3 Приклади речовин з водневим хімічним зв'язком

Тема 8. Вчення про розчин

Хімік і інженер, агроном і біолог постійно мають справу з різними розчинами і лише відносно рідко з чистими рідинами індивідуального складу. Тому вивчення розчинів стало нагальною потребою вже з перших кроків теоретичної хімії. До другої половини минулого століття намітилися два підходи до цієї проблеми, що відображають крайні точки зору. Для першого підходу характерний розгляд процесу розчинення насамперед як хімічного явища, а для другого - трактування розчинення, як процесу по перевазі фізичного. В хімічних теоріях передбачалося, що розчинена речовина і розчинник хімічно взаємодіють між собою. З фізичної точки зору розчинену речовину можна в першому випадку розглядати як у газоподібному стані і застосувати до неї закони кінетичної теорії газів. Підставою для розвитку цієї концепції була передбачувана аналогія між безладним рухом молекул газу і рухом частинок розчиненої речовини, які отримують поштовхи з боку молекул розчинника (Я. Вант-Гофф). Хімічну точку зору розвивав Д. І. Менделєєв, який створив сольватну теорію розчинів. Незважаючи на те, що ця теорія має хімічний характер, Д. І. Менделєєв прекрасно розумів значення фізичного дослідження і підкреслював, що «в розчинах видніше, ніж де-небудь, наскільки ці сторони природознавства зближені між собою».

Кожна зі шкіл домоглася важливих результатів і підготувала ґрунт для створення сучасної теорії розчинів, в якій беруть до уваги і хімічні, і фізичні фактори.

8.1 Визначення розчину

Розчини – однорідні суміші частинок (молекул, атомів або йонів), причому між частинками можливі хімічні і фізичні взаємодії. З точки зору теорії фаз розчини – це фази, яким властива безперервна зміна складу. Але склад розчинів можна змінити, зрозуміло, лише у відомих межах. Так, збільшуючи при даній температурі концентрацію однієї із складових частин розчину, легко досягти насичення: подальше збільшення концентрації призведе до появи осаду або виділення газу, і система перестане бути однорідною.

Якщо розчин повністю ізолювати від зовнішніх впливів, то його стан не буде змінюватися, яким би тривалим не було час спостереження. Це значить, що він знаходиться в термодинамічній рівновазі. Розчин солі у воді, бензолу в толуолі, кисню у воді і т. д. можуть служити прикладами рівноважних систем. Не всі розчини рівноважні: з колоїдного розчину золота,

наприклад, через деякий час випадає осад металу, в колоїдному розчині кремнієвої кислоти поступово відбуваються процеси укрупнення частинок і їх кристалізації. Не рівноважні колоїдні розчини мають велике значення в біології. Усі найважливіші білкові системи клітини представляють собою не рівноважні розчини. Дослідження їх складніше, ніж рівноважних, а властивості настільки специфічні, що область колоїдних не рівноважних розчинів виділилась в поширену, і самостійну гілку фізичної хімії.

8.2 Типи розчинів

Звичайне уявлення про розчини як про рідини з невичерпною кількістю типів розчинів. Розчини можуть бути рідкими, твердими і навіть газоподібними. До твердих розчинів відносяться, наприклад, деякі сплави і мінерали, а до газоподібним - суміші азоту з аміаком. У цих сумішах спостерігалось розшарування і утворення насичених розчинів аміаку в азоті та азоту в аміаку.

Розчини грають важливу роль в живій і неживій природі, а також науці і техніці. Фізіологічні процеси в організмах тварин і в рослинах, всілякі промислові процеси (наприклад, у виробництві лугів, солей), утворення осадових порід і тому подібне в більшості своїй протікають в розчинах. Розповсюдженість розчинів пояснюється, зокрема і тим, що процес розчинення мимовільний, тобто супроводжується спадом енергії Гіббса. Тому знайти чисті речовини в природних умовах або приготувати їх в лабораторії надзвичайно важко.

Протягом тривалого періоду розвитку хімії основними об'єктами дослідження були речовини постійного складу, що утворюються при деяких раціональних і строго фіксованих стехіометричних співвідношеннях компонентів, що було так званим "привілеєм дискретності" в хімії. Фази, що не підкоряються стехіометричним законам і мають змінний склад (зокрема, розчини), виключалися з розгляду в рамках класичної хімії. Бурхливий розвиток хімії в кінці XIX і початку XX ст., особливо вчення про хімічну рівновагу, теорію розчинів (Гіббс, Вант-Гофф, Ле Шательє, Д.І.Менделєєв, Д.П.Коновалов, Н.С. Курнаков) показало, що найбільш загальний випадок хімічної взаємодії - саме безперервність зміни складу залежно від умов отримання. А дискретність взаємодії, що проявляється в утворенні фаз постійного складу, є окремим випадком, хоча і дуже поширеним. У зв'язку з цим в даний час вивчення розчинів набуває абсолютно особливого сенсу, оскільки закономірності їх утворення і властивості в певному значенні застосовні для вивчення характеру хімічної взаємодії із загальних позицій.

Існує декілька формулювань, що характеризують розчини:

Розчини - це гомогенні термодинамічно стійкі системи, що складаються з 2-х і більше речовин, співвідношення яких визначається їх взаємною розчинністю.

Розчин - це однорідна система, що складається з двох і більше компонентів: розчинника, розчинених речовин і продуктів їх взаємодії.

Розчини - гомогенні системи змінного складу, що знаходяться в стані хімічної рівноваги.

8.3 Дисперсні системи і їх класифікація

Процес утворення розчину є проміжним між хімічним і механічним процесами. Склад розчинів в деякому інтервалі концентрацій, температур і тиску може змінюватися безперервно.

Розчин є гомогенною сумішшю, що складається щонайменше з двох компонентів. Частинки, з яких складається розчин, зазвичай настільки малі, що їх не можна побачити, це атоми, молекули або йони, і діаметр їх зазвичай не перевищує 5 нм (тобто $5 \cdot 10^{-9}$ м).

Суспензією називається гетерогенна суміш двох і більше компонентів. Вона складається з крупніших частинок компоненту (або компонентів) в середовищі переважаючого за масою рідкого компоненту. Після закінчення деякого часу частинки суспензії осідають на дно судини. Суспендовані (зважені) частинки зазвичай мають діаметр порядку 1000 нм (тобто 10^{-6} м або 1 мкм) і більше.

Приблизно у 1860 р. англійський хімік Томас Грем (1805-1869) виявив, що такі речовини, як клей, желатину, альбумін і крохмаль, дифундують в розчині дуже поволі: їх швидкості складають соті долі швидкостей дифузії звичайних розчинених речовин (наприклад, солі або цукру). Грем встановив також, що речовини цих двох типів помітно розрізняються за своєю здатністю проходити через мембрану, виготовлену з пергаменту або колодія; якщо розчин цукру і клею помістити в мішок з колодія і цей мішок опустити в проточну воду, то цукор швидко проникає через стінки мішка і переходить у воду, а клей залишається в мішку. Такий процес діалізу лежить в основі дуже зручного методу розділення речовин цих двох типів.

В даний час відомо, що ці відмінності в здатності проникати через проби мембрани і в швидкостях дифузії визначаються розмірами молекул розчиненої речовини. Речовини, поволі дифундуючі і не здібні до діалізу, Грем назвав **колоїдами** (від грецького слова *колла* - клей). Колоїди (колоїдні дисперсії) займають проміжне місце між розчинами і суспензіями. Колоїди складаються з переривчастої фази, так званої дисперсної фази, і безперервної фази, так званого дисперсійного середовища. Колоїди відрізняються від

суспензій розмірами частинок, що диспергують. Колоїдні частинки мають діаметр приблизно від 1 до 500 нм; вони не осідають і їх не можна відокремити від дисперсійного середовища звичайними методами, такими, як фільтрування або центрифугування.

Грем ввів терміни *зіль* - для колоїдного розчину (дисперсія твердої речовини в рідкому середовищі) і *гель* - для дисперсії, що має розвинену структуру, яка перешкоджає рухливості. Розчин желатину у воді при високих температурах є зілем, а при низьких температурах - гелем. *Гідрозолям* називають дисперсію у воді, а *аерозолям* - дисперсію твердої речовини в повітрі. *Емульсія* - колоїдна дисперсія однієї рідини в іншій. Найбільш відомі емульсії - це емульсії масла у воді або води в маслі. Мило - ефективний миючий засіб, воно має здатність перетворювати жири і масла на водні емульсії.

Ефект Тіндаля. Якщо пропускати промінь світла через колоїдну дисперсію, світло частково розсівається в ній. Це явище носить назву ефект Тіндаля. З ефектом Тіндаля знайомий кожний, хто спостерігав, як промінь сонячного світла проникає в темну заповнену кімнату або як промінь кінопроектора проходить через накурене приміщення. Якщо уважно постежити за таким променем світла, можна розрізнити в ньому безладні рухи крихітних іскорок. Це хаотичний рух розсіюючих світло частинок називається броунівським рухом. Його можна спостерігати у всіх прозорих або напівпрозорих колоїдах, що містять газоподібне або рідке дисперсне середовище.

При утворенні дійсного розчину (або просто розчину) розподілена в середовищі речовина диспергована до атомного або молекулярного рівня. Приклади таких систем численні: повітря (газоподібний розчин, що містить кисень, азот і так далі), рідкі водно-сольові системи, сплави мідь із золотом, що є прикладом твердих розчинів, і багато інших. Для дійсних розчинів – термодинамічно рівноважних систем, в протилежність суспензіям, характерна необмежена стабільність в часі. Найбільше значення мають рідкі, а останнім часом і тверді розчини, що знаходять широке застосування в самих різних галузях науки і техніки. Проміжне положення по ступеню дисперсності і властивостями займають колоїдні розчини. У них частинки речовини, що диспергує, є відносно простими агрегатами з розмірами, проміжними між дійсними розчинами і суспензіями. З цієї точки зору, колоїдні розчини можна розглядати як мікрогетерогенні системи. Розчини - це, як мінімум, двокомпонентні системи. Зазвичай *розчинником* вважають компонент, який в даних умовах знаходиться в тому ж агрегатному стані, що і утворюваний. Це визначення істотне лише тоді, коли речовини, що розчиняються, знаходяться в іншому агрегатному стані (наприклад,

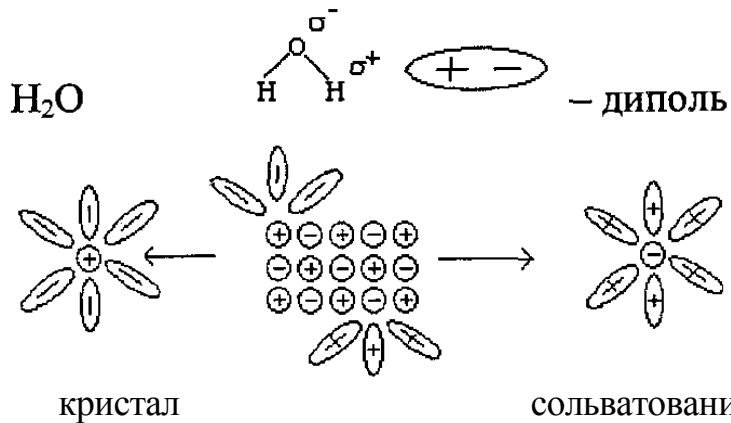
розчинення солей і газів у воді з утворенням рідких розчинів). Якщо ж компоненти, створюючи розчин, знаходяться в одному і тому ж агрегатному стані, то поняття розчинника і розчиненої речовини стають певною мірою умовними. В цьому випадку розчинником називають ту речовину, якої за масою або об'ємом більше.

8.4 Теорії утворення розчинів.

В ході розвитку науки були висловлені дві точки зору на природу розчинів:

Фізична теорія. С. Ареніус, Ст. Оствальд, Я. Вант-Гофф розглядали процес розчинення як механічний процес рівномірного розподілу частинок розчиненої речовини за всім обсягом розчинника. Розчинник приймали за індиферентне середовище. Іншими словами, розчини розглядалися як механічні суміші. За допомогою фізичної теорії вдалося пояснити деякі властивості розбавлених розчинів (підвищення температури кипіння, пониження температури замерзання, тиск пари над розчином і так далі), тобто ті властивості, які залежать від їх природи. В той же час фізична теорія не могла пояснити властивостей концентрованих розчинів.

Хімічна теорія (у 1887 році Д.І. Менделєєв, потім І.А. Каблуков, Н.С. Курнаков) розглядає розчини як системи, утворені частинками розчинника, розчиненої речовини і нестійких хімічних сполук, які утворюються між ними. Згідно з цією теорією, частинки розчиненої речовини взаємодіють з молекулами розчинника, внаслідок чого утворюються нестійкі сполуки змінного складу, звані сольватами (неводний розчинник) або гідратами (розчинник - вода). Гідрати (сольвати) виникають не за рахунок основних хімічних зв'язків, а за рахунок Ван-дер-Ваальсових сил, або водневого зв'язку. Оскільки енергія цих зв'язків невелика, то сполуки, що утворюються, неміцні. При розчиненні речовин з йонною структурою молекули розчинника утримуються біля йона силами йон-дипольної взаємодії. При розчиненні речовин з молекулярною структурою сольвати (гідрати) утворюються внаслідок диполь-дипольної взаємодії. Диполі розчиненої речовини можуть бути при цьому постійними (у речовин з полярними молекулами) або наведеними, тобто індукованими дією розчинника (у речовин з неполярними молекулами). Причиною їх утворення є водневий зв'язок, а також взаємодія між собою деяких полярних молекул. Наприклад, оболонки гідратів, що виникають при розчиненні NaCl (KCl) можна зобразити таким чином:



Між йонами і диполями розчинника виникають йон-дипольні зв'язки (взаємодія), що грають велику роль при розчиненні. Ступінь гідратації йонів, тобто число молекул води, пов'язаних з різними йонами, залежить від природи цих йонів.

Катіони гідратовані тим більшою мірою, чим більше їх радіус. Аніони менш гідратовані, ніж катіони. У основі йон-дипольної і диполь-дипольної взаємодії лежить електростатична взаємодія, донорно-акцепторний механізм (гідратація катіона), а також водневий зв'язок (гідратація аніонів). Підтвердженням теорії Д.І. Менделєєва послужили такі чинники:

- а) деякі гідрати можна виявити прямим спостереженням (сульфат міді II) — безводний безбарвний, а в розчині стає блакитним;
- б) багато гідратів можна бачити в кристалічному вигляді - це так звані кристалогідрати ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і так далі);
- в) розчинення часто супроводжується тепловим ефектом і зміною фізичних властивостей розчинів (наприклад, концентрація-зміна об'єму).

Все це свідчить про те, що розчинник не індиферентний по відношенню до розчиненої речовини. Проте слід зазначити, що оскільки розчини певною мірою проявляють властивості і механічних сумішей і хімічних сполук, то обидві теорії (фізична і хімічна) не виключають одна одну.

Сучасна теорія розчинення об'єднує фізичну і хімічну точку зору і дозволяє визначити процес розчинення як складний фізико-хімічний процес, що складається з двох стадій:

1. Стадія гідратації (сольватації), на якій молекули води оточують молекули речовини, утворюючи гідрати і сольвати. Підтвердженням цьому свідчить той факт, що багато хто з гідратів виділений в кристалічному вигляді. Це так звані кристалогідрати: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ і так далі. Включена в їх склад вода називається кристалізаційною.

2. Стадія розчинення, під час якої відбувається дифузія гідратів (сольватів) в різні частини системи, роблячи її однорідною.

Стадія гідратації екзотермічна (що узгоджується з принципом найменшої енергії), а стадія розчинення ендотермічна. Загальний тепловий ефект процесу складається з суми: $Q_{\text{заг}} = Q_{\text{ст.гідрат.}} + Q_{\text{ст.розчинен.}}$

$$\Delta H_{\text{заг}} = \Delta H_{\text{ст.гідрат.}} + \Delta H_{\text{ст.розчинен.}}$$

При цьому:

Якщо $\Delta H_{\text{ст.гідрат.}} > \Delta H_{\text{ст.розчинен.}}$, то при розчиненні таких речовин у воді виділяється тепло.

Наприклад: розчинення сірчаної кислоти у воді.

Якщо $\Delta H_{\text{ст.гідрат.}} < \Delta H_{\text{ст.розчинен.}}$, то для розчинення таких речовин у воді необхідно витратити енергію.

Наприклад: розчинення натрію тіосульфату у воді, розчинення сахарози у воді.

Якщо $\Delta H_{\text{ст.гідрат.}} \sim \Delta H_{\text{ст.розчинен.}}$, то на розчинення таких речовин температурний чинник майже не впливає.

Наприклад: розчинення натрій хлориду у воді. Таким чином, розчини є фізико-хімічними системами і займають проміжне положення між хімічними сполуками і механічними сумішами.

Як хімічні сполуки розчини:

- Однорідні.
- Характеризуються тепловими явищами.
- Контракцією (скорочення об'єму при змішуванні рідин).

Як механічні суміші розчини:

- ✓ Не підкоряються закону постійності складу.
- ✓ Можуть бути розділені на складові частини.

Розчинність - це здатність речовини розчинятися в тому або іншому розчиннику. Кількісно розчинність виражається числом грамів, яке можна розчинити в 100 г розчинника при даній температурі. На практиці розчинність твердих речовин виражають коефіцієнтом розчинності: маса речовини - 100г розчинника. За розчинністю у воді 10 г речовини:

- а) добре розчинні - в 100 г води розчиняється більше 10 г речовини;
- б) малорозчинні – в 100 г води розчиняється менше 1 г речовини;
- в) практично нерозчинні – в 100 г води розчиняється менше 0,1 г речовини.

Мірою розчинності речовини є концентрація його насиченого розчину. Розчини бувають ненасиченими, насиченими і перенасиченими.

Ненасиченим називається розчин, в якому ще може розчинятися речовина при даній температурі.

Розчин називається **насиченим**, якщо він знаходиться в рівновазі з розчиненою речовиною, тобто в насиченому розчині міститься граничний за даних умов вміст речовини. Це динамічна рівноважна система, в якій швидкість процесу розчинення рівна швидкості процесу кристалізації (випадання осаду розчиненої речовини з розчину).

Перенасиченим називається розчин, що містить речовини більше, ніж це визначається його розчинністю. Дані розчини готують в особливих умовах, вони дуже нестійкі, швидко переходять в насичені.

Розчинність залежить

- від природи речовини і розчинника. Цю залежність визначає емпіричне правило: «подібне розчиняється в подібному», тобто для розчинення йонних сполук і ковалентних полярних молекул краще використовувати полярні розчинники (наприклад, воду), неполярні речовини краще розчиняються в полярних і малополярних розчинниках (бензол, хлороформ, петролейний ефір і так далі);
- від температури.

При цьому:

а) розчинність твердих речовин і рідких з підвищенням температури, як правило, збільшується (можливі виключення, наприклад NaCl , AlCl_3 - майже не змінюється, CaC_2O_4 , Li_2CO_3 , CaCl_2 і так далі - зменшується);

б) розчинність газів при підвищенні температури зменшується. Графічно залежність розчинності від температури зображується у вигляді кривих, званих кривими розчинності.

- від тиску залежить тільки розчинність газів в рідинах і не залежить розчинність твердих речовин. Взаємна розчинність рідин мало залежить від тиску і зростає лише при дуже високому тиску (порядку тисячі атмосфер, або 100 тис. кПа).

Вплив тиску на розчинність газів в рідинах виражає *закон Генрі*: Маса газу, що розчиняється при постійній температурі в даному об'ємі рідини прямопропорційна парціальному тиску газу:

$$C = k \cdot p, \text{ де}$$

C — масова концентрація газу в насиченому розчині;

k — коефіцієнт пропорційності, званий константою Генрі;

p - парціальний тиск.

Слід проте відмітити, що гази підкоряються закону Генрі при не дуже високому тиску і лише в тому разі якщо вони не вступають в хімічну взаємодію з розчинником. Якщо над рідиною знаходиться суміш газів, то кожен газ розчиняється пропорційно своєму парціальному тиску (закон Генрі-Дальтона).

Закон розподілу характеризує розчинність речовини в системі, що складається з двох рідин, які не змішуються: речовина здатна розчинитися в двох рідинах, які не змішуються, розподіляється між ними так, що відношення його концентрацією в цих розчинниках при постійній температурі залишається незалежно від загальної кількості розчиненої речовини: $C_1/C_2=k$, де C_1 і C_2 концентрації речовини в першому і другому розчиннику; k - коефіцієнт розподілу.

Закон Сеченова: Чим вище концентрація солі в розчині, тим нижча розчинність в ній газів. Наприклад: при температурі 20°C і нормальному тиску в 1 мл води розчиняється 2,26 мл Cl_2 , а в 26% розчині натрію хлориду - тільки 0,3 мл. Цим користуються при зберіганні хлора над водою. Ця закономірність підтверджується при розчиненні твердих і рідких речовин.

Зменшення розчинності речовин у присутності солей називається висолюванням. М.І. Сеченов звернув увагу на розчинність оксиду вуглецю в крові, яка знижується при збільшенні концентрації солей у лімфі. Цей прийом використовується для виведення чадного газу з крові при отруєнні ним.

Тема 9. Способи вираження складу розчинів

Поняття «розчинник» і «розчинена речовина» втрачають сенс, коли мова йде про сумішах з приблизно рівними або близькими концентраціями компонентів. Спільним способом вираження складу розчину буде в цих випадках подання концентрацій за допомогою мольних часток або мольно-вагових відношеннях.

Мольна частка речовини в суміші є відношення числа молей цієї речовини до загального числа молей всіх речовин в суміші:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (9.1)$$

де x_i - мольна частка; n_i - число молей даної речовини.

Мольна частка вказує на число молей даної речовини в одному молі розчину. Сума молярних часток усіх складових частин дорівнює одиниці:

$$\sum n_i = 1 \quad (9.2)$$

Число молей даної речовини можна відносити до одиниці об'єму розчину V (отримана величина називається полярністю c_i) або до 1000 г розчинника, тоді отримуємо молярність m_i :

$$c_i = \frac{n_i}{V}, \quad m_i = \frac{n_i \cdot 1000}{n_0 m_0} \quad (9.2)$$

де V - об'єм розчину; n_0 і m_0 - число молей і молекулярна маса розчинника.

Часто виражають концентрацію в грам-еквівалентах на літр розчину (нормальність). Для технічних цілей користуються міліграм-еквівалентами, ваговими відсотками та іншими одиницями концентрації.

9.1 Парціальні мольні величини

Властивості розчинів залежать не тільки від природи розчиненої речовини і розчинника, а й від характеру взаємодії між ними. Дана екстенсивна властивість розчину, наприклад, його теплоємність, буде безупинно змінюватися в міру безперервної зміни складу розчину. Практично для визначення чисельного значення будь-якої властивості, віднесеного до моль розчиненої речовини, можна уявити дуже великий обсяг розчину даного складу, до якого додається один моль речовини. Обсяг розчину повинен бути настільки великий, що додавання одного моля істотно не впливає на його концентрацію. Тоді відповідна зміна, потрібної нам властивості буде близько до значення похідної властивості за складом.

Зміна властивості, яке відповідає зміні складу на 1 моль, називається парціальною, мольною величиною. Парціальні мольні величини

характеризують саме зміну властивостей і становляться вже інтенсивними величинами. Вони можуть відрізнятись від загальних властивостей розчинів не тільки за величиною, а й за знаком.

9.2 Класифікація розчинів

Існує кілька способів класифікації розчинів. Спираючись на величину електричної провідності, розрізняють розчини електролітів і неелектролітів. Якщо не обмежуватися тільки рівноважними системами, то можна класифікувати розчини за агрегатним станом середовища і тих частинок, які в ній розподілені.

З точки зору термодинаміки доцільно розрізняти ідеальні розчини і неідеальні (або реальні). В ідеальних розчинах, до яких реальні можуть тільки наближатися, внутрішня енергія кожного компонента не залежить від концентрації і парціальний молярний об'єм не змінюється при розчиненні. Компоненти при цьому змішуються, як ідеальні гази; передбачається, що сили взаємодії між частинками немає і речовини змішуються без виділення або поглинання теплоти. Введення поняття «ідеальний розчин» обґрунтоване теоретичними міркуваннями.

Розчини, що не задовольняють зазначені умови, відносять до реальних розчинів. Чим менша концентрація розчину, тим ближче він до ідеального розчину. Розчини ізотопів одного елемента в іншому майже точно підпорядковуються законам ідеальних розчинів. Однорідні суміші неполярних речовин (вуглеводнів) близькі до ідеальних розчинів при будь-яких концентраціях. Розчинам полярних речовин, особливо електролітів, властиве помітне відхилення від ідеальності вже при концентраціях, що відповідають мольній частці порядку однієї мільйонної. Характерною ознакою ідеальних розчинів є строге підпорядкування їх законам Вант-Гоффа і Рауля.

Розглянемо основні закони ідеальних розчинів, яким більш-менш точно підпорядковуються розбавлені розчини. Ці закони взаємно пов'язані і можуть бути виведені один з іншого.

9.3 Недоліки простого фізичного трактування розчинів

Основний недолік простий фізичної теорії розчинів полягає в ігноруванні хімічних взаємодій розчиненої речовини і розчинника.

Інший недолік теорії, що ототожнює стан речовини в розчині з газовим станом, обумовлений глибокими відмінностями в характері рухів частинок газу та частинок рідини. У газі молекули, рухаючись хаотично, після зіткнення часто міняють напрямлення руху і в період зіткнень проходять порівняно великі відстані; в рідині молекула після зіткнення залишаються

поблизу від свого партнера і як би «тупцює на місці», здійснюючи невеликі переміщення в обмеженою області. Лише після цього слідує порівняно великий стрибок, і молекула покидає ту «клітинку», в якій вона рухалася. Величезні сили тяжіння між молекулами рідини роблять рідини майже не стискуваними при тих тисках, з якими ми практично зустрічаємося. Йон або молекула в такому середовищі поведуться зовсім не так, як в газі, а тому аналогія між газом і розчином, по суті, неправомірна. Будова рідини, що є розчинником, має велике значення для стану розчиненої речовини, і не можна, як це було зроблено в теорії Вант-Гоффа, розглядати розчинену речовину без будь-якого впливу розчинника.

9.4 Розчин електrolітів. Теорія електrolітичної дисоціації

Припущення про існування в розчинах заряджених частинок висловлював ще Т. Гротгус в 1818 р, однак тільки С. Арреніус в 1883 р чітко сформулював принципи, які увійшли в науку під назвою теорії електrolітичної дисоціації. Згідно цієї теорії речовини, які проводять в розчинах електричний струм, розпадаються на заряджені складові частини (катіони і аніони), при цьому мають відповідно позитивної і негативний заряди. Електrolіти, що розпадаються на два йона (KCl, NaCl), називаються бінарними. Вони можуть бути одно-одновалентними (позначаються 1-1-електrolіт), двох-двовалентними (2-2-електrolіт) і т. д., електrolіти, що розпадаються на три йона називаються тернарними (K₂SO₄) (позначаються 2-1 або 1-2-електrolіт), ті які розпадаються на чотири йона (K₃PO₄) - кватернарними і т. д. Можна припустити, що в загальному випадку електrolіти розпадаються на йони лише частково. Частка, яку становлять дисоційованої молекули від всього числа молекул електrolіту, є ступінь його дисоціації:

$$\alpha = \frac{\text{число розклавшихся молекул}}{\text{число молекул до початку дисоціації}}$$

Розпад на йони є процес, що призводить до рівноваги. Тому, наприклад, для бінарного електrolіту типу MeA можна написати:



Це рівняння дисоціації, воно відповідає константі рівноваги:

$$\frac{c_{\text{Me}^+} c_{\text{A}^-}}{c_{\text{MeA}}} = K \quad (9.3)$$

Якщо загальна концентрація солі дорівнює c , то концентрації іонів Me^+ і A^- дорівнюють ca , а концентрація недисоційованих молекул

випадках становить $(1 - \alpha) c$. Підставивши ці значення в рівняння, одержимо $\frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} = K$, тобто вираження константи через ступінь дисоціації.

С. Арреніус припускав, що йони не взаємодіють один з одним, а розчини електролітів подібні до ідеальних газів, тобто всі їхні властивості визначаються числом, а не хімічної природою частинок. Незважаючи на крайню спрощеність такої моделі розчину, теорія електролітичної дисоціації була великим кроком вперед і послужила основою для створення теорії електропровідності, теорії електрорушійних сил та інших важливих розділів фізичної хімії.

Зокрема, вдалося пояснити, чому розчини електролітів не підпорядковуються рівнянню Вант-Гоффа, а показують підвищений по зрівняні з очікуваним осмотичний тиск. Вант-Гофф формально виправив рівняння $p = cRT$, ввівши в нього коефіцієнт i , який залежить від типу молекули електроліту. Наприклад, для молекул багатьох бінарних солей (NaCl, KCl) він дорівнював 1,86.

З точки зору цієї теорії підвищення осмотичного тиску пояснювалося збільшенням числа частинок в розчині внаслідок дисоціації. Фактичний склад розчину відповідає не простій суміші частинок розчинника і молекул розчиненої речовини, а являє собою систему, що містить, крім розчинника, йони електроліту і його недисоційовані молекули. Припустимо, що сіль MeA складається з катіона Me^+ і аніона A^- , вона частково дисоціює за рівнянням:



З 1 моль солі вийде після дисоціації $1 - \alpha$ моль недисоційованих молекул і 2α моль йонів, всього з одного моля утвориться:

$$1 - \alpha + 2\alpha = 1 + \alpha \text{ моль частинок, рахуючи і йони, і молекули.}$$

Звідси випливає, що якщо вихідна концентрація солі була рівна c , то після дисоціації вона зробиться рівною $c(1 + \alpha)$. Це значить, що коефіцієнт Вант-Гоффа дорівнює $i = 1 + \alpha$. Електроліти типу NaCl мають ступінь дисоціації близько 0,86, тому $i = 1 + 0,86 = 1,86$, як і було знайдено досвідченим шляхом. Якщо сіль розпадається не на два, а на n йонів, то аналогічне міркування покаже, що коефіцієнт Вант-Гоффа в цьому випадку буде дорівнює:

$$i = 1 + \alpha(n-1) \quad (9.4)$$

Коефіцієнт враховує явище електролітичної дисоціації. У всіх цих міркуваннях хімічна природа часток не береться до уваги, а мається значення тільки їх число у певному обсязі. Коефіцієнт I можна ввести в формулу, яка має пониження температури замерзання розчину (i відповідно в ебулоскопічну формулу):

$$\Delta T = \frac{RT^2}{L} \cdot \frac{gM_2}{GM_1} = \frac{RT^2}{L} \cdot \frac{n_2}{n_1} \quad (9.5)$$

де n_2 і n_1 - числа молей розчинника і розчиненої речовини.

Якщо мається бінарний електроліт зі ступенем дисоціації α , то з кожного його моля виходить $(1 + \alpha)$ моль частинок. Звідси випливає, що замість α ми повинні писати $(1 + \alpha) n_2$. Вираз $1 + \alpha = i$ є коефіцієнтом Вант-Гоффа. Звідси випливає:

$$\Delta T = \frac{in_2}{n_1} \cdot \frac{RT^2}{L} \quad (9.6)$$

Тому й мольне пониження точки замерзання, яке спостерігається при розчиненні 1 моль електроліту в 1000 г розчинника, буде в i разів більше. Знаючи молекулярну масу (M) твердого електроліта, можна знайти i , а отже, і ступінь дисоціації. Якщо електроліт дає при дисоціації йонів, то треба застосувати рівняння $i = 1 + \alpha(n - 1)$.

Теорія Арреніуса залишала відкритим питання про причини, що викликають розпад молекул на йони. Вони були з'ясовані пізніше. В результаті досліджень І. А. Каблукова було доведено, що енергія, необхідна для розпаду молекули або для розриву зв'язків в йоні у кристалі солі, виходить за рахунок процесу взаємодії розчиненої речовини з розчинником.

Енергія гідратації, що виділяється при з'єднанні молекул води з йонами електролітів, настільки велика, що її цілком вистачає для руйнування електростатичних зв'язків в кристалах солей. Поява навколо йона оболонки з молекул розчинника послаблює силу тяжіння протилежно заряджених йонів. Біля води діелектрична проникність дуже велика, тому у водних розчинах електроліти дисоціюють краще, ніж, наприклад, в спирті або бензолі.

Теорія електролітичної дисоціації, як показали досліди, застосовні до розбавлених розчинів слабких електролітів, у яких ступінь дисоціації мала. Концентровані розчини слабких електролітів і розчини сильних електролітів (що мають ступінь дисоціації, близький до одиниці) не підкоряються теорії Арреніуса. Тому в наступні роки було витрачено багато зусиль для розробки більш досконалої теорії сильних електролітів.

Ділення електролітів на сильні, які добре дисоціюють, і слабкі, які погано дисоціюють, не вичерпує всіх випадків взаємодії речовин в розчинах. Більш загальним є поділ на неасоційовані і асоційовані електроліти.

Неасоційовані електроліти існують в розчинах тільки у вигляді простих йонів, і між йонами не виникає жодних зв'язків. Такі розчини хлоридів, лужних металів, галогенідів та перхлоратів, лужноземельних металів, саме до них і відноситься термін «сильні електроліти».

Асоційовані електроліти можуть перебувати в розчині як у вигляді йонів, так і у вигляді молекул. До цієї групи належать всі кислоти. Деяка частина молекул кислот залишається недисоційованою, навіть у випадку сильних кислот. Так, доведено, що в концентрованих розчинах соляної кислоти знаходяться недисоційовані молекули (0,3% в 10 н. розчині). Сюди ж відносяться основи (але не гідроксиди лужних металів) і невелике число солей (хлорид ртуті).

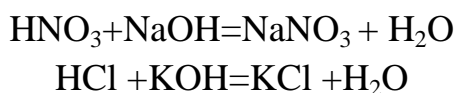
В розчинах солей спостерігається утворення йонних пар. Йонна пара представляє собою групу з катіонів та аніонів, які, хоча і рухаються разом, зберігають свою індивідуальність і не утворюють молекулу. Можливе виникнення і складніших поєднань йонів, наприклад йонних «трійників».

Всі ці чинники важко врахувати кількісно, і тому сучасні теорії розчинів, хоча і сильно відрізняються від перших примітивних представлень, все ж містять ще багато спрощень.

9.5 Йонні реакції

Більшість солей добре дисоціює у водних розчинах, отже, в розчині треба брати до уваги насамперед хімічну активність йонів. Йонні реакції, наприклад взаємодії йонів H^+ і OH^- , протікають дуже швидко. Це пояснюється тим, що енергія електростатичного притягання між йонами додається до енергії теплового руху. Йонам, які мають протилежні заряди, легше подолати бар'єр активації, легше набрати енергію, рівну енергії активації, ніж незарядженим частинкам. Тому практично кожне зіткнення між H^+ і OH^- веде до реакції. Йонні рівноваги внаслідок цього встановлюються миттєво, і довелося розробити спеціальні методи дослідження над швидких реакцій для вивчення подібних процесів.

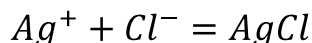
Спільність йонних процесів у реакцій, молекулярна форма яких здається різною, пояснює риси подібності між ними. Досвід показав, що при нейтралізації різних сильних кислот сильними основами виділяється одне і та ж кількість теплоти, рівна 57,1 кдж / г-екв, незалежно від природи кислоти і підстави. Цей факт не знаходив собі пояснення з точки зору молекулярних уявлень, але з точки зору теорії електролітичної дисоціації він легко пояснимо. У всіх випадках нейтралізації сильною кислотою сильною основи в по суті протікає одна і та ж реакція з'єднання йонів водню з йонами гідроксилу. Нехай в одному випадку азотна кислота реагує з гідроксидом натрію, а в іншому соляна кислота нейтралізується гідроксидом калію. У молекулярній формі реакції здаються різними:



Але, якщо написати їх у йонної формі, то обидві вони зводяться до одного процесу:

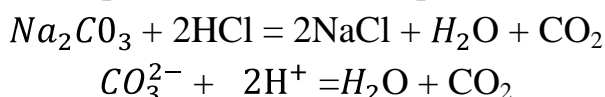


Аналогічний результат отримаємо, якщо проаналізувати реакції між сильними електролітами, пов'язані з утворенням погано розчинної солі, яка випадає в осад. Так, ті які добре дисоціюють і розчинні хлориди (у тому числі і соляна кислота) з різними розчинними солями срібла дають осад хлориду срібла, і єдиною реакцією, яка насправді протікає при їх взаємодії, є реакція:

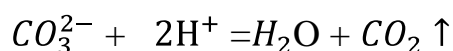
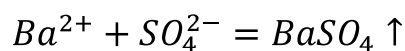


Те ж саме відноситься до реакцій утворення сульфату барію (при змішуванні розчинів сульфатів з розчинними солями барію), сульфату свинцю, сульфіді міді і т. д.

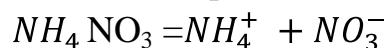
Речовина може віддалятися зі сфери взаємодії йонів не тільки у вигляді осаду, але і у вигляді газу, молекули якого не дисоційовані. При взаємодії карбонатів і сильних кислот при підвищених температурах карбонатна кислота практично повністю розкладається на карбон 4 оксид і воду:



В йонних рівняннях, що показують, який процес є в даній реакції переважаючим, прийнято формули речовин, які випадають в осад чи віддаляються у вигляді газів, писати в молекулярній формі (хоча кристали осаду солі фактично можуть бути і йонними). Іноді формулу осаду відзначають стрілкою, направленою вниз, а формулу газу - стрілкою, спрямованою вгору:



У всіх випадках розглянутих нами йонних рівнянь виділяють тільки заряди катіона і аніона. Як саме розподілені заряди між атомами, що утворюють той чи інший йон, поки обговорювати не будемо. Отже, рівняння:

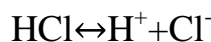


означає лише, що нітрат амонію дисоціює на йон NH_4^+ і NO_3^- йон. Перший несе загальний позитивний, а другий - загальний негативний заряд. Необхідно, також пам'ятати, що заряд молекули в цілому повинен бути рівний нулю і сума зарядів в лівій частині рівняння повинна дорівнювати сумі зарядів в правій частині.

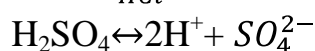
9.6 Йонні рівноваги

До реакцій між йонами застосовні закони хімічної кінетики і рівноваги. Тому можна сказати, що швидкість йонного процесу прямо пропорційна добутку концентрацій йонів, а в стані рівноваги швидкості прямої та зворотної реакції дорівнюють одна одній.

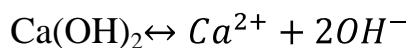
Отже, для реакції дисоціації електролітів кислот, основ, солей можна написати і відповідні константи рівноваги, наприклад;



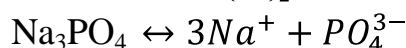
$$K = \frac{c_{\text{H}^+} + c_{\text{Cl}^-}}{c_{\text{HCl}}}$$



$$K = \frac{c_{\text{H}^+}^2 \cdot c_{\text{SO}_4^{2-}}}{c_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$$



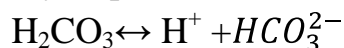
$$K = \frac{c_{\text{Ca}^{2+}} \cdot c_{\text{OH}^-}^2}{c_{\text{Ca(OH)}_2}}$$



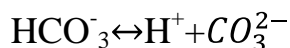
$$K = \frac{c_{\text{Na}^+}^3 \cdot c_{\text{PO}_4^{3-}}}{c_{\text{Na}_3\text{PO}_4}}$$

Так як константи часто являють собою дуже малі числа, то при розрахунках користуються логарифмами констант рівноваги K із зворотним знаком, відзначаючи їх буквою p . Символ pK позначає $\lg K$. У таблиці наведені константи рівноваги для деяких сполук.

Якщо електроліт дисоціює з утворенням декількох катіонів або аніонів, то дисоціація має ступінчастий характер, при цьому перші йони відщеплюються легше, чим наступні. Так, карбонатна кислота дисоціює спочатку за рівнянням:



потім йон бікарбонату відщеплює другий йон водню:



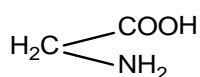
першому ступеню відповідає константа дисоціації;

$$K_1 = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{HCO}_3^-}}{c_{\text{H}_2\text{CO}_3}} = 5 \cdot 10^{-4}$$

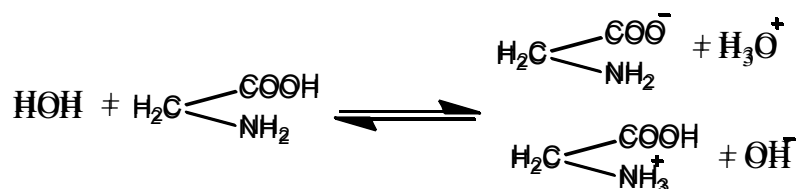
А другий:

$$K_1 = \frac{c_{H^+} \cdot c_{CO_3^{2-}}}{c_{HCO_3^-}} = 5,2 \cdot 10^{-11}$$

Ця різниця в величинах констант пояснюється тим, що від негативного зарядженого йона (HCO_3^-) важче відокремити протон, ніж від нейтральної молекули. Деякі органічні кислоти містять в одній молекулі кілька функціональних груп, з яких одні відщеплюють йони водню, т.д. Функціонують як кислотні, а інші проявляють основні властивості. Особливо важливий випадок амінокислот, що містять групи $COOH$ і NH_2 . Прикладом служить амінооцтова кислота:



Її дисоціація може йти за двома напрямками:

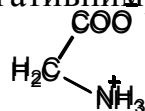


Константи дисоціації деяких електролітів при 298,1 К і 1 атм, які відщеплюють йон водню(по Мальвін-Хьюзу і Полінгу)

Електроліт	Рівняння дисоціації	$K_{a(b)}$
Нітритна кислота	$HNO_2 \rightleftharpoons NO_2^- + H^+$	$5,1 \cdot 10^{-4}$
Бензойна кислота	$HC_7H_5O_2 \rightleftharpoons C_7H_5O_2^- + H^+$	$6,14 \cdot 10^{-5}$
Гіпобромідна кислота	$HBrO \rightleftharpoons BrO^- + H^+$	$2,1 \cdot 10^{-9}$
Мурашина кислота	$HCOOH \rightleftharpoons HCOO^- + H^+$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Фтороводнева кислота	$HF \rightleftharpoons F^- + H^+$	$7,4 \cdot 10^{-4}$
Сульфітна кислота	$H_2SO_3 \rightleftharpoons HSO_3^- + H^+$ $HSO_3^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H^+$	$1,3 \cdot 10^{-2}$ $5,0 \cdot 10^{-6}$
Сульфідна кислота	$H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+$ $HS^- \rightleftharpoons S^{2-} + H^+$	$5,7 \cdot 10^{-8}$ $1,2 \cdot 10^{-13}$
Карбонатна кислота	$H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$ $HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$	$4,3 \cdot 10^{-7}$ $5,6 \cdot 10^{-11}$
Оцтова кислота	$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$	$1,8 \cdot 10^{-5}$

Фосфатна кислота	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$ $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$ $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$	$7,5 \cdot 10^{-3}$ $6,2 \cdot 10^{-8}$ $2,2 \cdot 10^{-13}$
Цианідна кислота	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{CN}^- + \text{H}^+$	$4,9 \cdot 10^{-10}$
Щавелевая кислота	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}^+$ $\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+$	$5,9 \cdot 10^{-2}$ $6,4 \cdot 10^{-4}$
Гідроксид амонія	$\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1,77 \cdot 10^{-5}$
Гідроксид свинця	$\text{Pb}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{PbOH}^+ + \text{OH}^-$ $\text{PbOH}^+ \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{OH}^-$	$9,6 \cdot 10^{-4}$ $3,0 \cdot 10^{-8}$
Гідроксид цинка	$\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{ZnOH}^+ + \text{OH}^-$ $\text{ZnOH}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{OH}^-$	$5,0 \cdot 10^{-5}$ $1,5 \cdot 10^{-9}$

Кожна з форм характеризується власною константою дисоціації. В розчинах, де є надлишок кислоти, дисоціація відбувається головним чином по лужному типу, у лужному середовищі - по кислотному. В розчинах, які мають помірні значення рН, велике число молекул знаходяться в стані йона з подвійним зарядом (позитивним і негативним):



Це цвітер-йони, вони містяться також в розчинах білків.

9.7 Поняття про активності

Робота хімічної реакції при стандартних умовах може бути виражена простим рівнянням, яке містить константу рівноваги:

$$A_{\text{п}} = RT \ln K \quad (9.7)$$

Якщо підставити в це рівняння константу, висловивши її через концентрації, то вийде неточний результат. Особливо значні відхилення від досвіду спостерігаються, коли застосовують такі рівняння до йонних реакцій, де концентрації великі. Чим більше концентрація речовини в розчині (або в газі), тим сильніше відрізняється швидкість реакції від очікуваної на підставі звичайного виразу закону дії мас. Константи швидкості реакції і константа рівноваги опиняються фактично залежними від концентрації. Це можна було передбачити, так як спрощені уявлення про розчині припустимі лише для сильно розбавлених розчинів, але робляться вже явно невірними при великих концентраціях. Для того щоб зберегти звичну і зручну форму вираження закону дії мас, роботи хімічної реакції тощо. Замість концентрацій вживають активності (a). Концентрації, помножені на поправочний коефіцієнт (коефіцієнт активності). В сильно розбавленому розчині коефіцієнт

активності дорівнює одиниці. Чим більш концентрований розчин, тим більше відрізняється активність від концентрації. Коефіцієнт активності позначають γ якщо концентрація виражена через мольні частки (x): $a = \gamma x$, або f , якщо концентрація виражена в моль / л (m): $a = fm$

Одним із важливих висновків теорії сильних електролітів було встановлення зв'язку між концентрацією і зарядом всіх йонів, що знаходяться в розчині, і коефіцієнтом активності у даного електроліту. Вплив йонів на величину γ виражається через «йонну силу». Йонною силою I називають половину суми добутків концентрацій всіх йонів на квадрати їх зарядів;

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (9.8)$$

де c_i - концентрація йона, а z_i — його заряд. Якщо електроліт складається з йонів А і В, що мають заряди z_1 та z_2 , то логарифм коефіцієнта активності дорівнює:

$$\lg \gamma = -Az_1 z_2 \sqrt{I} \quad (9.9)$$

У цьому рівнянні A є постійна, що залежить від температури і діелектричної проникності. Отже, на властивості даного електроліту впливають всі йони, що знаходяться в даному середовищі, а не тільки спільні з продуктами його власної дисоціації.

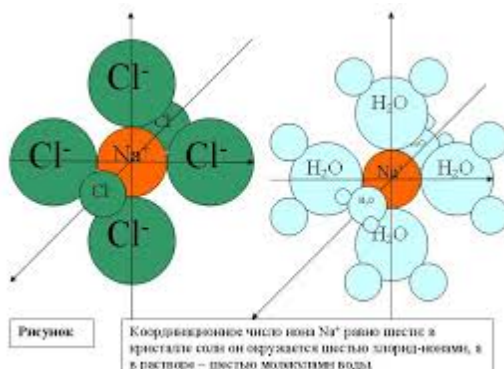
9.8 Гідратація в розчинах. Розвиток поглядів д. І. Менделєєва

Основна ідея сольватної теорії полягає в припущенні, що між розчинником і розчиненою речовиною відбувається хімічна взаємодія, в результаті якого виходять сполуки - сольвати (від слова *solutie* - розчин).

Сольватацію в сучасному розумінні слід відрізнити від асоціації. Асоціація - процес скупчення однакових частинок, тоді як сольватація (у водних розчинах - гідратація) відповідає взаємодії частинок, різних за своєю природою. Найменше число молекул розчинника, який утримує шар частинок розчинника, безпосередньо приєднаних до центральної частинки розчиненої речовини, утворює її сольватну оболонку. Зазвичай виникає кілька сольватних оболонок. Число молекул, що утворюють таку оболонку, визначити важко, так як не цілком зрозуміле питання про природу сольватації. В деяких випадках можна обчислити координаційне число сольватації по даним про кордон повної сольватації. Цей термін позначає такий стан розчину, коли всі молекули розчинника пов'язані в сольватних оболонках. Умовно можна розділити процеси сольватації на «фізичні», які є загальними для всіх систем, і «хімічні», специфічні для кожної системи.

При різко вираженій хімічній взаємодії утворюються типові комплексні з'єднання, склад яких надається розрахунку за квантомеханічним методом.

Гідратна оболонка навколо хлориду металу.



Але і в тих випадках, коли частка розчиненої речовини не є особливо сильним комплексоутворювачем, все-таки поблизу від неї утворюється впорядковане розташування молекул розчинника - ближній порядок, який вказує на існування сил тяжіння між розчиненими частинками і молекулами розчинника. На малюнку показано розміщення молекул води в першій гідратній оболонці, йона металу в концентрованому водному розчині хлориду двовалентного металу. Молекули води розташовані по кутах октаедра; великі білі кулі зображують йони хлору; в центрі знаходиться йон металу.

Молекули води розташовані по кутах октаедра; великі білі кулі зображують йони хлору; в центрі знаходиться йон металу.

При видаленні розчинника, наприклад при упарюванні водних розчинів солей, часто виділяються кристалогідрати - кристали солі, що містять молекули води (в певному відношенні до молекули солі). До них належать відомі сполуки: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Природа йона позначається на ступені гідратації. Чим менший радіус йона і вище його валентність, тим за інших рівних умов буде різкіше виражений ефект гідратації, т. д. Більше число молекул води він зможе втримати.

9.9 Теплоти розчинення, енергія гідратації

Відповідно до сольватної теорії при розчиненні повинен спостерігатися тепловий ефект, так як зміна запасу енергії взагалі характерна для хімічних процесів. Дійсно, в більшості випадків розчинення супроводжується тим чи іншим тепловим ефектом. З точки зору чисто фізичних уявлень розчинення, наприклад, кристалів солі - це насамперед дроблення масивного тіла на частинки атомних або молекулярних розмірів. Дроблення вимагає витрати енергії, і, отже, можна очікувати поглинання теплоти і відповідно охолодження розчину. При розчиненні деяких солей, наприклад радиніда

амонію, температура розчину насправді падає навіть нижче нуля. Однак дуже часто виділяється теплота, що вказує на хімічну взаємодію між розчинником і розчиненою речовиною. Так, безводний сульфат міді розчиняється у воді з виділенням значної кількості теплоти. В результаті реакції з водою сульфат утворює кристалогідрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Розчинення його вже не супроводжується виділенням теплоти.

Кількість теплоти, що виділяється при розчиненні, залежить від умов розчинення. Якщо потрібно визначити ту кількість теплоти, яка відповідає розчиненню 1 моль речовини (диференціальна теплота розчинення), то розчинення треба провести так, щоб концентрація розчину практично не змінилася, в іншому випадку перші порції будуть розчинятися в розчині меншій концентрації, ніж останні. Тому 1 моль треба розчинити в нескінченно великій кількості розчину або взяти нескінченно малу кількість речовини і, розчинивши його в кінцевій кількості розчинника, перерахувати тепловий ефект на 1 моль.

Диференціальні теплоти залежать від концентрації розчину. Якщо він нескінченно розбавлений, то відповідну теплоту називають «першою теплотою розчинення». При розчиненні в розчині, нескінченно близькому до насиченого, отримують «останню теплоту розчинення». Інтегральною теплотою розчинення називають тепловий ефект, який спостерігається, коли 1 моль речовини розчиняють в такій кількості розчинника, що виходить розчин певного складу.

Інтегральні і диференціальні теплоти сильно відрізняються в концентрованих розчинах і близькі один до одного в розбавлених. Між теплотою розчинення речовини, енергією кристалічної решітки і теплотою гідратації цієї речовини або продуктів його дисоціації існує зв'язок. Розглянемо процес розчинення солі. Для руйнування решітки потрібно затратити енергію. Якщо йони солі при розчиненні видаляються на великі відстані один від одного (виходить нескінченно розбавлений розчин), то виконана робота буде дорівнює енергії кристалічної решітки. В розчині йони приєднують молекули води енергія в цьому процесі виділяється. Фактична зміна енергії. Теплота розчинення A дорівнюватиме різниці між сумою енергії гідратації йонів $\sum q$ та енергії кристалічної решітки:

$$A = \sum q - U_{(9.10)}$$

Зрозуміло, що якщо енергія гідратації менше енергії решітки, то процес гідратації не зможе покрити витрату енергії на поділ йонів (на руйнування решітки) і сіль не перейде в розчин; навпаки, якщо енергія гідратації більше енергії решітки, відбудеться розчинення. Енергії решітки обчислюються з термохімічних даних. Теплота розчинення доступна прямому

калориметричному вимірюванню, і тому теплоту гідратації солі (солі в цілому, але не окремих йонів) обчислити цілком можливо. Зазвичай теплоти гідратації виражаються десятками або сотнями тисяч джоулів на 1 моль солі. При визначенні теплоти і енергії гідратації виникає питання про те, як ділити між катіоном і аніоном сумарну теплоту і енергію, отриману для солі в цілому.

К. П. Міщенко прийняв в якості вихідного допущення, що теплоти гідратації йонів цезію і йоду ($\text{Cs}^+ + \text{I}^-$) однакові. Були запропоновані й інші вихідні гіпотези, але припущення К. П. Міщенко, як показали великі дослідження А. Ф. Капустинського і К. Б. Яцимирського, найкращим чином узгоджується з експериментальним матеріалом.

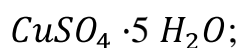
Підводячи підсумок цими даними, можна стверджувати, що йони завжди оточені більш чи менш міцною сольватною оболонкою, яка має іншу геометричну будову, ніж розчинник. При цьому між оболонкою і середовищем відбувається обмін молекулами розчинника. Чим міцніший зв'язок йона і молекул розчинника (першого ближчого до нього шару), тим більше схожий сольват на хімічну сполуку.

У міру підвищення концентрації солі в розчині структура його набуває все більшу схожість зі структурою кристалогідрата.

Отже, якщо почати з чистої рідини, наприклад води, додати до неї сіль, поступово збільшуючи її концентрацію, то спочатку йони солі будуть трохи спотворювати структуру води, потім структура гідратного шару стане переважаючою і, нарешті, будова системи буде вже відповідати структурі типового кристалогідрату. У проміжних станах можлива наявність двох структур: води і кристалогідрата (за О. Я. Самойлова). Роботи В. К. Семенченко, М. І. Шахпаронова, К. П. Міщенко, А. М. Сухотина, В. І. Данилова та інші довели існування в розчинах і расплавах неоднорідностей і структур різних типів.

У твердих кристалогідратів молекули води оточують катіони солі, а деякі з них розташовані між катіоном і аніоном. В солях магнію, алюмінію, нікелю, заліза мається група з шести молекул води, що оточують катіон і розташованих по кутах октаедра, наприклад: $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

В сульфаті міді $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ чотири молекули води розміщуються поблизу йона міді, а п'ята молекула пов'язана з киснем сульфатної групи. Недисоційовані молекули утворюють сольвати, і зокрема гідрати.



заштриховані круги – групи SO_4^{2-} (малий концентричний круг – йон сірки в центрі тетраедра SO_4^{2-}); світлі круги – молекули води; малі круги, відмічено жирними – йони міді; великий круг в центрі – молекули води, зв'язана з двома йонами кисню сульфатних груп і з другою молекулою води.

Гідрат хлору $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ відомий ще з часів Фарадея, що досліджував цю сполуку. Гідрати газів нестійкі і розкладаються вже при кімнатній температурі. При підвищених тисках можна отримати численні гідрати особливого роду. Це продукти впровадження молекул газів в проміжки між молекулами води — клатратної спорлуки. Хімічна взаємодія тут виражено слабо значення має співвідношення розмірів молекул газу і порожнин між молекулами води.

9.10 Вплив йонів на структуру води

Йони електролітів у водних розчинах істотно змінюють структуру води. Загальна картина впливу йона на навколишнє його середовище може бути представлена як перебудова, пов'язана з двома процесами: з одного боку, молекули води, займаючи певні місця навколо йона, стають елементами нової структури, а з іншого колишня структура води поблизу йона «плавиться» і зникає.

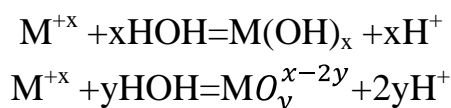
Невеликі йони, наприклад йон літію, мають впорядковану гідратну оболонку і на будову довколишніх шарів води впливають слабо, великі йони (йон цезію), що володіють менш жорстко організованою гідратною оболонкою, сильніше спотворюють структуру води в шарах, прилеглих до гідратованого йону. В результаті відбувається зменшення в'язкості і зростає рухливість йона.

О. Я. Самойлов розвинув теоретичну концепцію, згідно з якою для гідrataції характерно не зв'язування води йонами, а вплив їх на рух (трансляційний рух) молекул води. Він показав також, що деякі йони знижують, а інші підвищують рухливість молекул води (в цьому випадку спостерігається «негативна гідrataція»). Енергія зв'язку молекул води з йоном може бути і дуже велика це обставина не позначається на швидкості обміну молекул між гідратної оболонкою і навколишнім середовищем. Для швидкості обміну вирішальним є зміна енергії на малій відстані між гідратної оболонкою і середовищем. Обмін між гідратної оболонкою і середовищем досліджували ізотопними методами, і з'ясувалося, що швидкість обміну визначається не міцністю сполук, а рухливістю атомів в сполуці. Характером зв'язку. Для більш полярних зв'язків швидкість обміну буде більше.

9.11 Крайні випадки взаємодії іона і води

Процес гідратації супроводжується зміною стану йона і молекул води. Поляризується дію, яка чиниться йоном на молекули води, проявляється іноді у зміні забарвлення. Блакитне забарвлення розчинів солей міді пов'язана з поляризуючою дією йона міді на молекули води. Заміщення молекул води на молекули аміаку, які ще сильніше поляризуються, призводить до підвищення інтенсивності забарвлення (аміакат міді забарвлені в темно-синій колір). Електронна оболонка йона металу також відчуває вплив електричних полів молекул розчинника: ефект поляризації є загальному випадку взаємним.

При ще більш сильних взаємодіях всередині частинки гідрату може відбутися хімічна реакція. Центральний катіон, сильно притягає йон гідроксилу або кисню і відштовхуючи йони водню, утворює гідроксид або аніон кислоти за схемою:



Йон водню завжди пов'язаний з однією молекулою води. Сполука або H_3O^+ називається йоном гідроксонія. Йон гідроксонія утворюється у всіх водних розчинах, і слід було б в рівняннях з його участю писати не просто H^+ (такого йона у водних розчинах немає), а H_3O^+ . Заради скорочення запису цим правилом зазвичай нехтують

9.12 Добуток розчинності, йонний добуток. Константа дисоціації.

Вираз константи рівноваги солі, які дисоціюють на йони, спрощується, якщо розчин солі насичений і концентрація постійна. Такі розчини практично найчастіше зустрічаються в аналітичній роботі при дослідженні погано розчинних речовин: галогенідів срібла, різних сульфідів і т. д. Наприклад, в розчині хлориду срібла, що містить осад цієї солі, концентрація молекул хлориду постійна $C_{\text{AgCl}} = \text{const}$, а тому можна написати:

$$C_{\text{Ag}} \cdot C_{\text{Cl}} = \text{const} = L_{\text{AgCl}} \text{ (при } T = \text{const)}$$

$$K = \frac{c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-}}{c_{\text{AgCl}}} \quad (9.11)$$

Аналогічне рівняння буде справедливе для будь-якої солі, якщо вона взята в насиченому розчині (що знаходиться в рівновазі з твердою сіллю). Добуток концентрацій йонів в такому розчині називається розчинністю розчинності солі.

Величина добутку розчинності грає важливу роль при визначенні умов, в яких може відбуватися випадання речовини в осад або його розчинення.

Якщо в розчині присутні, наприклад, йони срібла і хлору, то осад хлориду срібла не утворюється до тих пір, поки добуток концентрацій цих іонів $C_{Ag^+} \cdot C_{Cl^-}$ залишається меншим, ніж добуток розчинності L_{AgCl} . Але як тільки добуток реакції зробиться більше величини L_{AgCl} почнеться випадання осаду хлориду. Звідси випливає, що концентрації йона срібла і хлору можуть бути однаковими або різними осад утворюється лише тоді, коли добуток $c_{Ag^+} \cdot c_{Cl^-}$ перевищить L . З цієї причини розчинність хлориду срібла в розчині, який має підвищену концентрацію йонів хлору, менше, ніж у воді. Цим користуються в аналітичній хімії: для зменшення втрат речовини промивання ведуть водою, що містить речовину, що знижує розчинність осаду. Так, промиваючи осад хлориду срібла, додають до води соляну кислоту, при очищенні сульфідів металу користуються розчинністю сірководню і т. д. Аналогічно для дисоціації води $H_2O = H^+ + OH^-$ можна написати:

$$K = \frac{c_{H^+} \cdot c_{OH^-}}{c_{H_2O}} \quad (9.12)$$

Ввиду низької степені дисоціації концентрація молекул H_2O практично постійна, тому можна написати

$$c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = K_w$$

K_w носить назву йонний показник води.

Отже, і в кислих розчинах, і в лужних, попри розбіжності в концентраціях водневих йон добуток залишається постійним: $K_w = c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = 10^{-14}$ (при $22^\circ C$); так, з підвищенням температури йонний добуток води збільшується.

Якщо розчин нейтральний, якщо він містить йони водню і гідроксилу в рівних концентраціях, то

$$c_{H^+} = c_{OH^-} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ г-йон/л}$$

Логарифм концентрації водневих йонів, узятий з оберненим знаком, позначається рН. Тоді $pH = -\lg c_{H^+}$ або, більш точно, $pH = -\lg a_{H^+}$, a_{H^+} — активність.

В нейтральному середовищі, очевидно, $pH = 7$, в кислому $pH < 7$, в лужному $pH > 7$.

Знаючи рН розчину, наприклад, слабкої кислоти, можна обчислити значення константи дисоціації K_A . Дійсно, припустимо, що маєтся розчин слабкої кислоти, нормальність якого n і рН відомий. Написавши константу рівноваги кислоти:

$$K = \frac{c_{H^+} \cdot c_{A^-}}{c_{HA}} \text{ берем до уваги, що: } c_{H^+} = c_{A^-}$$

Диссоціація води мала, і концентрацією йонів H^+ , утворюючись за рахунок води, можна знехтувати.

$$C_{H^+} = 10^{-pH}$$

$$C_{HA} = n - C_{H^+}$$

Наприклад, якщо дано 0,1 н. розчину оцтової кислоти, у якої $pH = 2,87$, то

$$C_{H^+} = C_{A^-} = 10^{-2,87} = 1,34 \cdot 10^{-3}$$

$$C_{HA} = 0,1 - 1,34 \cdot 10^{-3} = 0,099$$

Звідси:

$$K_A = \frac{(1,34 \cdot 10^{-3})^2}{0,099} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Навпаки, якщо дано K_A , то можна обчислити pH розчину слабкої кислоти:

$$C_{H^+} = K_A \frac{C_{HA}}{C_{A^-}}$$

але так як

$$C_{H^+} = C_{A^-}$$

то

$$C_{H^+}^2 = K_A C_{HA}$$

$$C_{H^+} = \sqrt{K_A C_{HA}}$$

$$pH = -\frac{1}{2} [\lg K_A + \lg C_{HA}] \quad (9.13)$$

Якщо кислота дуже слабка, концентрація майже дорівнює загальній концентрації кислоти і тоді можна написати $C_{H^+} = \sqrt{K_A C_{кисл}}$ концентрація йонів водню виявляється пропорційною кореню квадратному з концентрації даної кислоти. Якщо взяті різні кислоти (слабкі), то, прийнявши їх концентрації рівними одиниці, бачимо, що концентрація йонів водню дорівнює в таких розчинах кореню квадратному з константи рівноваги кислоти. Наприклад, в нормальних розчинах кислот $HClO$, $HBrO$, HIO (константи дисоціації яких рівні відповідно $3,2 \cdot 10^{-8}$, $2 \cdot 10^{-9}$, $1 \cdot 10^{-11}$ концентрації йонів водню приблизно складають $1,4 \cdot 10^{-4}$, $1,3 \cdot 10^{-4,5}$, $1 \cdot 10^{-5,5}$ відповідає значенням pH : 4; 4,5, 5,5. Цей розрахунок, звичайно, наближений, але він зручний для швидкої орієнтації.

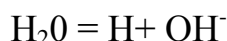
9.13 Протоліфічна теорія кислот і основ

В хімії довгий час дотримувалися погляду, згідно з яким кислотні властивості розчину повинні бути пов'язані з присутністю в ньому йонів водню. Йони водню зумовлюють певне забарвлення індикаторів, ці ж йони викликають і каталітичні ефекти, зокрема прискорюють процеси гідролізу, муторотації глюкози та ін. Проте надалі було з'ясовано, що каталітичні властивості притаманні не тільки йонам водню, але і молекулам кислот, йону гідроксилу і навіть молекулі води.

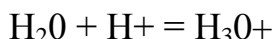
Крім того, були отримані безперечні докази того, що йон водню у вільному стані взагалі не існує у водних розчинах. Енергія утворення сполуки йона водню з молекулою води (енергія утворення йона гідроксонія H_3O^+) у деяких випадках становить приблизно 756 кдж / г-йон (енергія гідратації йона H^+ ще більше - близько 1092 кдж / г-йон) ця енергія настільки велика, що практично можна вважати, що у водних розчинах всі йони водню пов'язані з молекулами води. Таким чином, не йон водню сам по собі, а здатність приєднувати або віддавати протон обумовлює всі ті ефекти, які викликаються різними сполуками в процесі каталізу в розчинах. Я. Бренстед запропонував називати кислотою сполуку, здатне в даних умовах відщеплювати протон, а основи — сполуки, здатні в даних умовах приєднувати протон:



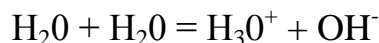
При зміні умов сполука, яка відщеплює протон, може придбати здатність його приєднувати, т. д. Кислота може перетворитися на основу. Наприклад, рівняння:



показує, що вода відіграє роль кислоти, а рівняння

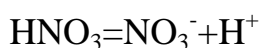


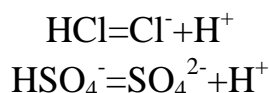
свідчить, що вода може бути і основою, так як в цьому випадку вона приєднує протон. Загалом рівнянні, виражаючи йонну рівновагу у воді, одна молекула води відіграє роль основи, а інша кислоти:



Йон OH^- - основа, так як він приєднує протон; до основи відноситься і аміак (приєднуючи протон, він переходить в йон амонію). Йон амонію повинен вважатися кислотою, так як він може відщепити йон водню. Взагалі будь-який аніон проявляє в тій чи іншій міру властивості основи. Напишемо декілька прикладів, що показують, наскільки широким, є визначення Бренстеда:

Кислота: Основа:

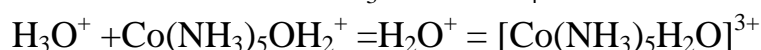
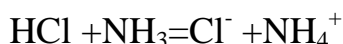
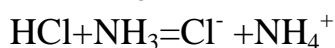
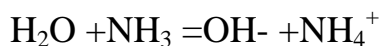
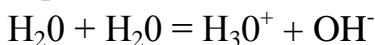




Так як вільних протонів в розчинах немає, то взаємодія кислотою з основою завжди можна виразити загальною схемою:

Такі пари кислот і основ називають спряженими або кореспондуючими.

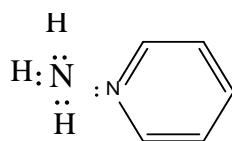
В рівняннях:



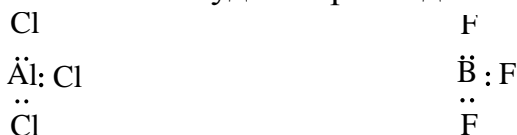
Перші формули зліва відображають [кислоту] ₁, другі [основу] ₂, а справа відповідно до перших формул— це [основа] ₁, а другі—[кислоти] ₂. Отже кислоти і основи можуть бути як йони, так і будь-якої молекули, здатні до відщеплення або приєднання йон. Важливим наслідком з теорії Бренстеда є висновок про роль розчинника у визначенні сили кислот.

9.14 Кислоти і основи Льюїса

Досвід показав, що деякі типово кислі властивості, наприклад здатність змінювати колір індикатора, проявляють не тільки сполуки, що містять йон Н⁺. На цій підставі була висунута більш загальна точка зору на природу кислот. Г. Льюїс запропонував вважати кислотами речовини, здатні приєднувати електронну пару, а основами - речовини, що мають незагальнену пару електронів. З точки зору Г. Льюїса, основами є, наприклад, аміак і піридин, так як в їх молекулах мають місце неподільна пара електронів:



а кислотою буде наприклад алюміній хлорид або фтори бора:



Вони прагнуть приєднати пару електронів.

Взаємодія кислот і основ приводить до утворення сполук, аналогічні солям,— електронні пари при цьому приєднуються:



Тема 10. Колігативні властивості розчинів

10.1 Закон Генрі. Закон розподілу

Тиск пари розчиненої речовини пропорційний його концентрації в розчині. Якщо виразити концентрацію розчиненої речовини в мольних частках (N), то закон Генрі можна записати так:

$$p = gN(10.1)$$

де g — константа.

Введемо в двохфазну систему яку-небудь речовину; вона в загальному випадку розподілиться між обома фазами. Якщо в обох фазах молекулярна маса розподіленої речовини одна і та сама й розчин його підпорядковується простим газовим законам, то справедлива наступна закономірність: відношення концентрацій речовини, розподіленої між двома фазами при даній температурі, є величиною незмінною (постійною).

Розглянемо газ, що знаходиться в рівновазі з розчином того ж газу, в рідині. Позначимо концентрацію газу в рідкій фазі c_1 , газоподібній фазі c_2 :

$$\frac{c_1}{c_2} = \text{const}(10.2)$$

Концентрація газу в газоподібній фазі пропорційна його тиску $c_2 = kp$ звідси:

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{c_1}{kp} = \text{const}, \text{ або } c_1 = gp, (10.3)$$

де $g = k \cdot \text{const}$ є константою закону Генрі, окремого випадку загального закону розподілу. Якщо над рідиною міститься суміш газів, то p відповідає парціальному тиску даного газу.

В. Г. Хлопин в 20-х роках, досліджуючи розподіл малих кількостей радіоактивних речовин між розчином і твердою кристалічною фазою, ізоморфній радіоактивній речовині, довів, що при досягненні термодинамічної рівноваги між кристалами і розчином радіоактивна домішка розподіляється між твердою і рідкою фазами за законом:

$$\frac{c_T}{c_{ж}} = K(10.4)$$

де c_T і $c_{ж}$ — концентрації радіоактивного компонента в твердій і рідкій фазах, а K - постійна величина.

Концентрації радіоактивних компонентів в досліджах Хлопина були дуже малими (10^{-3} — 10^{-10} моль/л), тому при кристалізації склад фаз (розчинна кристали) практично залишався незмінним.

Закон Хлопина (окремий випадок закону розподілу) виявився дуже корисним в роботах з дослідження рівноваги між розчинами і твердими фазами і при вивченні методів концентрування радіоактивних ізотопів.

10.2 Закон Рауля

Згідно з цим законом тиск пари речовини над розчином дорівнює тиску пари чистого речовини, помноженому на його мольну частку в розчині. Якщо речовини А і В мають в чистому вигляді тиск парів, p_A^0 , p_B^0 то в суміші n_A молей А і n_B молей В при тій же температурі він дорівнюватиме:

Тиск пари А:

$$p_A = p_A^0 \frac{n_A}{n_A + n_B} = p_A^0 N_A \quad (10.5)$$

Тиск пари В:

$$p_B = p_B^0 \frac{n_B}{n_A + n_B} = p_B^0 N_B \quad (10.6)$$

Розглянемо конкретний приклад. Нехай в N молях води розчинено n молей цукру. Тоді мольна частка води буде $\frac{N}{n+N}$, цукру $\frac{n}{n+N}$. Тиск водяної пари над розчином цукру дорівнюватиме:

$$p_1 = p_0 \frac{N}{n+N} \quad (10.7)$$

де p_0 – тиск водяної пари над чистою водою.

Перетворення цього рівняння дає:

$$\frac{p_1}{p_0} = \frac{N}{n+N}, \frac{p_1 - p_0}{p_0} = \frac{-n}{n+N}, \frac{p_0 - p_1}{p_0} = \frac{n}{n+N}, p_0 - p_1 = \Delta p, \frac{\Delta p}{p_0} = \frac{n}{n+N} \quad (10.8)$$

т.ч. відносне пониження тиску пари $\frac{\Delta p}{p_0}$ дорівнює мольній частці розчиненої речовини.

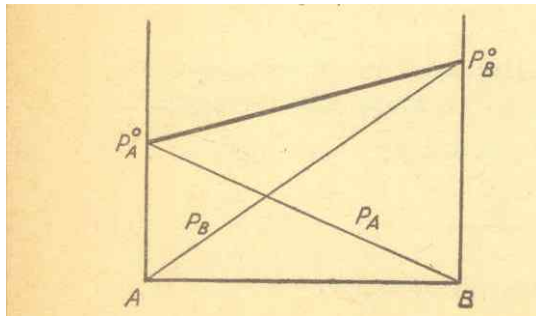
10.3 Склад пари сумішей

Якщо зобразити графічно залежність тиску пари кожної речовини двохкомпонентної суміші від його мольної частки, то вийде пряма лінія. Нехай дано речовини А і В. Позначимо їх мольні частки N_A и N_B . За законом Рауля маємо:

$$p_A = p_A^0 N_A, \quad p_B = p_B^0 N_B \quad (10.9)$$

де p є тиск пари чистої речовини. Це суть рівняння прямих, якщо на осях відкладено тиск пари і мольні частки. Склад пари відрізняється від складу рідини, так як відношення мольних часток (N_A^n и N_B^n) в парі дорівнює відношенню парціальних тисків компонентів суміші p_A/p_B , а відношення мольних часток в рідині за законом Рауля є $p_A p_B^0 / p_B p_A^0$. Тому пара відносно багатша на більш летючі компоненти суміші.

Проста лінійна залежність $p_A = p_A^0 N_A$ $p_B = p_B^0 N_B$ часто ускладнюється, і фактична залежність зображується вже кривою, а не прямою лінією. Це має місце в тих випадках, коли між молекулами компонентів суміші діють сили тяжіння.



Графічне зображення залежності між складом і тиском пари (закон Рауля)

Якщо молекули даного компонента притягуються одна до одної сильніше, ніж до молекул іншого компонента, то фактичні парціальні тиски пари над сумішшю будуть більші обчислених, за законом Рауля (позитивне відхилення). Якщо ж частинки різних компонентів притягаються одна до одної сильніше, ніж частинки одного і того ж компонента, то парціальні тиски парів компонентів будуть менші обчислених (негативні відхилення). В деяких випадках ці відхилення настільки значні, що крива загального тиску проходить через максимум або мінімум, містять суміші які киплять при мінімальній або максимальній температурах (порівняно з іншими сумішами). Такі суміші киплять при постійній температурі і виділяють пару того ж складу (азеотропні суміші).

Зв'язок між складом рідкої і газоподібної фази визначається за законами Коновалова. Перший закон стверджує, що пара має більшу частку того компоненту розчину, додавання якого в рідину призводить до збільшення загального тиску пари. Відповідно до другого закону в точках максимуму або мінімуму загального тиску склад парів обох фаз однаковий.

10.4 Температура замерзання і кипіння розчинів

Пониження тиску пари розчинника, викликане нелітаючою розчиненою речовиною, позначається на температурі кипіння і замерзання розчину. При температурі кипіння тиск пари над рідиною має стати рівним зовнішньому тиску, а при температурі замерзання тиск пари повинний зробитися рівним тиску пара над затверділої рідиною. Зниження тиску пари приводить до того, що розчин треба нагріти до більшої температури, щоб досягти того ж тиску, при якому закипає чиста рідина. Розчини нелетких речовин, таким чином киплять при температурі більш високій і замерзають при температурі нижчій, ніж чисті розчинники.

Пониження температури замерзання розбавлених розчинів прямо пропорційно числу молей розчиненої речовини, які припадають на дану кількість розчинника. Те ж саме справедливе і для підвищення, температури кипіння. Тому, якщо, наприклад, в 1000 г розчинника розчинити такі кількості різних речовин, які містять однакоє число частинок, то отримаємо однакоє пониження температури замерзання (або відповідно однакоє

підвищення температури кипіння). Якщо, зокрема, в 1000 г розчинника розчинити 1 моль будь-якої речовини ($6,02 \times 10^{23}$ молекул), то пониження температури замерзання буде кріоскопічною константою, характерною для даного розчинника. Так, для води вона дорівнює 1,86. Це значить, що $6,02 \cdot 10^{23}$ частинок в 1000 г води викликають зниження температури замерзання на 1,86 °С. Іноді кріоскопічна константу називають ще мольним пониженням або мольною депресією. Підвищення температури кипіння розчину, що містить 1 моль речовини в 1000 г розчинника, називається ебулоскопічною константою (для води 0,52).

Теоретично можна показати, що пониження температури замерзання ΔT пов'язано з прихованою теплотою плавлення розчинника L , кількостями розчиненої речовини g і розчинника G в залежності:

$$\Delta T = \frac{RT^2}{L} \times \frac{gM_2}{GM_1} \quad (10.10)$$

де M_1 і M_2 – молекулярні маси розчиненої речовини і розчинника. Введемо питому теплоту плавлення розчинника l :

$$L = lM_2, \Delta T = \frac{RT^2}{l} \times \frac{g}{GM_1} \quad (10.11)$$

Вважаючи, що взято 1000 г розчинника, отримаємо:

$$\Delta T = \frac{RT^2}{1000l} \times \frac{g}{M_1}, M_1 = \frac{RT^2 g}{1000 \Delta T l} = K \frac{g}{\Delta T} \quad (10.12)$$

де g – наважка речовини, яка припадає на 1000 г розчинника. Це кріоскопічна формула. Величина $\frac{RT^2}{lG} = K$ – мольне пониження точки замерзання; для $G = 1000$ г має такі значення: вода – 1,86, бензол – 5,12, оцтова кислота – 3,9, фенол – 7,4°С (кріоскопічні константи).

Якщо молекулярна маса розчиненої речовини M , а g його в 1000 г води знижує температуру замерзання на ΔT то, прийнявши $K = 1,86^\circ\text{C}$, знайдемо з пропорції:

$$M - 1,86^\circ\text{C} \quad M = \frac{g \cdot 1,86}{\Delta T} \quad (10.13)$$

$$g - \Delta T$$

Отже, якщо виміряти пониження температури замерзання, можна визначити молекулярну масу розчиненої речовини. Метод називається кріоскопічним, дає можливість визначати молекулярні маси таких речовин, які розкладаються при нагріванні (наприклад, вибухових) або істотно змінюють свій стан (наприклад, білків, згортаються при нагріванні). Завдяки цій обставині кріоскопічний метод широко увійшов в практику наукових лабораторій і є одним з найбільш потужних і універсальних засобів дослідження.

Розчинена речовина, знижуючи тиск пари розчинника, тим самим

підвищує температуру його кипіння. Теоретичне дослідження показує, що між підвищенням температури кипіння ΔT , кількістю розчиненої речовини g і приховано теплотою випаровування розчинника L мається залежність, виражена рівнянням (аналогічне наведеному вище):

$$\Delta T = \frac{RT^2}{l} \cdot \frac{gM_1}{GM_2} \quad (10.14)$$

де M_1 и M_2 – молекулярні маси розчиненої речовини і розчинника. Цим рівнянням користуються для визначення молекулярної маси M_1 розчиненої речовини ебуліоскопічним методом.

Наважку g_2 розчиняють в G_2 розчинника, для якого відомі M_2 і L , і визначають експериментально підвищення точки його кипіння ΔT . В розрахунках часто застосовують не мольну, а ідеальну (приховану теплоту випаровування):

$$L = lM_2, \text{ тоді } \Delta T = \frac{g}{GM_1} \cdot \frac{RT_2}{l} \quad (10.15)$$

G – маса розчинника – зазвичай беруть рівний 1000 г:

$$\Delta T = \frac{g}{1000M_1} \cdot \frac{RT^2}{l} \quad (10.16)$$

де g – наважка речовини, яка припадає на 1000 г розчинника, звідси:

$$M_1 = \frac{RT^2}{1000\Delta T l} \cdot g = E \frac{g}{\Delta T} \quad (10.17)$$

де E — ебуліоскопічна константа. Вона залежить тільки від природи розчинника. Наводимо її значення для деяких розчинників: вода – 5,12, бензол – 2,43, оцтова кислота – 2,93.

10.5 Розчинність речовин в рідинах

Розчинність твердих речовин в рідинах збільшується з підвищенням температури. Речовина з високою температурою плавлення має меншу розчинність. Чим більше теплота плавлення, тим при рівних інших умовах розчинність менше. При розчинності руйнуються зв'язку твердого тіла (руйнується кристалічна решітка), що цілком аналогічно розриву зв'язків при плавленні і чим більшу роботу треба на це затратити, тим важче буде розчинитися речовина.

Теоретично поки ще не можна обчислити точно величину розчинності даної речовини в певному розчиннику. Подібність в хімічній природі двох речовин збільшує їх взаємну розчинність. Так, вуглеводні набагато краще розчиняються один в одному, ніж у воді. Якщо ввести в молекулу вуглеводню групу ОН, то розчинність гідроксильного похідного у воді підвищиться.

Ще більш переконливим прикладом є вплив числа груп ОН на розчинність. Вуглеводні з довгим відкритим ланцюгом атомів практично в

воді нерозчинні. Якщо ввести в кінцеву групу CH_3 гідроксил, то отриманий спирт володітиме «поверхністною активністю». Його молекула, потрапивши у воду, закріпиться на межі розділу вода - повітря полярної гідроксильної групою, а вуглеводневий «хвіст» молекули буде направлений в сторону повітря. Якщо ж ввести в молекулу ще кілька груп OH , розчинність досягне великої величини — вуглеводи, що містять в молекулі велике число гідроксильних груп і мають ще другу полярну групу (CO або CHO), володіють майже необмеженою розчинністю у воді. Але розчинність цих гідроксильних сполук у вуглеводнях дуже мала.

Це значить, що молекули вуглеводів сильніше притягуються до молекул води, ніж до молекул вуглеводнів, а молекули вуглеводнів сильніше притягуються один до одного, ніж до води і в результаті суміш вуглеводень - вода розшаровується, а вуглевод — вода утворює однорідну систему.

Багато рідини виявляють здатність до необмеженої взаємної розчинності. Так бензол і толуол, вода і гліцерин, вода і етиловий спирт змішуються один з одним в будь-яких відносинах. У всіх цих випадках проявляється та ж загальна закономірність. Рідини з обмеженою взаємною розчинністю утворюють розшаровуючу систему, наприклад, вода — ефір, вода — фенол та ін.

У міру підвищення температури взаємна розчинність зазвичай збільшується і тоді рідини повністю змішуються, утворюючи однорідну масу — границю розділу між розчинами зникає. Температура, при якій настає змішування, називається критичною температурою змішування. Дослідження спектрів поглинання розчинів рідин в рідинах часто виявляє утворення нестійких хімічних сполук між ними. Характерною рисою розчинів газів в рідинах є залежність розчинності від тиску; концентрація газу в рідині прямо пропорційна його парціальному тиску над розчином. Підвищення температури завжди знижує розчинність і тому кип'ятіння розчину є найбільш загальний метод видалення газів.

10.6 Осмотичний тиск. Закон Вант - Гоффа

Розчин і чистий розчинник можуть перебувати в рівновазі лише за умови, що на розчин чинять тиск. Помістимо розчин в трубку і відокремимо його від розчинника напівпроникним поршнем, який пропускає молекули розчинника (наприклад, води), але затримує частинки розчиненої речовини. Підходящим матеріалом для поршня будуть тваринний міхур, целофан або плівка колодія; вони проникні для води, але затримують рух більших молекул, наприклад молекул цукру. Розчинник буде проникати через поршень, і поршень почне рухатися в напрямку від розчину до розчинника.

Для того, щоб утримати поршень, до нього треба прикласти певну силу, тим більшу, ніж вище концентрація розчиненої речовини. Ця сила і є осмотичний тиск.

Осмотичний тиск відіграє велику роль в житті клітин так як їх оболонки по відношенню до розчинів багатьох речовин володіють напівпроникною властивістю. Клітини мікроорганізмів, поміщені в концентрований розчин цукру, віддають цьому розчину воду, стискаються і гинуть; навпаки, сухе насіння гороху або бобів, поміщені в воду, поглинають її, збільшуються в об'ємі, розбухають. При цьому розвиваються дуже великі сили: тиск, що викликається набуханням насіння, може сягати кількох тисяч атмосфер.

Я. Вант-Гофф спробував обчислити осмотичний тиск так само, як обчислюють тиск ідеального газу. Він застосував рівняння Клапейрона - Менделєєва до розчиненої речовини, розглядаючи V як обсяг розчину, а осмотичний тиск — як аналог газового тиску; p являє собою той тиск, який чинили б на стінки судини, які містять розчин, частинки розчиненої речовини, якщо б ця речовина, перебуваючи в газоподібному стані займала весь обсяг розчину: Значення p може бути визначено експериментальним шляхом:

$$p = \frac{n}{V}RT = cRT(10.18)$$

де c є концентрація розчиненої речовини. Для перевірки його треба експериментальним шляхом знайти залежність між осмотичним тиском і концентрацією при даній температурі і порівняти результати досвіду з величинами осмотичного тиску, обчислені за рівнянням $p = cRT$. Крім того, при даній концентрації осмотичний тиск повинен бути прямо пропорційний абсолютній температурі розчину.

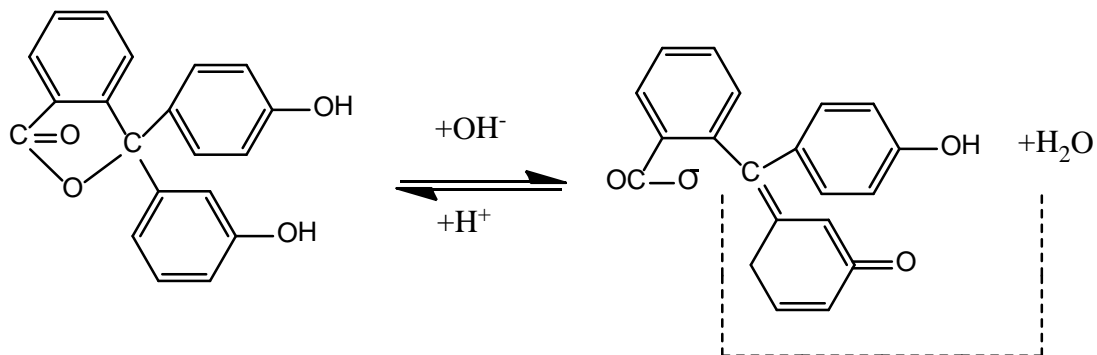
Рівняння $p = cRT$, що отримало назву рівняння Вант Гоффа, було перевірено Пфеффером для одновідсоткового розчину цукру у воді. При $6,8^\circ\text{C}$ осмотичний тиск виявився рівним $0,664$ атм, в той час, як за рівнянням Вант-Гоффа вийшло $0,665$ атм, при $15,5^\circ\text{C}$, відповідні числа були $0,665$ і $0,686$ атм. Однак розчини електролітів і більш концентровані розчини неелектролітів вже не підлягали цьому рівнянню. Подальший розвиток теорії розчинів показав, що аналогія з газом може розглядатися тільки, як дуже грубе наближення.

10.7 Визначення рН, індикатори

Індикаторний метод вимірювання величини концентрації водневих іонів не відноситься до числа точних, але практично він зручний і часто застосовується. Метод заснований на використанні зміни забарвлення

розчинів деяких органічних речовин (в залежності від рН середовища). Таких речовин багато, навіть звичайний чай може служити грубим індикатором: в кислому середовищі його забарвлення помітно послаблюється в лужної стає інтенсивнішою. В хімії застосовують індикатори, колір яких істотно змінюється у вузькому інтервалі значень рН. Цей інтервал визначає область переходу індикатора. Так, колір розчину лакмусу червоний в кислому середовищі переходить в синій, коли рН робиться більше 7; другий індикатор фенолфталеїн має область переходу близько 8,3-10. При рН, менших цієї величини, розчин індикатора безбарвний, якщо ж рН стає більше 10, розчин фенолфталеїну набуває пурпурно-червоного забарвлення.

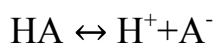
Індикатори являють собою речовини, здатні до електролітичної дисоціації, причому фарбування йонів у них різне. Зрушення рівноваги дисоціації і призводить до зміни забарвлення. Так як зміщення рівноваги викликається і коливаннями концентрації йонів водню, отже, індикатор повинен бути кислотою або основою. З точки зору протолітичної теорії кислотні або основні функції може проявляти як йон, так і недисоційована молекула, тому не можна визначити, яка саме частка (кислота або поєднане їй з основою) буде нейтральною. Наприклад, у фенолфталеїна кислотними властивостями володіє нейтральна форма, яка у лужному середовищі утворює забарвлений аніон:



Хіноїдна система зв'язку

Кислота і основа можуть існувати в таутомерних формах. Забарвлення йона фенолфталеїна, як видно з наведеного рівняння обумовлена не просто дисоціацією з відщепленням йона водню, а супутньої їй перебудовою системи зв'язків в молекулі (йоні) фенолфталеїна. В результаті виникають особливі (хіноїдні) сукупності зв'язків, що зумовлюють появу яскравого забарвлення. Так як різні таутомерні форми знаходяться в стані рівноваги один з одним, то у хорошого індикатора рівновага повинна відповідати значним переважанню пофарбованої форми в одному з станів (йонному або молекулярному). Зазвичай індикатори є слабкі кислоти.

Позначим такий індикатор HA , і нехай вони дисоціюють по схемі:



$$\frac{c_{H^+} \cdot c_{A^+}}{c_{HA}} = K_{\text{инд}}, \quad \frac{c_A}{c_{HA}} = \frac{K_{\text{инд}}}{c_H} \quad (10.19)$$

$K_{\text{инд}}$ називається константою індикатора. Очевидно, $c_{A^-} = c_{HA} K_{\text{инд}} = c_{H^+}$. Якщо, наприклад A^- забарвлене, а HA безбарвно, то $K_{\text{инд}}$ дорівнює тій концентрації йонів H^+ , при якій інтенсивність забарвлення дорівнює половині максимальної.

Для зміни рН часто застосовують суміші декількох індикаторів (універсальні індикатори), підібрані так, що зміна рН на 0,2-0,3 одиниці в широкому, інтервалі (наприклад, від 2,2 до 9-10) викликало б перехід забарвлення одного з складових частин суміші і як наслідок зміна а загального фарбування суміші. До досліджуваного розчину додають (1-2 краплі на 5-6 мл розчину) універсальний індикатор і отримане забарвлення порівнюють з набором еталонів. Еталони являють собою запаяну пробірку, вміщуючу індикатор в середовищі зі строго визначеним рН. Підібравши еталон, який має той же колір, що й досліджуваний розчин, записують значення рН, вказане на еталоні.

Властивості деяких індикаторів (таблиця)

Індикатор	Область переходу рН	Забарвлення	
		В більш кислому середовищі	В менш кислому середовищі
Тимоловий синій	1,2-2,8	Червоний	Жовтий
Метилловий оранжевий	3,1-4,4	Червоний	Жовтий
Бромфеноловий синій	3,0-4,6	Жовтий	Голубий
Метилловий червоний	4,2-6,4	Червоний	Жовтий
нітрофенол	5,6-7,6	Безколірний	Жовтий
Феноловий червоний	6,8-7,4	Жовтий	Червоний
Тимоловий синій	8,0-9,6	Жовтий	Голубий
фенолфталеїн	8,3-10	Безколірний	Червоний
Тимолфталеїн	9,2-11,6	Безколірний	Голубий
Алізірований жовтий	10,0-12,0	Жовтий	Ліловий-Оранжево - коричневий
нітроамін	11,0-13,0	Безколірний	Ліловий-Оранжево - коричневий

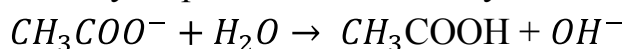
Індіго-кармін	11,6-14,0	Синій	Жовтий
---------------	-----------	-------	--------

10.8 Вибір індикатора

При титруванні кислих або основних розчинів часто виникає питання, з яким індикатором краще проводити титрування. Для правильного вибору індикатора слід написати рівняння реакції між взаємодіючими речовинами і звернути увагу на можливість тієї чи іншої форми гідролізу виникаючого з'єднання. Якщо сильна основа, наприклад КОН, титруються слабкою кислотою, наприклад оцтовою, то продукт в розчині буде мати лужну реакцію, т. д. При співвідношеннях кислоти і лугу, що відповідають повній формальній нейтралізації, рН розчину буде більше 7. В цьому випадку треба застосувати індикатор, область переходу якого вища 7. Таких індикаторів, звичайно, багато; треба вибрати той, область переходу якого збігається з рН розчину даної солі. Якщо слабка кислота НА дисоціює на H^+ і A^- , то.

$$\frac{K_w}{K_A} = \frac{c_{HA} c_{OH^-}}{c_{A^-}} \quad (10.20)$$

В цьому рівнянні шуканою величиною є c_{OH^-} . Припустимо, що при титруванні вийшов 0,1 М. розчин солі. Тоді $c_{Na^+} = 0,1$. При гідролізі CH_3COONa утворення однієї молекули CH_3COOH



Відповідає вивільненню одного йона OH^- ($c_{OH^-} = c_{CH_3COOH}$), а концентрація йонів CH_3COO^- дорівнює вихідній концентрації солі, зменшеної на концентрацію йонів OH^- :

$$\frac{K_w}{K_A} = \frac{c_{OH^-}^2}{0,1 - c_{OH^-}} \quad (10.21)$$

$$K_A = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{Звідси } c_{OH^-} = 0,75 \cdot 10^{-5} \text{ і } c_{H^+} = 1,34 \cdot 10^{-9}$$

Краще всього вибрати індикатор, що має область переходу близько рН = 9. Фенолфталеїн цілком задовольняє цій умові. При титруванні сильної кислоти слабкою основою вийде сіль, що має кислу реакцію, і треба буде вибирати індикатор з областю переходу нижче 7. Нарешті, під час титрування сильної кислоти сильною основою треба застосувати індикатор з областю переходу, близької до 7. Так, для титрування розчинів аміаку, НС1 доцільніше вибрати метиловий оранжевий (область переходу близько 4), а для сильних кислот і сильних основ лакмус або тимолова синій.

10.9 Буферні дії

Розглянемо суміш розчинів слабкої кислоти (CH_3COOH) та її солі (CH_3COONa). Скорочено позначимо кислоту HA , сіль MeA . Рівняння дисоціації:



У відповідність з рівнянням дисоціації кислот:

$$K = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} \quad (10.22)$$

Кислота дисоціює слабо, тому прирівняємо концентрацію аніонів кислоти до концентрації аніонів солі, а концентрацію молекул HA — початкової концентрації кислоти:

$$c_{\text{H}^+} = K \frac{c_{\text{кисл}}}{c_{\text{солі}}} \quad (10.23)$$

Тоді отримаємо просте співвідношення, що показує, що концентрація йонів водню визначається відношенням концентрації кислоти до концентрації солі. При розведенні суміші це співвідношення в значних межах зберігає своє значення, отже, концентрація йонів водню практично не змінюється. При добавленні до суміші будь-якої кислоти надлишковий йон H^+ зв'язується аніонами A^- ; додавання лугу (підвищення концентрації OH^-) викликає зв'язування OH^- йонами H^+ . І в тому і в іншому випадку рівновагу дисоціації кислоти зсувається. При достатніх концентраціях кислоти і солі це мало відбивається на концентрації йонів H^+ розчин володіє «буферною» дією, т. д. Зберігає характерне для нього значення pH при розведенні, добавлянні кислот або лугів. Буферні системи відіграють величезну роль в біології, так як автоматично регулюють кислотність клітинного вмісту, забезпечуючи тим самим оптимальні умови для роботи ферментів і гормонів.

10.10 Гідроліз

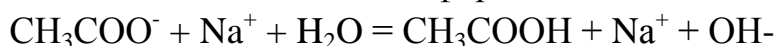
Сутність процесу гідролізу полягає в зміщенні хімічної рівноваги дисоціації води під впливом взаємодії води з розчиненим речовиною. Розглянемо спочатку гідроліз солей. Напишемо рівняння дисоціації води:



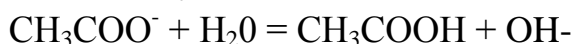
Рівновага в цій реакції встановлюється швидко, і, поступово, можна написати, що при даній температурі $c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = K_W$. Тому якщо йон солі зв'яже йон водню, то підвищується концентрація йона OH^- і розчин робиться більш лужним; якщо ж один з йонів солі пов'яже йон OH^- , то підвищується концентрація йонів H^+ і розчин набуває більш кислої реакції. Гідролітичні реакції не протікають до кінця і є оборотними. В результаті гідролізу

встановлюється новий рівноважний стан, при цьому в загальному випадку рН розчину відрізняється від 7.

Нехай сіль утворена сильною основою і слабкою кислотою. Як приклад можна взяти ацетат натрію CH_3COONa . В розчині цієї солі маються йони натрію і йони ацетату. Йони CH_3COO^- пов'язують йони H^+ , концентрація їх зменшується і відповідно з рівнянням $c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = K_W$ зростає концентрація йонів OH^- . В результаті реакція розчину робиться лужна. Написавши рівняння реакції між сіллю і водою в йонній формі



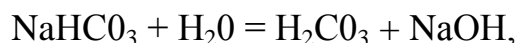
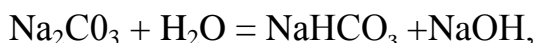
і скоротивши загальні йони зліва і справа (йони натрію), бачимо, що процес гідролізу зводиться до зв'язування йонів водню води аніонами солі:



Реакція гідролізу протилежна реакції нейтралізації, і до даного рівноважного стану можна прийти і «зліва» і «справа», т. д. Взевши в якості вихідних речовин кислоту і основу або сіль і воду.

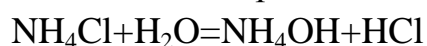
Солі, утворені сильними основами (що містять катіони типових металів) і слабкими кислотами, мають в розчині лужну реакцію, рН розчину таких солей вище 7. Так як гідроліз в цьому випадку обумовлений зв'язуванням йонів водню аніонами солей, то солі називають такими які гідролізують по аніону.

Іншими прикладами солей, що дають в розчині лужну реакцію, можуть служити KCN , Na_2CO_3 , $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Якщо сіль утворена аніоном, який мають заряд, більший одиниці, то гідроліз протікає ступінчасто, наприклад:



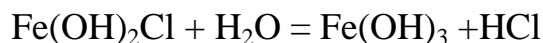
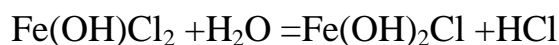
причому утворюються кислі солі. Рівновага в окремих реакціях може бути сильно зміщене при зміні умов. Так, при кип'ятінні розчину гідрокарбонату натрію вугільна кислота розкладається і видаляється з розчину практично повністю. В розчині залишається тільки гідроксид натрію.

Припустимо тепер, що в розчині знаходиться сіль, утворена слабкою основою і сильною кислотою, наприклад хлорид амонію. Тоді йони амонію пов'язуватимуть йони гідроксилу, що виходять при дисоціації води, і концентрація йонів водню внаслідок цього зросте:

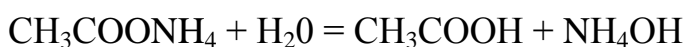


Реакція розчину буде кислою, рН буде менше 7. Отже, солі, утворені слабкою основою і сильною кислотою, дають в розчині кислотну реакцію (соли гідролізуються по катіону). Більшість металів утворюють з сильними

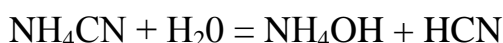
кислотами соли цього типа. Якщо метал має валентність, більшу одиниці, то гідроліз його солей набуває ступінчастого характеру, причому утворюються основні соли, наприклад хлорид феруму гідролізується:



Сіль може бути утворена слабкою основою і слабкою кислотою. В цьому випадку в результаті гідролізу виходять продукти які слабо дисоціюють, причому реакцію розчин може набувати нейтрального, кислого або лужного, дивлячись по тому, яке з отриманих речовин краще дисоціює. Так, ацетат амонію $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, взаємодіючи з водою, дає оцтову кислоту і гідроокис амонію:

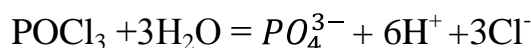
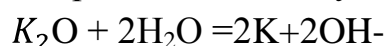


Сіль гідролізується по катіону і аніону. Константи дисоціації кислоти і основи в цьому випадку практично однакові, і тому реакція розчину нейтральна;. При гідролізі ціаніду амонію NH_4CN реакція розчину буде слаболужною:



так як константа дисоціації синильної кислоти приблизно в 1000 разів менше константи дисоціації гідроксиду амонію.

Зміна концентрації йонів водню і відповідно гідроксиду (зрушення рівноваги дисоціації води) викликають не лише солі, а й окисли, гідриди, хлорангідриди та інші сполуки, взаємодіючи з водою, наприклад:



10.11 Константа гідролізу

Константою гідролізу називають константу рівноваги реакції гідролізу. Наприклад, гідроліз ацетату натрію $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$ характеризується константою рівноваги:

$$\frac{c_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} = K_{\text{гдр}}$$

Концентрація води практично постійна і тому у вираз константи не входить. Так як $c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = K_w$

$$K_{\text{гдр}} = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COOH}} K_w}{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} = \frac{K_w}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

або в загальній формі:

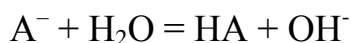
$$K_{\text{гiдр}} = \frac{K_w}{K_{\text{кисл}}} \quad (10.24)$$

Це важливе співвідношення дозволяє за константою дисоціації слабкої кислоти ($K_{\text{CH}_3\text{COOH}}$) вирахувати константу гідролізу солі цієї кислот из сильною кислотою. Аналогічно для солі, утвореної основою і сильною кислотою, знайдем:

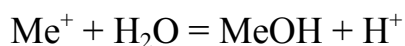
$$K_{\text{гiдр}} = \frac{K_w}{K_{\text{осн}}} \quad (10.25)$$

Це значить, що, чим більше, дисоційована кислота (1-й випадок) або чим більше дисоційована основа (2-й випадок), тим менший буде гідроліз відповідної солі.

Ступенем гідролізу називається відношення числа молекул солі, що піддалися гідролізу, до загального числа молекул солі. Рівняння гідролізу показує, яким способом можна посилити або послабити гідроліз, т. д., змінити ступінь гідролізу. Нехай, наприклад, гідролізу піддається сіль слабкої кислоти і сильної основи. Тоді гідроліз зводиться до зв'язування йонів водню води аніонами слабкої кислоти, і в загальній формі можна написати:



Очевидно, що гідроліз посилиться і рівновагу цієї реакції зсувається вправо при зв'язуванні йонів OH^- (при додаванні кислоти). Навпаки, гідроліз буде ослаблений, якщо збільшити концентрацію йонів OH^- . Міняючи відносний вміст води і солі, тобто збільшуючи або зменшуючи концентрацію A^- і H_2O , можна також варіювати ступінь гідролізу. Розбавлення розчину збільшує гідроліз. Сіль, утворена сильною кислотою і слабкою основою, має кислую реакцію, і її гідроліз в загальній формі для одновалентного катіона виражається рівнянням:



Звідси випливає, що гідроліз посилиться і рівновагу реакції буде зміщено вправо при додаванні до розчину солі речовин, що пов'язують йони водню, наприклад основа, а також аніонів слабких кислот (CO_3^{2-} , PO_4^{3-}). Зрозуміло, що при зміні концентрації солі також можна міняти ступінь гідролізу. Надлишок кислоти змістить рівновагу вліво (придушить гідроліз). Константа дисоціації води зростає з температурою, з цієї причини ступінь гідролізу підвищується з ростом температури.

У таблиці вказані значення рН розчинів деяких електролітів, які часто зустрічаються в практиці хіміка. Корисно звернути увагу на малу величину рН розчину нітрату ртуті. Це наслідок сильного гідролізу солі, утвореної слабкою основою. Таблиця дає уявлення про порівняльну здатності гідрооксидів до дисоціації, т. д. про їх основність. Амфотерні гідроксиди

можуть дисоціювати, відщеплюючи гідроксил (дисоціація за основним типом) або відщеплюючи йон водню (дисоціація по кислотному типу). Дисоціація за основним типом переважає в кислому середовищі, по кислотному в лужному.

Дисоціацію гідроксида алюмінія можна зобразити за схемою:



Кислотний тип. Основний тип

Фактично процес дисоціації амфотерних гідроксидів досить складний і часто супроводжується утворенням комплексним йоном. Так при дисоціації $\text{Be}(\text{OH})_2$ по основному типу $\text{Be}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Be}^{2+} + 2\text{OH}^-$, крім йонів Be^{2+} і OH^- , утворюються ще йони: BeOH^+ , $\text{Be}_2(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Be}_3(\text{OH})_3^{3+}$

10.12. Утворення комплексних сполук при гідролізі

Гідроліз солей слабких основ пов'язаний зі зміною стану не тільки йона металу, але і молекул води в гідратній оболонці йона. Розглянемо гідроліз солі тривалентного заліза, прийнявши, до уваги, що йон заліза гідратується шістьма молекулами води. Окремі стадії цього процесу можна описати в такий послідовності:

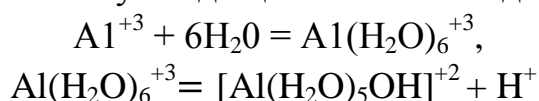
1. Сіль під впливом диполів води переходить в розчин у вигляді йонів.
2. Завершується утворення гідратної оболонки довкола кожного йона; утворюючи гідрати $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$
3. У внутрішній гідратної оболонки одна з молекул води відщеплює протон: $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3} \rightarrow \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{+2} + \text{H}^+$.
4. Протон утворює йон гідроксонія $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+$

Процеси 2, 3, 4, проходять практично одночасно і призводять до рівноваги:



Отже, йон слабкої основи (йон заліза) зв'язує OH^- води, попередньо приєднавши до себе молекулу води. Гідроліз в сутності є реакцією, яка відбувається всередині координаційної сфери комплексу. Можна також сказати, що комплекс $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ грає роль слабкої оксокислоти. Якщо замість Fe^{3+} взято Fe^{2+} , то кислотність розчину буде менше, так як кислота $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{+2}$ має меншу константу дисоціації йон H^+ не так сильно відштовхується від йона з меншим позитивним зарядом (Fe^{2+}).

Цілком аналогічно гідролізу хлориду заліза протікає і гідроліз солей алюмінію AlCl_3 . Йон алюмінію приєднує до себе молекулу води, виникає гідратна оболонка, одна з молекул води цієї оболонки відщеплює протон:



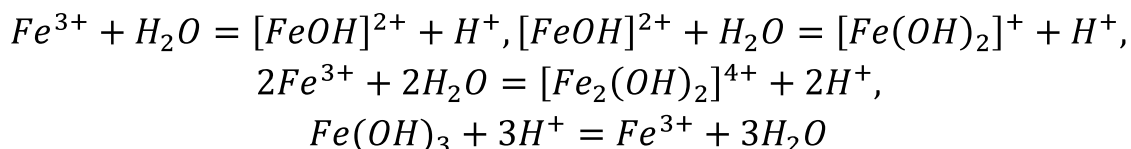
і виходить слабка оксикислота. Йон $[Al(H_2O)_5OH]^{+2}$ віддає і другий протон, так, що утворюється $[Al(H_2O)_4OH]^{+2}$ якщо ж рН розчину вищий 3, то відщепляється третій протон – виходить $Al(H_2O)_3(OH)_3$. З розчину $Al(OH)_3$ випадає в осад, утримуючи при цьому невизначене і в залежності від умов кількість води.

Сумарна реакція (будемо мати на увазі, що фактично кожен протон гідратований) може бути записана так:

- 1) $AlCl_3 = Al^{+3} + 3Cl^-$
- 2) $Al^{+3} + 6H_2O = Al(H_2O)_6^{+3}$
- 3) $Al(H_2O)_6^{+3} = Al(H_2O)_5OH^{+2} + H^+$
- 4) $Al(H_2O)_5OH^{+2} = Al(H_2O)_4(OH)_2^+ + H^+$
- 5) $Al(H_2O)_4(OH)_2^+ = Al(H_2O)_3(OH)_3 + H^+$
- 6) $Al(H_2O)_3(OH)_3 = Al(H_2O)_x H_2O + y H_2O$

Розчинність $Al(OH)_3$ дуже мала і становить всього близько 10^{-8} моль. Видалення молекул $Al(OH)_3$ з розчину викликає зниження концентрації цих молекул в розчині і відповідно зрушення рівноваги вправо (6). Це в свою чергу зміщує вправо рівновагу (5). В результаті, якщо середовище слаболужне, майже весь алюміній переходить в осад.

Сучасні дослідження продуктів гідролізу солей металів показали, що серед них часто зустрічаються багатоядерні комплексні сполуки. Так, гідроліз солей заліза (III) приводить до утворення таких сполук:



Гідроліз, рині взаємодії між йонами, які ведуть до утворення комплексів, а інколи окисно-відновні реакції роблять більшість електронів досить складними. Уяву про розчинні солі як про процес, пов'язаний тільки дисоціацією її на катіони або аніони, часто не відповідає дійсності. Так, наприклад, в насиченому розчині однохлористої ртуті в присутності металічної ртуті містяться такі частинки: Hg_2^{2+} , $HgOH^+$, $HgCl^+$, $HgCl$, H^+ , Hg^{2+} , $Hg(OH)_2$, OH^- , $HgCl_2$, $HgCl_4^{2-}$.

Визначення концентрацій всіх цих частинок вимагає вимірювання відповідних констант рівноваги і є результатом трудомістких досліджень. Відомості про фактичний якісний і кількісний склад розчинів деяких електролітів наведений в таблиці (см. таб 7 в кінці підручника)

Для правильного уявлення властивостях того чи іншого розчину кількісні характеристики мають велике значення. Так, в 0,1M розчині

середнього ортофосфата натрію Na_3PO_4 концентрація йонів рівна: $[\text{PO}_4^{3-}] = 6,9 \cdot 10^{-2}$, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 2,2 \cdot 10^{-7}$, $[\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}] = 4,0 \cdot 10^{-2}$, $[\text{OH}^-] = 4,0 \cdot 10^{-2}$. Велика концентрація йонів гідроксилу вказує на високу лужність розчину; рН в цьому випадку дорівнює 12,6. Ортофосфат натрія - сильна основа, майже така ж, як гідроксид натрію (Д. Батлер).

10.13. Типи кислот

Кислоти ділять на дві групи: одноосновні, у яких зв'язок між атомом неметала і воднем здійснюється через кисень, і бінарні кислоти, в молекулах яких водень пов'язаний з неметалом безпосередньо. Прикладом оксокислот може слугувати сірчана, азотна, хлорнуватиста.

Прикладами бінарних кислот є:

- фтороводна H_2F_2
- хлоридна HCl
- бромідна HBr
- йодидна HI

Силу оксокислот можна приблизно оцінити за наступними простим правилам: послідовні константи дисоціації цих кислот відносяться один до одного як $1: 10^{-5}: 10^{-10}$ (величина першої константи дисоціації залежить від числа атомів кисню, пов'язаних тільки з неметалом). Це правило показує, що якщо, наприклад, константа дисоціації першого ступеня карбонатної кислоти дорівнює $4,1 \cdot 10^{-7}$, то константа дисоціації другого ступеня повинна бути приблизно дорівнює 10^{-12} , насправді друга константа дорівнює $4,7 \cdot 10^{-11}$. Неточність пов'язана з тим, що частина кислоти знаходиться в розчині у вигляді CO_2 .

Друге правило має і кількісне вираження: якщо число атомів кисню (надлишкових над числом атомів водню) дорівнює нулю (наприклад, для кислоти H_3BO_3), то константа дисоціації менше 10^{-7} – кислота дуже слабка; якщо це число дорівнює одиниці, константа приблизно становить 10^{-12} (наприклад H_2SO_3) – кислота слабка; у сильних кислот число кисневих атомів, надлишкових відносно атомам водню, дорівнює 2 або 3 - константа дорівнює 10^3 або 10^8 (наприклад, H_2SO_4 , HMnO_4).

До дуже слабким кислотам належать:

- ✓ хлоридна, бромідна, йодидна, ортокремнівая, борна, миш'яковиста, сурм'янистий і т. д.; до слабких-сірчиста, фосфорна, мишьяковая, азотистая, йодна (H_5IO_3) та ін.

До сильних належать:

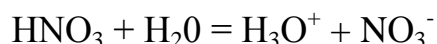
- ✓ сірчана, хлоратна (також ціанова HOCN і роданістоводородная HSCN),

До дуже сильних

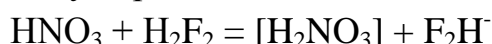
- ✓ хлорна, марганцева. До бінарним кислот відносяться галогеноводні кислоти. Всі вони, за винятком фтороводневої кислоти, є сильними кислотами. Слабкість фтороводневої кислоти пояснюється великою міцністю зв'язку між атомами водню і фтору.

10.14 Сила кислот

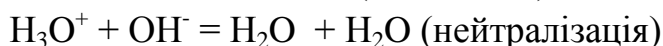
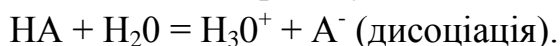
Процеси гідратації або в загальному випадку сольватації, обумовлений розпадом молекул (або кристалічної решітки) на сольватовані йони, пояснюються і ті відмінності, які спостерігаються при дисоціації даного з'єднання в різних розчинниках. Припустимо, що в певному розчиннику розчиняють кислоту. Під цим терміном слід розуміти (у відповідність з теорією Бренстеда-Лоурі) з'єднання, які відщеплюють протон. Але протон не просто відривається від молекули кислоти – він приєднується до молекули розчинника. Отже, результат цього процесу, в кінцевому стані ступінь дисоціації, по якому оцінюється сила кислоти, буде залежати не тільки від властивостей кислоти, але і від властивостей розчинника – в першу чергу від його здатності приєднувати протон. Речовина, яка в даному розчиннику проявляло себе як типова кислота, в іншому випадку проявляється як дуже слабка кислота або навіть виявити властивості основи. Так, наприклад, азотна кислота у водному розчині поводить, як сильна кислота внаслідок реакції:



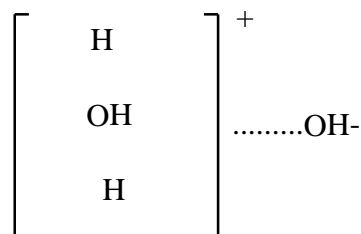
(гідроксонієвий йон, мабуть, ще додатково гідратуватиме), але в рідкому фтороводні азотна кислота проявляє властивості основи; молекула HNO_3 в цьому випадку приєднує протон:



У всіх випадках переходу протона від кислоти до іншої молекули (узагальненому основи) першою стадією є утворення водневого зв'язку. Це відноситься, як до процесу дисоціації, так і до реакції нейтралізації кислоти основою. Обидва ці процесу схожі за механізмом:



В першому випадку водневий зв'язок утворюється між AH і H_2O : $\text{A}-\text{H} \dots \text{OH}_2$ в другому – між H_3O^+ і OH^-



Йон водню (протон) має здатність приєднуватися до більшого числа різних молекул, що мають неподілену пару електронів; приєднуючись до води, він утворює йон гідроксонія H_3O^+ , приєднуючись до аміаку йон амонію – NH_4^+ з аніліном утворюється йон анілінія $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3^+$, з толуїдин - йон толуїдини $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_3^+$

В наведених розчинах кислот дисоціація також визначається взаємодією протона з молекулою розчинника. З цієї причини бензойна кислота дуже добре дисоціює в рідкому аміаку. Молекула аміаку енергійно приєднує протон, перетворюючись на йон амонію. У водному розчині дисоціює слабше, бо протон менш енергійно з'єднується з молекулою води. Бензойна кислота через це є сильною кислотою в аміачному розчині і слабкою в водному.

Зниження енергії зв'язку між воднем і неметалом в безкисневих кислотах, збільшення дипольний момент молекули кислоти – являють собою фактори, що сприяють дисоціації. Теоретично розрахунок константи дисоціації кислоти можна провести для безкисневих кислот, якщо відомі фізичні характеристики процесів випаровування і дисоціації в газоподібній фазі, іонізаційний потенціал, спорідненість до електрона і абсолютні ентропії кислоти та її йонів. Розрахунок заснований на круговому процесі.

Переведемо подумки кислоту HA в стан газу. Нехай процесу $\text{HA}_{\text{ж}} - \text{HA}_{\text{г}}$ відповідає зміна ентальпії ΔH_3 (в калоріях). Всі розрахунки будемо вести на 1 моль кислоти у водному середовищі.

Нехай тепер HA дисоціює в газі на атоми H і A , для цього потрібна енергія дисоціації $E_{\text{д}}$. Припустимо, що H переходить в йон H^+ , для цього треба затратити енергію I (потенціал іонізації в розрахунку на 1 г-атом). Атом A нехай приєднає електрон – виділиться енергія $E_{\text{с}}$ (спорідненість до електрону). Переведемо газові йони в розчин (водний). Йони гідратуються, і виділяється теплота, рівна зміні ентальпії (процеси ведуть при незмінних T і p) ΔH_1 і ΔH_2 . В результаті отримуємо замість 1 моль кислоти 2 моль йонів H^+ і A^- . Те ж саме станеться, якщо 1 моль кислоти прямо диссоціює на йони. Якщо дисоціація відповідає зміні ентальпії $\Delta H_{\text{р}}^{\circ}$ то за законом Гесса можна написати рівність:

$$\Delta H_{\text{р}}^{\circ} = \Delta H_2 + \Delta H_2 - \Delta H_3 + E_{\text{д}} + I + E_{\text{с}} \quad (10.26)$$

а для HCl , наприклад:

$$\begin{aligned} \Delta H_2 + \Delta H_2 &= -348,8; & \Delta H_3 &= -4,2; & E_{\text{д}} + I - E_{\text{с}} &= 331; \\ E_{\text{д}} &= 103,2; & E_{\text{с}} &= 87,3; & I &= 315; & \Delta H_{\text{р}}^{\circ} &= -13,7 \end{aligned}$$

За табличними даними знаходять абсолютну ентропію. Ентропія реакції дисоціації дорівнює:

$$\Delta S^{\circ} = S_{\text{HA}}^{\circ} - (S_{\text{H}^+}^{\circ} + S_{\text{A}^-}^{\circ}) \quad (10.27)$$

Знаючи ΔH_p ΔS° можна вчислити і ізобарний потенціал реакції, точніше ΔG°

$$\Delta G^\circ = \Delta H_p - T\Delta S^\circ \quad (10.28)$$

Всі термодинамічні величини є стандартними (відносяться до стандартних умов). Тому $\Delta G^\circ = RT \ln K$ і знаючи ізобарний потенціал, легко знайти рівновагу дисоціації кислоти. Для HCl вирахована величина $\lg K = 7$ співпадає з досліджуваною.

10.15 Колоїдні системи

До колоїдним системам відноситься велике число розчинів як рідких, так і твердих, а також системи, що складаються з твердих або рідких частинок в газовому середовищі.

Розміри колоїдних частинок в більшості випадків перевищують розміри молекул, хоча це і не є загальним правилом. Колоїдні частинки часто являють собою скупчення окремих молекул і може мати як аморфну, так і кристалічну будову. Колоїдні розчини високомолекулярних і полімерних сполук містять дуже великі молекули; ці молекули іноді утворюють скупчення агрегати (як це спостерігається, наприклад, в розчинах білків), а іноді зберігають індивідуальність так, що кожна молекула являє собою в теж час і колоїдну частинку. Більший чи менший ступінь дроблення масивного речовини, з якої вийшли колоїдні частинки, називається ступенем дисперсності; її характеризують, вказуючи радіус частинок. Зазвичай радіус колоїдних частинок коливається в межах від 10^{-3} до 10^{-7} см; від розмірів великих частинок грубих суспензій (глина або пісок у воді) до розмірів типових для молекул.

З точки зору термодинаміки, характерною рисою колоїдних систем є їх нерівноважність. Розчин «істинний», наприклад, розчин хлориду натрію у воді, ізольований від зовнішніх взаємодій, зберігає незмінним свій стан при заданих умовах, скільки б часу не пройшло від моменту його виготовлення. Колоїдний розчин піддається змінам: його частинки поступово укрупнюються, іноді виникають ознаки осаду, змінюється величина заряду і потенціал частинок, забарвлення розчину і т. д. Все це вказує на нерівноважність системи. У цьому сенсі говорять, що колоїдний розчин агрегатно нестійкий або лабільен. У певних умовах можна отримати і термодинамічно рівноважний колоїдний розчин. До розчинів такого типу відносяться системи, що містять високополімерні з'єднання.

Колоїдні системи можна класифікувати за агрегатним станом компонентів дисперсної (сукупність частинок) фази і середовища, в якій вони перебувають (дисперсійне середовище). Позначемо твердий стан Т, рідке - Ж

і газоподібне - Г. Тип колоїдної системи зазначимо, вказавши першою літерою стан дисперсної фази, а другий – стан середовища.

Відомо кілька типів колоїдних систем.

1. Колоїдні системи в газах:

Т – Г (наприклад, дим або пил в атмосфері);

Ж – Г (тумани, хмари).

Якщо середовищем є повітря, то системи називають аерозолями.

2. Колоїдні системи в рідинах:

Т – Ж – суспензії (ступінь дисперсності $10^{-3} - 10^{-5}$), золі (ступінь дисперсності $10^{-5} - 10^{-7\text{см}}$);

Ж – Ж – емульсії (наприклад, масло у воді);

Г – Ж – піни.

3. Колоїдні системи в твердих тілах:

Т – Т (наприклад, рубінове скло, в якому частки золота розподілені в масі скла, гума з наповнювачем і т. д.);

Ж – Т – тверді емульсії (ртуть в парафіні, мінерали з рідкими включеннями);

Г – Т (пінопласти, пемза – природна тверда піна).

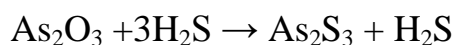
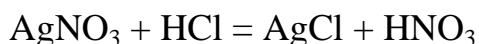
Колоїдні системи в силу своєї гетерогенності розсіюють світло (опалесценція). На цій підставі оптичні методи визначення дисперсності колоїдних систем ультрамікроскопія, нефелометрія.

В ультрамікроскопі використаний принцип розсіювання світла (явище Тиндаля) частинками в напрямку, перпендикулярному падаючому променю. Молекули середовища дають дуже слабе світлорозсіювання, і колоїдна частка в ультрамікроскопі здається яскравою крапкою на темному тлі. В даний час широке застосування знайшов проточний ультрамікроскоп. Цей прилад, сконструйований Б. В. Дерягиним і Г. Я. Власенко, застосовувався спочатку для дослідження аерозолів. Особливістю проточного ультрамікроскопа є можливість спостереження частинок в потоці, які рухаються уздовж осі мікроскопа. Дуже плідною виявилася і застосування методів електронної мікроскопії для дослідження колоїдних систем. Електронний мікроскоп дозволяє робити електроннографічні знімки частинок золів, суспензій, аерозолів, бактерій, вірусів, а також вивчати структуру поверхонь лакофарбових і металевих покриттів, каталізаторів.

Існує багато різноманітних методів отримання колоїдних систем; в більшості випадків їх можна віднести або до процесів конденсації, або до процесів диспергації – дроблення. Спосіб конденсації зводиться до вибору певної хімічної реакції і умов синтезу, при яких колоїдні частинки виходять з молекул, йонів або атомів. Наприклад, золь гідроксиду заліза можна отримати, нагріваючи розчин хлориду, що піддається гідролізу:



Золі галогенідів срібла і сульфід миш'яку утворюються по об'ємній реакції:



Спосіб диспергації полягає в дробленні і стиранні речовини в рідкому середовищі за допомогою різних дробарок, кульових млинів, колоїдних млинів, вібропомолів. Диспергування може бути також здійснено за допомогою ультразвуку або електророзпилювача в колі постійного струму (метод Г, Бредіга) і змінного струму (метод Т. Сведберга).

10.16 Стабільність колоїдних систем

Стійкість колоїдного розчину пов'язана з наявністю електричного заряду у колоїдних частинок; заряд виникає або внаслідок електролітичної дисоціації речовини частинки, або внаслідок адсорбції йонів з розчину на поверхні частинок. Це обумовлює стрибок потенціалу при переході від поверхні колоїдної частинки до внутрішніх зонам розчину.

Йони, міцно утримується на колоїдній частинці і обумовлює її заряд та потенціал (потенціали, які визначають йони). Йони протилежного за знаком заряду розташовуються в навколишньому середовищі. Внаслідок теплового руху концентрація цих «протиіонів» більш-менш плавно зменшується по мірі віддалення від колоїдної частинки; нейтральне утворення, що складається з колоїдної частинки і всіх відповідних протиіонів, позначають терміном міцела.

Заряди на поверхні колоїдної частинки і в розчині мають протилежний знак; їх розташування почасти нагадує розташування зарядів на обкладках конденсатора. Тому всю сукупність зарядів на поверхні частинки і в прилеглому до неї шарі розчину називають подвійним електричним шаром. Стійкість колоїдної системи пов'язана з зарядом частинок не тільки в тих випадках, коли дисперсним середовищем є рідина, зокрема вода. Частинок аерозолів (наприклад, частинки пилу в повітрі або в газах заводських печей) також несуть на поверхні електричний заряд, що виник внаслідок адсорбції йонів або тертя. Нейтралізуючи його, можна викликаючи осадження пилових частинок. На цьому заснована очистка газів від пилу. Газу, що підлягають очистці, пропускають між електродами, що мають високий потенціал (50 000в). Частинок аерозолів в електричному полі отримують додатковий заряд і осідають на поверхні електродів. В аерозолях на відміну від рідких розчинів, колоїдні частинки не мають протиіонів.

10.17 Коагуляція колоїдних систем

Коагуляція є результатом порушення агрегатної стійкості колоїдної системи. Цей процес полягає в агрегації частинок ,які диспергують з наступним випаданням в осад. Коагуляція золів і суспензій може бути названа введенням в колоїдну систему електролітів, неелектролітів, пониженням температури, кип'ятінням, струшуванням, дією сонячного світла, додаванням сторонньої твердої фази, перемішуванням. При коагуляції відбувається зміна кольору, помутніння, випадання осаду. На малюнках VIII, IX і X показані пізні стадії коагуляції золю марганцю-4-оксиду, що утворюється внаслідок реакції окислення сульфїту натрію перманганатом в нейтральному середовищі. Коагуляція протікає дуже швидко, так як розчин містить різні електроліти. Світло-жовтий золь двоокису темніє, з нього виділяються коричневі частинки, зліплюються у великі пластівці, видимі неозброєним оком. Пізні стадії коагуляції, що характеризуються утворенням осаду, називаються седиментацією. Іноді золь застигає до гелю (концентровані суспензії глин, концентровані золі кремнієвої кислоти).

Існують загальні закономірності електролітної коагуляції золів і суспензій, так звані правила коагуляції:

1. всі електроліти, взяті в певній концентрації, здатні коагулювати колоїдні системи;
2. для коагуляції необхідно якась певна кількість електроліту, визначальне «поріг коагуляції»;
3. коагуляція починається поблизу ізоелектричного стану;
4. коагулюючим є йон, за знаком протилежний заряду частинки;
5. коагулююча дія йонів зростає з їх валентністю. Пороги коагуляції електролітів з одно-, дво- і трьохзарядними йонами відносяться як ряд чисел:

$$C_{\text{ел}}^+ : C_{\text{ел}}^{++} : C_{\text{ел}}^{+++} = 1 : \frac{1}{20} : \frac{1}{500}$$

де $C_{\text{ел}}$ – концентрація електроліту, яка відповідає порогу коагуляції.

Явища коагуляції поширені в природі і часто становлять предмет досліджень в біології, техніці та промисловості.

Випадання значних опадів з річкової води в місці впадіння річки в море є наслідок коагуляційних процесів, що протікають під дією електролітів морської води.

Абсолютно аналогічний процес застосовується в техніці водоочищення: до очищується воді додають солі алюмінію і трохи лугу – осад який коагулює гідроокису захоплює за собою частинки домішок і вода «освітлюється».

Хмари являють собою дрібні краплі води в повітряному середовищі (аерозоль); в цьому випадку укрупнення частинок і подальше випадання

великих крапель може бути викликане введенням в травні-частинок йодиду срібла або кристаликів твердої вуглекислоти, що грають роль центрів конденсації. На цьому засновані методи штучного утворення дощу.

В біології складні процеси коагуляції білків і аглютинації великих білкових частинок мають виняткове значення для розкриття механізмів імунітету, розробки методів переливання крові, вивчення тканинної несумісності і т. д.

Практичне значення колоїдної хімії дуже велике. Уже просте перерахування її об'єктів і процесів, які можна регулювати, знаючи її закони, показує, що і лікар, і біолог, і інженер, і хімік однаково зацікавлені в прогресі науки про колоїдних системах.

10.18 Основні уявлення теорії фаз

Фаза, компонент, ступінь вільності

Теоретичне і практичне значення теорії фаз в тому, що її об'єктами є різноманітні фізичні і хімічні системи, що мають велике значення в багатьох областях науки і техніки. Висновки теорії фаз важливі при вивченні властивостей сплавів, розчинів, силікатних матеріалів, мінералів і т. д. Фазою називають, однорідну частину системи, відділену від інших компонентів замкнутими поверхнями. Наприклад, вода і пара, що знаходяться в замкнутій судині, являють собою систему, що складається з двох фаз - води і пари: кожна з них, однорідна і відмежована від другої. Уявлення про однорідності не дуже строге. Вода і пара, звичайно, складаються з молекул, які рухаються, і в цієї малої області всередині фази може виявитися щось більше, то менше число, частинок. Однак в даному випадку мається на увазі макроскопічна однорідність. Це значить, що система вважається неоднорідною лише за умови, що вона містить різні за своєю природою частини, розміри яких значно перевищують середні розміри атомів і молекул.

Важливою особливістю фази є існування у кожної з них власного рівняння стану. Так, газоподібна фаза, яка характеризується тиском, об'ємом і температурою, має рівняння стану $pV = nRT$, де n – число молей газу. Це відоме рівняння Клапейрона - Менделєєва. Рівняння стану пари більш складно, а для рідини взагалі не можливо написати точного рівняння стану. Це ускладнення не має принципового значення: рівняння стану можна записати в загальній формі:

$$f(p, T, c_1, c_2, \dots, c_k) = 0$$

де c_1, c_2, c_k – суть концентрації складових частин (компонентів) даної рідкої фази; важливо, що таке рівняння взагалі існує для кожної фази.

Числом компонентів системи називають найменше число речовин, за допомогою яких можна виразити склад будь фази.

У кожній фазі даний компонент міститься в певній концентрації, яку зазвичай виражають в молярних частках. Сума молярних часток усіх компонентів в даній фазі дорівнює одиниці. Наприклад, якщо фаз всього n , а компонентів k , то для кожної фази справедливо:

$$N_1 + N_2 + N_3 \dots N_k = 1$$

і в загальному випадку досить знати $k-1$ концентрацій, щоб обчислити всі k значень концентрацій в даній фазі. Концентрації є змінними величинами. Крім того змінними будуть також температура системи і тиск. Таким чином, всього змінних величин в системі із n фаз буде $(k-1)n+2$. Число змінних, яким можна приписувати довільні значення, називається числом ступенів свободи системи (не плутати з механічними ступенями свободи).

Основним завданням теорій фаз є визначення числа перенесених, які можна вільно змінювати без порушення рівноваги системи. Якщо при заданому числі рівнянь ми маємо таке ж число незалежних змінних, то, очевидно, рівняння можна розв'язати і знайти значення всіх змінних. Жодному з змінних не можна надати довільного значення. Але якщо число рівнянь менше числа змінних, наприклад число рівнянь два, а число змінних— три, то можна надати довільне значення такому числу змінних, яке дорівнює різниці між числом змінних і числом рівнянь. В даному прикладі ясно, що одному $(3 - 2)$ змінному можна надати довільне значення.

Правило фаз Гіббса

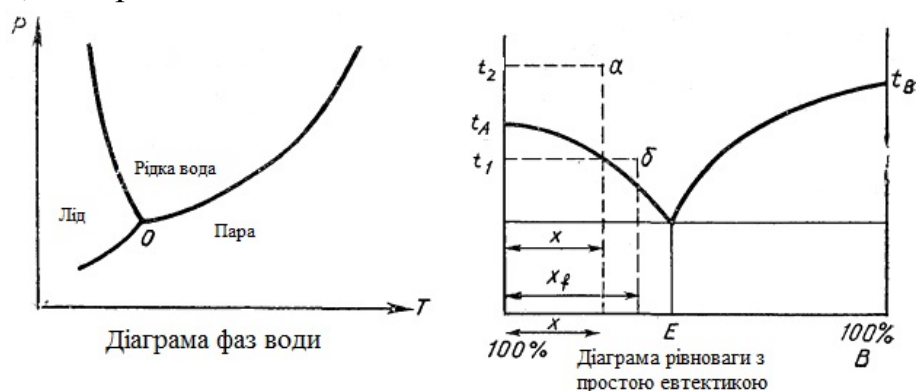
Теорія фаз, створена Д. В. Гіббсом, дозволила обчислити в загальному випадку число рівнянь, що пов'язують незалежні змінні: $(k-1)n$ концентрацію, температуру, тиск і, отже, знайти для кожної системи число ступенів вільності (Φ) (n) і числа компонентів (k). Рівняння, лист правило Гіббса, записують у формі:

$$\Phi = k + 2 - n \quad (10.29)$$

Розглянемо різні випадки застосування цього рівняння. Нехай число компонентів дорівнює одиниці — система складається з одної речовини. Тоді число ступенів свободи, як випливає з рівняння $\Phi = k + 2 - n = 3 - n$ не може бути більше трьох: При $n=1$ фаз, рівна трьом, однокомпонентна система не має ступенів свободи. Прикладом однокомпонентних систем можуть служити система, утворена водою в різних агрегатних станах. Якщо вода знаходиться в стані пари, то точки, що представляють стан пари $p-T$, на діаграмі займуть деяку частину координатної площини. В цій області можна довільно вибирати тиск і температуру, і пара не може перетворюватися ні в воду, ні в лід. Точки, що зображують різні стани рідини; які відповідають різним значенням тиску і температури, при яких існує рідка вода, теж займуть деяку

частину координатної площини. Так само йде справа і з твердою фазою, т. д. льодом; він теж може існувати при різних тисках і температурах і, отже, точки, які відображають його стан, займуть певну область – «область льоду».

На діаграмі фаз води є всього одна точка (потрійна точка), умови якої відповідають рівноваги вода – лід – пар. Якщо $\Phi = 1$, систему називають моноваріантною, якщо $\Phi = 2$ – диваріантною, при $\Phi = 0$ система називається нонваріантною (тобто не допускає ніяких відхилень від строго відображаючих умов без порушень рівноваги). Лід – пар – вода є, таким чином, нонваріантною системою; вона існує тільки при $+ 0,0075^\circ \text{C}$ і тиску водяної пари 4,6 мм ртп. ст.



Діаграма фаз води (діаграма стану)

Діаграма рівноваги з простою евтектикою. А і В не утворюють твердих розчинів один з одним.

В двокомпонентних системах $k = 2$, $\Phi = 2 - n + 2 = 4 - n$. Отже, $\Phi = 0$. Система нонваріантна при $n = 4$. Розглянемо систему тверда речовина – лід – розчин – пар. Якщо система нонваріантна, то в рівновазі знаходяться чотири фази: пара, рідкий розчин, твердий розчинник і тверда речовина. Ці фази співіснують тільки при строго визначених і єдиних значеннях p, T, c (концентрація розчиненого речовини). Якщо система складається з розчину і пари, $n = 2$ і $\Phi = 2 - 2 + 2 = 2$, система диваріантна: можна довільно міняти дві змінні, наприклад задавати будь температуру і концентрацію, тоді тиск буде цілком визначеним. Вираз «довільно міняти» припускає, що існуюча величина все ж обмежена. Наприклад, температура для системи, що складається з рідкої води, обмежена знизу температурою замерзання, зверху - критичною температурою, вище якої вода не може існувати в рідкому вигляді.

Кріогідрати і сплави

Загальні висновки правила фаз справедливі для всіх систем незалежно від хімічної природи компонентів. Деякі системи, наприклад розчини солей, сплави, мають велике практичне значення і вивчені особливо детально. Нехай до речовини А додано трохи речовини В. Температура плавлення А від цього понизиться (понизиться температура рівноваги речовини А і

розплаву). Побудувавши ряд точок на діаграмі склад - температура, отримаємо криву залежності температури рівноваги А і розплаву від складу розплаву. Будемо вважати, що А і В не утворюють твердих розчинів. Аналогічну криву одержимо, якщо будемо додавати А до В. У точці перетину кривих знаходяться в рівновазі три фази: суміш твердих А і В (дві фази) і рідкий розплав. В двохкомпонентній системі при чотирьох фазах число вільностей дорівнює нулю; точка перетину кривих при цьому не може зміщуватися.

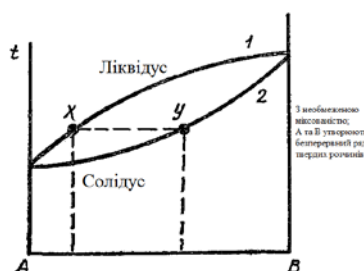
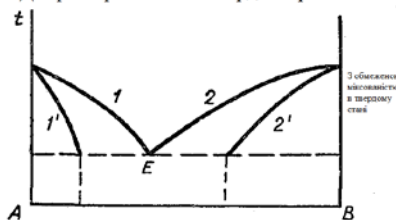
Суміш А і В у точці Е, якщо А і В - метали, називають евтектикою. Якщо одна з речовин – вода, а інша, наприклад, сіль, то їх суміш, що виділяється в точці Е, називають кристалогідратом. Ця суміш завжди має точно визначений і незмінний склад.

Інший тип діаграм рівноваги показує, як змінюються склад і температура, якщо речовини утворюють тверді розчини. Тверді розчини зустрічаються часто серед систем, що містять метали, оксиди, силікати .

У кристалічній решітці якого-небудь речовини окремі вузли можуть бути зайняті частинками іншої речовини. Тоді виходить твердий розчин заміщення. Іноді ці сторонні частинки які розміщуються в проміжках між частинками основної речовини, утворюючи подобу нової кристалічної решітки. Такі системи називаються твердими розчинами впровадження. Речовини, що мають атоми, що сильно відрізняються за обсягом і заряду, насилу утворюють або зовсім не утворюють твердих розчинів.

З термодинамічної точки зору система є твердим розчином, якщо при її утворенні можна отримати роботу, яку потрібно затратити на поділ компонентів. Властивості твердого розчину повинні безперервно змінюватися, якщо безперервно змінюється його склад. Твердий розчин представляє собою одну фазу і отже, розглядається як однорідна частина

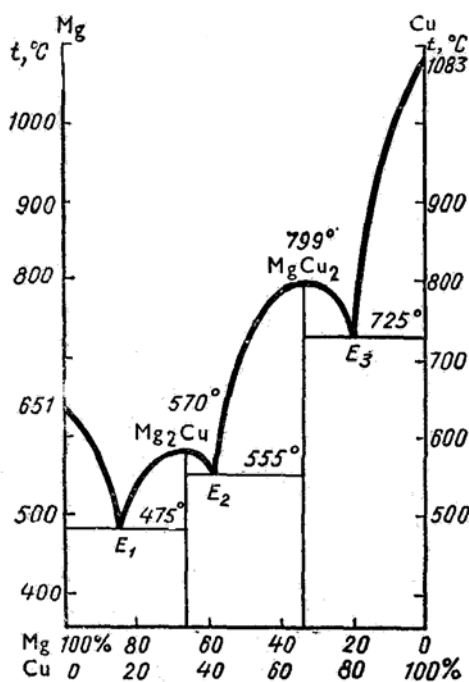
Діаграма рівноваги з твердими розчинами



В тих випадках, коли одна речовина дає з іншим тверді розчини лише в обмеженій області концентрацій, з розплаву виділяються не чисті фази, а тверді розчини, склад яких зображають окремими гілками на діаграмі Розплави, що мають склад, що відповідає точкам кривих 1 і 2, знаходяться в рівновазі з твердими розчинами, склад яких виражається точками кривих '1 і 2 '. У точці Е випадає евтектика, що складається з суміші кристалів.

Речовини А і В можуть змішуватися в

рідкому і твердому стані в будь-яких відношеннях (такими властивостями володіють нікель і мідь). Діаграма рівноваги речовин з необмеженою змішуваністю показана на малюнку.



Дві
Діаграма рівноваги сплаву міді та магнію з двома хімічними сполуками Mg_2Cu та $MgCu_2$.

Крива 1 представляє різні стани розплаву речовин А і В; крива 2 – різний стан твердих розчинів, які виділяються з розплаву. Розплав складу, який вирається точкою х, знаходиться в рівновазі зі складом у.

Нарешті, можуть бути випадки, коли два метали утворюють хімічну сполуку. Воно веде себе як нове індивідуальне речовина з характерною температурою плавлення та іншими специфічними властивостями. При наявності хімічного з'єднання діаграма стану ніби розпадається на діаграми: одна представляє систему з'єднання – перший компонент, а

друга – систему з'єднання – другий компонент. Представлена така діаграма для Mg і Cu. Тут утворюються три евтектики: E_1 , E_2 , E_3 і два хімічні зв'язки Mg_2Cu і $MgCu_2$. Це конкретний приклад діаграми з хімічними сполуками, що виходять в сплаві міді з магнієм.

Наведеними прикладами не вичерпується все різноманіття діаграм, з якими доводиться мати справу при дослідженні сплавів та інших складних систем. Однак складність часто пояснюється лише тим, що в практичних випадках ми зустрічаємося з поєднанням розглянутих основних типів діаграм.

Для зображення складу трикомпонентних систем застосовують трикутні діаграми. У діаграмі, запропонованою Гіббсом, користуються відомою властивістю трикутника: сума відрізків, проведених з точки, взятої всередині трикутника, перпендикулярно сторонам, дорівнює висоті трикутника. Довжину висоти приймають за 100%, а довжини перпендикулярів відповідають процентному змісту компонентів. Якщо на відрізках, перпендикулярних площині трикутника, відкладати, наприклад, температуру плавлення сплавів або сольових систем, що відповідають кожній точці діаграми, то вийде об'ємна призматична діаграма, яка виражає залежність даної властивості (температури плавлення або іншої властивості)

від складу трикомпонентної системи.

Освіта хімічних сполук, твердих розчинів, фаз впровадження і т. д. істотно позначається на фізичних до хімічних властивостях складних систем. Тому, зокрема, сплави сильно відрізняються за властивостями від своїх компонентів. Варіюючи якісний і кількісний склад, можна отримати тверді, в'язкі, жаростійкі, хімічно інертні сплави. Поява в сплавах хімічних сполук, утворення яких відповідає більшому тепловому ефекту, часто підвищує хімічну стійкість сплаву, його твердість, температуру плавлення. Евтектичні сплави відрізняються дрібнокристалічною будовою; включення твердих тендітних кристалів сполуки в м'яку масу сплаву робить його придатним для виготовлення вкладишів підшипників і т. д. Сучасна техніка дозволяє змінювати властивості сплавів в широких межах.

Тема 11. Основні поняття хімічної термодинаміки. Перший закон термодинаміки. Термохімія

Усі без винятку хімічні зміни, які відбуваються в системі під час перебігу хімічних реакцій, супроводжуються вивільненням або поглинанням енергії. Хімічне перетворення є якісний скачок, при якому зникають одні речовини і утворюються інші. Перебудова електронних структур атомів, що відбувається при цьому, йонів і молекул супроводжується виділенням або поглинанням тепла, світла, електрики – перетворенням хімічної енергії на інший вид енергії. Під *енергією розуміють запас роботи, яку може реалізувати система, змінюючи свій стан*. Роботу й енергію вимірюють в одних і тих самих одиницях — джоулях ($1 \text{ Дж} = 1 \text{ Н} \cdot \text{м}$). Енергія може проявлятися у різних формах — у формі теплоти, світла, у формі виконаної електричної чи механічної роботи тощо.

Закони взаємного перетворення різних видів енергії при фізичних і хімічних процесах вивчає термодинаміка. **Термодинаміка** – наука про перетворення енергії.

Закони термодинаміки, використовувані для опису хімічних перетворень речовин, складають предмет **хімічної термодинаміки**. Вона вивчає:

1. Співвідношення між теплотою і іншими формами енергії в процесі хімічних реакцій.
2. Можливість мимовільного протікання хімічних реакцій в даних умовах.
3. Умови, при яких хімічна реакція знаходиться в стані рівноваги.

Розділ хімічної термодинаміки, що займається вивченням енергетичних ефектів хімічних реакцій називається **термохімією**.

Дані про теплові ефекти реакцій використовуються для розрахунків теплових балансів технологічних процесів, для визначення енергії міжатомних і міжмолекулярних зв'язків, для характеристики енергетичних процесів, що відбуваються в організмі.

Хімічними називають перетворення, в результаті яких змінюється хімічний склад та структура сполук. У термохімії схеми хімічних перетворень записують за допомогою термохімічних рівнянь.

У термохімічних рівняннях вказують агрегатний усіх стан речовин, для чого використовуються умовні скорочення: г. – газ, р. – рідина, тв. – тверда, кр. – кристалічна. Іноді для деяких речовин (наприклад, для вуглецю) вказують алотропну модифікацію: гр. – графіт, алмаз – алмаз тощо.

Хімічна термодинаміка, як самостійний розділ хімії, оперує своїми специфічними термінами, поняттями, визначеннями. Об'єктом вивчення

термодинаміки є система.

Система – це тіло або сукупність тіл, які знаходяться у взаємодії та мають межі, за якими знаходиться навколишнє (зовнішнє) середовище.

Системою називають будь-яку сукупність досліджуваних об'єктів. Особливістю систем, які розглядаються термодинамікою, є наявність у них великої кількості частинок-молекул або атомів, індивідуальні властивості яких не мають значення.

За здібністю до обміну з навколишнім середовищем речовиною і енергією розрізняють системи трьох типів: ізолювані (що не обмінюються з навколишнім середовищем ані речовиною, ані енергією) у ізолюваних системах загальний запас енергії залишається постійним, енергія може тільки з одного вигляду перетворюватися на інший; закриті (що обмінюються енергією, обмін речовиною є неможливим) і відкриті (що обмінюються і речовиною і енергією).

Якщо система ізолювана від навколишнього середовища, вона через деякий час переходить у стан рівноваги,- у стан, з якого вона самостійно вийти вже не може і в якому її енергія буде мінімальною. Це твердження є постулатом термодинаміки. Якщо не існує іншого стану системи, при якому запас енергії буде ще меншим, то це означає, що досягнута абсолютна рівновага. Якщо система стійка, але існує стан з ще меншою енергією, в який можливо перевести систему, рівновага є відносною.

Частина системи, що характеризується однаковими властивостями називається **фазою**. Кожна фаза на всьому своєму протязі має однаковий хімічний склад, фізичні та хімічні властивості. Якщо система складається з однієї фази, тобто однакова по складу структурі і, отже по властивостях у всіх своїх мікроділянках, вона називається гомогенною. Система називається гетерогенною, якщо вона складається з декількох фаз, розмежованих поверхнями розділу. Реакції, які протікають у гомогенних системах називаються гомогенними. Реакції, які протікають у гетерогенних системах, тобто в неоднорідному середовищі, коли речовини знаходяться в різних фазах, називаються гетерогенними.

Хімічні речовини, що входять до складу систем, називаються **компонентами**. Живі організми – це відкриті багатокомпонентні гетерогенні системи, які обмінюються із зовнішнім середовищем масою і енергією.

Стан системи визначається сукупністю її властивостей, які в термодинаміці характеризуються за допомогою **термодинамічних параметрів** або *параметрів стану системи*. Термодинамічні параметри необхідні для більш глибокого та повного опису термодинамічної системи. Параметри системи, які можна визначити безпосередньо, провівши ті або інші вимірювання, носять назву основних параметрів. До них відносяться: T

– (температури), P – (тиск), V – (об'єм системи), C – (концентрація речовин в системі). Слід зазначити, що час і параметри форми системи (геометричні розміри) не відносяться до термодинамічних параметрів. Різні поєднання основних параметрів визначають інші більш загальні параметри системи. Макроскопічні параметри, які визначаються зовнішніми тілами, називають зовнішніми параметрами. Параметри, які залежать від стану частинок всередині системи, називають внутрішніми параметрами. Прикладом зовнішнього параметра є об'єм системи, прикладом внутрішнього параметру є тиск – він залежить від поведінки частинок, які входять до складу системи. Термодинаміка враховує, що внутрішні параметри залежать від зовнішніх. Параметри також поділяють на інтенсивні та екстенсивні. Іntenсивні параметри не залежать від загальної кількості речовини в системі, а екстенсивні залежать. Прикладами інтенсивних параметрів може бути тиск або температура, прикладами екстенсивних - об'єм системи, маса, енергія та ін. Параметри, які описують рівноважний стан системи, називають рівноважними; важливим рівноважним параметром є температура.

Параметри стану

Тиск (P)	$P=F/S$
Об'єм (V)	простір, який займає система
Кількість речовини (ν)	$\nu = m/M$ $\nu = N/N_A$
Температура (T)	$T = PV / \nu R$
Стандартний тиск (P_0)	$P_0 = 1 \text{ атм} = 760 \text{ мм. рт. ст.} = 101325 \text{ Па}$
Стандартна температура (T_0)	$T_0 = 25^\circ \text{C} = 298,15 \text{ K}$

Процесом в термодинаміці називають зміну параметрів, тобто зміну стану системи протягом часу. Процеси, які вивчає термодинаміка, розподіляються на два класи: оборотні та необоротні. Оборотним називають процес, який можливо проводити в прямому та зворотному напрямках через одні й ті ж стадії без будь-яких змін у зовнішньому середовищі. Необоротний процес протікає в прямому напрямку не так, як у зворотному. Стадії, через які він протікає, в зворотному напрямку відрізняються від стадій прямого напрямку, та коли система вертається в початковий стан, виявляються ознаки необоротного процесу.

Щоб описати стан реальної хімічної системи й енергетичні зміни, які в ній відбуваються, використовують так звані термодинамічні величини. Серед

різних величин, які характеризують систему, особливе місце займають функції, які не залежать від того, яким шляхом система прийшла у даний стан, тобто не залежать від путі процесу.

Функція стану — це така властивість системи, зміну якої можна обчислити, беручи до уваги лише початковий і кінцевий стани системи, не враховуючи способу досягнення кінцевого стану. Зміна такої функції визначається початковим та кінцевим станом системи. До них на лежать *повна енергія (E), внутрішня енергія (U), ентальпія (H), ентропія (S) вільна енергія Гіббса (G)* (ізобарно-ізотермічний потенціал), *робота(A), теплота(Q)*. Усі ці величини — це *функції стану*.

Функції стану

U – (внутрішня енергія)	$U=Q-A$
H – (ентальпія)	$H= U+ PV$
S – (ентропія)	$S=Q/T=\ln W \cdot R/N_A$
G – (енергія Гіббса)	$G=H-TS$

Хімічні перетворення можуть відбуватися в умовах сталого тиску ($P = \text{const}$), сталого об'єму ($V - \text{const}$) і при сталій температурі ($T = \text{const}$).

- **Процеси, які відбуваються при сталому тиску, називаються ізобарними**
- **Процеси, що відбуваються при сталому об'ємі, називаються ізохорними**
- **Процеси, котрі відбуваються при сталій температурі, називаються ізотермічними.** Зазвичай хімічні реакції протікають при атмосферному тиску ($P\text{-const}$) і кімнатній температурі ($T\text{-const}$) – тобто в ізобарно-ізотермічних умовах. Такі умови дотримуються, якщо процес ведуть у відкритій судині (реакційній колбі, сполученій з атмосферою) при кімнатній температурі або іншій, вищій, але постійній температурі. Однак у багатьох випадках реакції здійснюють при сталому об'ємі, тобто у закритій посудині, наприклад в автоклаві. Такі реакції протікають в ізохорно-ізотермічних умовах ($V\text{-const}$, $V\text{-const}$).

11.1 Внутрішня енергія. Ентальпія

Однією з фундаментальних функцій стану є повна енергія (E) системи, яка має три складові: кінетичну енергію руху системи як цілого ($E_{\text{кін}}$), потенціальну енергію ($E_{\text{пот}}$), яка визначається впливом на систему зовнішніх силових полів (гравітаційного, електромагнітного тощо) і внутрішню енергію системи (U):

$$E = E_{\text{мін}} + E_{\text{пот}} + U. (11.1)$$

Для термодинамічного опису вважають, що система перебуває у відносному спокої ($E_{\text{кін}} = 0$), а вплив зовнішніх полів настільки малий, що

ним нехтують ($E_{\text{пот}} = 0$). Тоді повна енергія системи визначатиметься запасом її внутрішньої енергії ($E = U$).

Численні факти виділення теплоти при взаємодії різних речовин дозволяють припускати, що ці речовини до реакції володіли певною енергією. Така форма енергії, що прихована в речовинах і звільняється в ході хімічних або фізичних процесів, називається внутрішньою енергією речовини U .

Внутрішня енергія складається із кінетичної енергії поступального й обертального рухів молекул, йонів, атомів, ядер і електронів, енергії притягання і відштовхування між частинками, енергії електронного збудження, енергії між'ядерної і внутрішньоядерної взаємодії тощо (за винятком потенціальної і кінетичної енергії системи як цілого).

Запас внутрішньої енергії визначається природою речовини, його масою і станом системи. Абсолютні значення внутрішньої енергії невідомі, вони не можуть бути зміряні або розраховані на сьогоденному рівні науки. Але оскільки внутрішня енергія є функцією стану, тобто змінюється із зміною стану, то можна визначити зміну внутрішній енергії системи

Кількісно врахувати всі складові внутрішньої енергії неможливо, та цього робити і не потрібно, бо для термодинамічного аналізу системи достатньо знати лише зміну внутрішньої енергії у разі переходу від одного стану до іншого, а не його абсолютні величини для кожного з цих станів. Різні системи по-різному обмінюються енергією. У термодинаміці розрізняють *ізолювані, закриті та відкриті* системи.

- Якщо між системою і довкіллям відсутній обмін теплотою і масою, то така система називається ізолюваною

- Якщо відсутній обмін масою, а теплообмін можливий, то така система називається закритою

- Якщо ж система й довкілля вільно обмінюються між собою і масою, і теплотою, то така система називається відкритою (неізолюваною).

Якщо відсутній обмін теплотою із довкіллям, то загальний запас внутрішньої енергії системи залишається сталим. Під час перебігу реакції, яка відбувається в ізолюваній системі, внутрішня енергія може тільки перерозподілятися між окремими складовими частинами системи. По-різному відбуватиметься обмін енергією, залежно від термодинамічного типу реакції. Для ізохорного процесу, коли система не спроможна виконувати роботу розширення, пов'язану зі зміною об'єму, вся теплота, яка поглинається або вивільняється, зумовлює зміну внутрішньої енергії:

$$|Q_v| = |U_2 - U_1| = |\Delta U|, (11.2)$$

де Q_v — тепловий ефект реакції при сталому об'ємі.

Варто відразу наголосити, що в ендотермічних процесах запас внутрішньої енергії системи збільшується ($+\Delta U$), в екзотермічних — зменшується ($-\Delta U$). Під час ізобарного процесу вся поглинута або вивільнена системою теплота, крім зміни внутрішньої енергії (ΔU), йде на виконання роботи розширення (A) за рахунок зміни об'єму:

$$|Q_p| = |\Delta U + A| \quad (11.3)$$

де Q_p — тепловий ефект реакції при сталому тиску.

Це математичний вираз I-го закону термодинаміки, який може бути сформульований так:

Теплота, підведена до системи витрачається на зміну внутрішній енергії і на здійснення системою роботи.

Існують і інші формулювання закону, наприклад: енергія ізольованої системи є постійною величиною до тих пір, поки відсутній обмін з навколишнім середовищем.

Розглянемо додаток I-го закону термодинаміки для опису ізобарного (P- const) і ізохорного (V- const) процесів.

Ізобарний процес (P- const)

Хімічна реакція проводиться в циліндрі, закритому поршнем з відомою масою. Маса поршня постійна, отже і тиск, під яким знаходиться початкова речовина і продукти реакції, постійний. Нагріваємо циліндр з газом, підводячи теплоту із зовні. Газ починає розширюватися і поршень піднімається на деяку висоту h . Здійснювана при цьому робота буде рівна тиску помноженому на зміну об'єму.

$$A = P \cdot (V_2 - V_1) = P\Delta V \quad (11.4)$$

Таким чином, теплота Q , що підводиться до системи, витрачається:

$$Q = \Delta U + A, \quad \text{тобто } Q = \Delta U + P\Delta V \quad (11.5)$$

Ізохорний процес (V- const)

Якщо поршень закріплений жорстко, то система не має можливості розширюватися, тобто $\Delta V=0$, тому і $A=0$. Отже, в цій системі зміна внутрішній енергії системи може відбуватися тільки за рахунок теплообміну з середовищем:

$$Q = \Delta U \quad (11.6)$$

Порівнявши рівняння першого закону термодинаміки для двох процесів:

1. Ізобарного $Q_p = \Delta U + P\Delta V$

2. Ізохорного $Q_v = \Delta U$

можна зробити висновок про те, що тепловий ефект реакції залежить від умов її протікання.

Таким чином, перший закон термодинаміки затверджує постійність внутрішньої енергії в ізольованій системі; що доводить еквівалентність

різних форм енергії при їх взаємному перетворенні; встановлює співвідношення, що зв'язує зміну внутрішньої енергії з кількістю підведеної теплоти і проведеної роботи. Перший закон термодинаміки служить також основний термохімії, а основний закон термохімії – закон Гесса – є найважливішим його слідством.

Для наочного сприйняття фізичного змісту роботи розширення розглянемо систему, яка складається з циліндра, наповненого газом і відділеного від зовнішнього середовища поршнем, який спроможний вільно переміщуватися без тертя.

Якщо передати певну кількість теплоти газіві, який міститься в циліндрі, то він розшириться. Якщо ж при цьому дати змогу поршневі вільно переміщуватись, то виконуватиметься робота

$$A = Fh - PSh, (11.7)$$

де F — сила, яка діє на поршень; h — відстань, на яку газ переміщує поршень; S — площа внутрішньої поверхні поршня; P -тиск

Оскільки $Sh = \Delta V$, то

$$A = P \cdot \Delta V = P \cdot (V_2 - V_1) (11.8)$$

Отже, для ізобарного процесу ($P = \text{const}$)

$$|Q_p| = |\Delta U + P \cdot (V_2 - V_1)|. (11.9)$$

Якщо позначити запас внутрішньої енергії системи у початковому і кінцевому станах через U_1 і U_2 , то $\Delta U = U_2 - U_1$

або

$$|Q_p| = |(U_2 - U_1) + P \cdot (V_2 - V_1)| (11.10)$$

Уведемо нову функцію — H : $H = U + PV, (11.11)$

яка більша, ніж внутрішня енергія, на величину роботи розширення. Ця нова функція називається *ентальпією*, тобто тепловмістом.

Ентальпія – це тепловміст системи і одночасна властивість речовини, подібно до того, як властивістю речовини є його внутрішня енергія. Ентальпія є енергією розширеної системи при ізобарному процесі.

Абсолютне значення ентальпії, як і внутрішній енергії, невідомо. На практиці використовується та, що піддається вимірюванню і розрахунку, величина ΔH , що має ту ж розмірність, що і ΔU (Дж, кДж).

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

Так само, як і внутрішня енергія, ентальпія є функцією стану системи, тобто запас тепловмісту системи залежить тільки від природи речовин та їх стану і не залежить від шляху переходу системи від одного стану в інше.

Ентальпія — це функція стану, якою описують теплові ефекти ізобарних процесів, під час перебігу яких кількість теплоти, наданої

системі, затрачається на збільшення внутрішньої енергії та на виконання механічної роботи.

Отже, при сталому тиску теплота, яку система поглинає або вивільняє, йде на збільшення або зменшення ентальпії системи (ΔH):

$$|Q_p| = |H_2 - H_1| = |\Delta H|$$

Тут, як й у випадку зміни внутрішньої енергії, варто наголосити, що ентальпія системи збільшується в ендотермічних реакціях ($+\Delta H$) і зменшується в екзотермічних ($-\Delta H$). Переважну більшість хімічних реакцій зазвичай здійснюють при сталому тиску ($\Delta P = 0$). Тому для характеристики процесу зручніше користуватися не зміною внутрішньої енергії, а зміною ентальпії ΔH .

Аби можна було зіставляти теплові ефекти (ентальпії) різних процесів, термохімічні обчислення здійснюють стосовно одного моля речовини й користуються ентальпіями реакцій, зведених до стандартних умов.

Стандартні умови в термохімії— це температура 25 °C (298,15 K), тиск 101,325 кПа (1 атм), концентрація речовини 1 моль/л. Стандартні ентальпії позначають $\pm\Delta H_{298}$ (або спрощено $\pm\Delta H$). Знак "мінус" перед зміною ентальпії означає вивільнення системою теплоти (тобто тепловміст системи зменшується), а знак "плюс" — поглинання системою теплоти (тобто тепловміст системи збільшується).

Тому залежно від того, поглинається чи виділяється теплота, виділяють відповідно ендо- та екзотермічні реакції.

Якщо енергія в ході реакції виділяється, то така реакція називається **екзотермічною**. Якщо енергія в ході реакції поглинається – то **ендотермічною**.

Ендотермічними є процеси розкладу: $\text{CH}_{4(\text{г})} = \text{C}_{(\text{тв})} + 2\text{H}_{2(\text{г})}$, $\Delta H = 74,9$ кДж/моль.

Екзотермічними є процеси горіння: $\text{CH}_{4(\text{г})} + 2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$, $\Delta H = -890,2$ кДж/моль.

Кількість теплоти, яка виділяється або поглинається системою внаслідок реакції, називають **тепловим ефектом реакції**.

Тепловий ефект реакції вказують у термохімічних рівняннях використовуючи значення ентальпії – тепловмісту системи ΔH .

Якщо енергія виділяється, то тепловміст системи (ентальпія) зменшується ($H_1 > H_2$ і $\Delta H = H_2 - H_1 < 0$).

Якщо енергія поглинається, то тепловміст системи зростає ($H_2 > H_1$ і $\Delta H = H_2 - H_1 > 0$).

При екзотермічному процесі теплота виділяється с систем у зовнішнє середовище, внутрішня енергія системи зменшується, тому ΔH та ΔU мають негативні значення. Відповідно при ендотермічних реакціях теплота

поглинається, внутрішня енергія збільшується, тому ΔH та ΔU позначаються позитивним знаком. Розрив хімічних зв'язків протікає з поглинанням енергії, а утворення зв'язків - з її виділенням.

11.2 Стандартні ентальпії утворення речовин

Як впливає з другого наслідку закону Гесса, стандартні ентальпії будь-яких реакцій можна обчислювати, якщо відомі значення стандартних ентальпій утворення речовин.

Стандартна ентальпія утворення речовини — це тепловий ефект реакції утворення одного моль будь-якої хімічної сполуки з простих речовин, що перебувають у стандартних станах. При цьому вважають, що стандартні ентальпії утворення простих речовин дорівнюють нулю. Якщо ж проста речовина існує в кількох алотропних видозмінах, то за нуль беруть ентальпію утворення тієї алотропної форми, яка буде стійкою за стандартних умов (наприклад, для С стійкою алотропною формою буде графіт, для Р — білий фосфор, для S — ромбічна сірка тощо). Для інших алотропних форм простих речовин ентальпії утворення відрізняються від нуля і їх називають стандартними ентальпіями утворення відповідної алотропної видозміни. Алотропія — це явище існування хімічного елемента у вигляді двох чи кількох простих речовин. Стандартні ентальпії утворення складних речовин (хімічних сполук) виражають у кДж/моль і позначають $\Delta H_{\text{утв}298}$ (або спрощено $\Delta H_{\text{утв}}$). Стандартні ентальпії утворення хімічних сполук встановлюють експериментально. Їхні значення для дуже багатьох речовин можна знайти в довідниках.

Приклад 1. Виходячи з теплового ефекту хімічної реакції визначити стандартну ентальпію утворення CaCO_3 :



Рішення. Знайти стандартні ентальпії утворення складних речовин $\text{CaO}(\text{к})$ і $\text{CO}_2(\text{г})$, приведених в таблиці додатку. Вважати, що стандартні ентальпії утворення простих речовин дорівнюють нулю. $\Delta H_{\text{утв}298}(\text{CaO}) = -635,5 \text{ кДж/моль}$; $\Delta H_{\text{утв}298}(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ кДж/моль}$;

Обчислити стандартну ентальпію утворення CaCO_3 , приймаючи її за «х».

Стандартну зміну ентальпії даної реакції можна записати таким чином:

$$\Delta H_{\text{р-ції}} = (\Delta H_{\text{утв}} \text{CaO} + \Delta H_{\text{утв}} \text{CO}_2) - \Delta H_{\text{утв}} \text{CaCO}_3$$

Підставляючи сюди відомі значення, отримаємо:

$$178,1 \text{ кДж} = -635,5 \text{ кДж} - 393,5 \text{ кДж} - x$$

$$x = -1207,1 \text{ кДж/моль}$$

Відповідь: $\Delta H_{\text{утв}298}(\text{CaCO}_3) = -1207,1 \text{ кДж/моль}$.

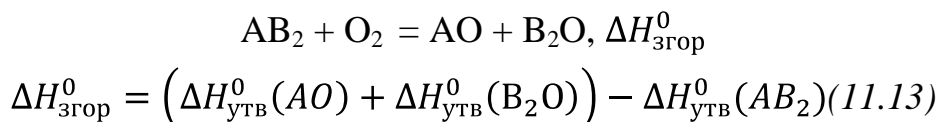
11.3 Стандартні ентальпії згорання речовин

Горіння різних речовин на повітрі (у кисні) завжди супроводжується вивільненням як теплової, так і світлової енергії. Тепловий ефект процесу горіння називається *стандартною ентальпією згорання*. Цю величину виражають у кДж/моль.

Стандартна ентальпія згорання $\Delta H_{\text{згор}}$ — це тепловий ефект реакції цілковитого згорання 1 моль горючої речовини в атмосфері кисню при стандартних умовах до продуктів його окиснення (до вищих оксидів або відповідних кисневих сполук). За законом Гесса, стандартну ентальпію згорання хімічної сполуки визначають як різницю між сумою стандартних ентальпій утворення продуктів згорання (ПЗ) та стандартною ентальпією утворення відповідної горючої речовини (ГР), оскільки стандартна ентальпія утворення кисню, як простої речовини, дорівнює нулю:

$$\Delta H_{\text{згор}}^0 = \sum \Delta H_{\text{пз}}^0 - \Delta H_{\text{гр}}^0 \quad (11.12)$$

або для конкретного випадку



Варто зазначити, стандартна ентальпія згорання простих речовин визначається тільки як сума стандартних ентальпій утворення продуктів згорання (ПЗ).

Приклад 1. Визначте стандартну ентальпію згорання карбон(IV) сульфїду

$\text{CS}_2(\text{г}) + 3\text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{SO}_2(\text{г})$, якщо ентальпії утворення $\text{CO}_2(\text{г})$, $\text{SO}_2(\text{г})$ і $\text{CS}_2(\text{г})$ відповідно дорівнюють -393,5, -296,8 і +147,3 кДж/моль.

Знаходимо стандартну ентальпію згорання CS_2 за рівнянням:

$$\Delta H_{\text{згор}}^0 = \left(\Delta H_{\text{утв}}^0(\text{CO}_2) + 2\Delta H_{\text{утв}}^0(\text{SO}_2) \right) - \Delta H_{\text{утв}}^0(\text{CS}_2) \quad (11.14)$$

Використовуючи значення умови задачі, матимемо:

$$\Delta H_{\text{згор}}^0 = -393,5 + 2 \cdot (-296,8) - (+147,3) = -1134,4 \text{ кДж}$$

11.4 Стандартна ентальпія розчинення та гідратації (сольватації)

Процес розчинення будь-якої речовини (газоподібної, рідкої чи твердої) у воді або в іншому розчиннику може супроводжуватися як вивільненням, так і поглинанням теплоти.

Стандартна ентальпія розчинення ($\Delta H_{\text{розч}}$) — це тепловий ефект розчинення 1 моль речовини при тиску 1 атм і температурі 25 °C (298,15 K), у певній кількості розчинника, наприклад у 100 г або 1000 г, або у невизначеній кількості розчинника.

Зміна ентальпії системи під час розчинення — це сумарна величина, яка складається із її зміни внаслідок руйнування вихідної структури речовини

гратки (для йонних кристалів) або $E_{структ}$ (для рідин і молекулярних кристалів)) і її зміни, зумовленої гідратацією (сольватацією) молекулами розчинника молекул або йонів розчиненої речовини ($\Delta H_{гидр}$ (для води) або $\Delta H_{сольв}$ (для інших розчинників):

$$\Delta H_{згор}^0 = E_{гратки} + \Delta H_{гидр}^0 \quad (11.15)$$

Стандартна ентальпія гідратації (сольватації) — це кількість теплоти, яка вивільняється під час приєднання молекул води (гідратація) чи, взагалі, частинок розчинника (сольватація) до 1 моль частинок розчиненої речовини при стандартних умовах. Ця величина $\Delta H_{гидр}$ (або $\Delta H_{сольв}$) чисельно дорівнює енергії гідратації $E_{гидр}$ (чи енергії сольватації $E_{сольв}$), узятій з протилежним знаком, тобто ентальпії відщеплення молекул розчинника від частинок розчиненої речовини. Зрозуміло, що $\Delta H_{гидр}^0 = -E_{гидр}$ (або $\Delta H_{сольв}^0 = -E_{сольв}$). Отже, зміну ентальпії системи у разі розчинення речовин визначають як різницю між енергією, яка витрачається на руйнування вихідної структури речовини, і енергією гідратації (сольватації) частинок розчинником:

$$\Delta H_{розч}^0 = E_{гратки} - E_{гидр} \quad (11.16)$$

Очевидно, що в разі розчинення газів $\Delta H_{розч}^0 = -E_{гидр}$, тобто $\Delta H_{розч}^0 < 0$, бо немає потреби витратити енергію на руйнування структури газу, якої не існує. Тому розчинення газів — це завжди екзотермічний процес. Чим більша енергія зв'язку між частинками у речовині, тим вища $E_{гратки}$ ($E_{структ}$). Для молекулярних кристалів і рідин сили вандерваальсової взаємодії між молекулами, і навіть водневі зв'язки, не є достатньо міцними, і зазвичай $E_{гратки}$ ($E_{структ}$) залишається меншою від $E_{гидр}$. Тому розчинення таких речовин, як, наприклад, цукор, гліцерин, спирт тощо, є теж екзотермічним процесом. Якщо при розчиненні молекулярних речовин не відбувається помітної гідратації (сольватації) їхніх молекул ($E_{гидр} \rightarrow 0$), а самі молекули неполярні ($E_{гратки} \rightarrow 0$), то розчинення практично не супроводжується тепловим ефектом. Таке можна спостерігати під час розчинення йоду в карбон (IV) хлориді (CCl_4). Тут "рушійною силою" процесу є збільшення ентропії, про що йтиметься згодом. Тепловий ефект розчинення може бути нульовим і при великих значеннях $E_{гратки}$ і $E_{гидр}$, якщо їхні величини матимуть однакові абсолютні значення. У разі розчинення йонних кристалів (та інших сполук, у яких під дією розчинника відбувається руйнування хімічних зв'язків) величина $E_{гратки}$ настільки велика, що енергетичні витрати, які пов'язані з руйнуванням кристалічної ґратки, не завжди компенсуються енергією взаємодії розчинника з утвореними йонами. Тоді $E_{гратки} > E_{гидр}$ і $\Delta H_{розч}^0$ (11.17)

набуває позитивного значення — процес розчинення буде ендотермічний.

Ентальпія гідратації залежить від заряду та розміру йону, який підлягає гідратації. В ряді йонів, які мають однакову електронну конфігурацію, ентальпія гідратації зростає зі зменшенням розміру йону. Наприклад:

Йон	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
Радіус r, нм	0,068	0,098	0,133	0,149	0,165
ΔH_{298K}^0 кДж/моль	-531,4	-422,6	-338,9	-313,8	-280,3

Ентальпія гідратації також зростає зі зростанням заряду йону. Наприклад:

Йон	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺
Радіус r, нм	0,098	0,074	0,057
ΔH_{298K}^0 кДж/моль	-422,3	-1953,9	-4707

Руйнування кристалічної ґратки з утворенням вільних йонів- процес ендотермічний ($\Delta H_{\text{ґрат}} < 0$). Гідратація йонів- процес екзотермічний ($\Delta H_{\text{гідр}} > 0$). Таким чином, у залежності від співвідношення значень $\Delta H_{\text{ґрат}}$ та $\Delta H_{\text{гідр}}$ тепловий ефект розчинення може мати як позитивне, так і негативне значення. Так, розчинення кристалічного КОН супроводжується виділенням тепла, – на руйнування кристалічної ґратки КОН потрібно менш енергії ($\Delta H_{\text{ґрат}} = 790,5$ кДж/моль), ніж її виділення в процесі гідратації йонів K⁺ ($\Delta H_{\text{гідр}} = -338,9$ кДж/моль), а йонів OH⁻ ($\Delta H_{\text{гідр}} = -510,5$ кДж/моль). Навпаки, розчинення кристалічного KNO₃ є процес ендотермічний - на руйнування кристалічної ґратки KNO₃ ($\Delta H_{\text{ґрат}} = 684,5$ кДж/моль), витрачається більш енергії, ніж її виділяється при гідратації йонів K⁺ і NO₃⁻ ($\Delta H_{\text{гідр}}(\text{NO}_3^-) = -309,6$ кДж/моль).

Приклад 1. Визначте величину теплового ефекту розчинення натрію хлориду у воді, якщо відомо, що енергія його кристалічної ґратки $E_{\text{ґратки}} = 764$ кДж/моль, а енергії гідратації йонів Na⁺ і Cl⁻ при 25 °С відповідно дорівнюють 410 і 350 кДж/моль. Зважаючи на те, що

$$E_{\text{гідр}}(\text{NaCl}) = E_{\text{гідр}}(\text{Na}^+) + E_{\text{гідр}}(\text{Cl}^-) = 760 \text{ кДж/моль}$$

знаходимо:

$$\Delta H_{\text{розч}}^0 = E_{\text{ґратки}}(\text{NaCl}) - E_{\text{гідр}}(\text{NaCl}) = 764 - 760 = 4 \text{ кДж/моль}$$

Як бачимо, процес розчинення натрію хлориду у воді — ендотермічний процес.

Приклад 2. Визначте $\Delta H_{\text{гідр}}$ карбон(IV) оксиду і метанолу під час їхнього розчинення у воді. Значення $\Delta H_{\text{розч}}^0$ для CO₂ і CH₃OH відповідно дорівнюють -19,7 і -1,55 кДж/моль. Оскільки $E_{\text{структ}}(\text{CH}_3\text{OH}) = 38$ кДж/моль,

а $E_{\text{структ}}(\text{CO}_2) = 0$, знаходимо:

$$\Delta H_{\text{розч}}^0 = E_{\text{гратки}} + \Delta H_{\text{гідр}}^0 \quad (11.18)$$

Звідси $\Delta H_{\text{гідр}}^0 = \Delta H_{\text{розч}}^0 - E_{\text{гратки}}$

Тоді для CO_2 — $\Delta H_{\text{гідр}}^0 = \Delta H_{\text{розч}}^0 = -19,7$ кДж/моль

а для CH_3OH — $\Delta H_{\text{гідр}}^0 = -1,55 - 38 = -39655$ кДж/моль

11.5 Стандартні ентальпії фазових перетворень

Уже йшлося про те, що перетворення речовин можуть бути як хімічними, так і фазовими. Коли речовина топиться, кажуть, що з нею відбувається фазове перетворення: тверда речовина перетворюється на рідину. Інші фазові перетворення відбуваються в точці кипіння, коли рідина перетворюється на газ, при температурі сублімації, коли тверда фаза, минаючи рідкий стан, перетворюється в газову фазу, і при температурі алотропного перетворення, коли одна тверда фаза перетворюється на іншу. За звичайних умов при сталому тиску фазові перетворення в індивідуальних речовинах відбуваються ізотермічно, тобто топлення відбувається при одній точно визначеній температурі топлення; кипіння — при визначеній температурі кипіння; сублімація — при визначеній температурі сублімації; алотропне перетворення — при температурі алотропного перетворення. Хоч температура під час фазових перетворень не змінюється, все ж для їхнього здійснення потрібна енергія, яку система поглинає (або вивільняє) у формі теплоти. Це так звана прихована теплота, яку не можна виявити за зміною температури, але яка обов'язково повинна надходити до системи (або вивільнятися нею) для руйнування структури однієї фази й утворення структури іншої. Залежно від виду фазового перетворення, розрізняють різні типи стандартних ентальпій фазових перетворень. Для деяких з них ми подамо визначення:

- **Стандартна ентальпія топлення ($\Delta H_{\text{топл}}^0$)** — це кількість теплоти, яка поглинається системою при перетворенні 1 моль твердої речовини в рідку за стандартних умов.

- **Стандартна ентальпія випаровування ($\Delta H_{\text{вип}}^0$)** — це кількість теплоти, яка поглинається системою при перетворенні 1 моль рідкої речовини в газоподібну за стандартних умов.

- **Стандартна ентальпія сублімації ($\Delta H_{\text{субл}}^0$)** — це кількість теплоти, яка поглинається системою при перетворенні 1 моль твердої речовини в газоподібну за стандартних умов.

- **Стандартна ентальпія алотропного перетворення ($\Delta H_{\text{ал.п}}^0$)** — це кількість теплоти, що поглинається системою при переході 1 моль речовини з одного твердого стану в інший за стандартних умов.

11.6 Закон Лавуазьє—Лапласа

В основу термохімічних розрахунків покладені 2 закони термохімії, які практично є наслідками закону збереження маси та енергії.

Перший закон термохімії, відкритий Лавуазьє і Лапласом в 1784 році формулюється так:

Кількість тепла, що поглинається (або що виділяється) при утворенні сполуки дорівнює кількості тепла, яке виділяється (або поглинається) при розкладанні його на початкові складові частини.

Для кожної сполуки теплота розкладання дорівнює теплоті його утворення і має протилежний знак. Наслідком із Закону Лавуазьє—Лапласа є положення, що чим вище негативне значення $\Delta H_{\text{утв}298}$ речовини, тим більш стійкою та міцною є речовина. Значення $\Delta H_{\text{утв}298}$ характеризують міцність сполук: неміцні сполуки ($\Delta H > 0$ наприклад ($\Delta H_{(\text{SiH}_4)} = 29 \text{ кДж/моль}$) є реакційноздатними. Міцні сполуки ($\Delta H < 0$ наприклад ($\Delta H_{(\text{Al}_2\text{O}_3)} = -1675 \text{ кДж/моль}$) є мало реакційноздатними.

Існують і інші формулювання закону Лавуазьє—Лапласа:

Ентальпія прямої реакції за абсолютним значенням дорівнює ентальпії зворотної реакції, взятої з протилежним знаком.

$$\Delta H_{\text{прямої}}^0 = -\Delta H_{\text{зворотної}}^0 \quad (11.19)$$

Наприклад, ентальпія реакції горіння кальцію у кисні становить $-634,71 \text{ кДж}$:



Відповідно, щоб розкласти 1 моль, тобто 56 г CaO, на кальцій і кисень, потрібно витратити таку саму кількість теплоти, а саме $+634,71 \text{ кДж}$:



Закон Лавуазьє—Лапласа застосовують у тих випадках, коли неможливо визначити тепловий ефект прямої реакції, але легко визначити тепловий ефект зворотної реакції. Наприклад, Cl_2 з O_2 безпосередньо не взаємодіють, тому визначити $\Delta H_{\text{утв}298}$ утворення оксидів (Cl_2O ; Cl_2O_7) на практиці є неможливим. Це досягається шляхом розкладання оксидів та визначення $\Delta H_{\text{роз}298}$ розкладання.

11.7 Закон Гесса

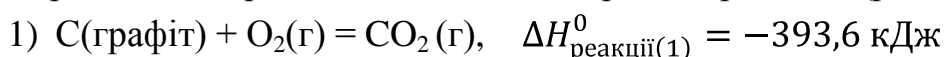
Другим важливим законом термохімії, який є основою багатьох термохімічних обчислень, є закон суми теплових ефектів. Закон, було відкрито та експериментально підтверджено руським академіком Г.І. Гессом в 1840. Закон Гесса формулюється так:

Сумарна ентальпія хімічного процесу не залежить від шляху процесу та від того, чи здійснювався процес в одну стадію, чи в декілька, а залежить лише від початкового і кінцевого стану заданої системи.

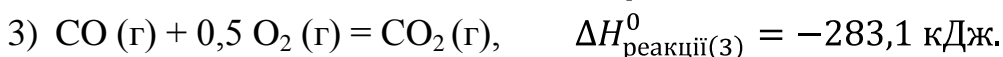
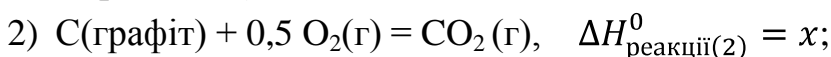
Якби ж це було не так, тобто, якби ентальпії за однакових початкових і кінцевих стадій залежали від шляхів перебігу процесу, то, наприклад, здійснюючи пряму реакцію одним шляхом, а потім зворотно — іншим, можна було б отримувати енергію з нічого, а це суперечить закону збереження енергії.

Закон Гесса можна проілюструвати кількома прикладами.

Карбон(IV) оксид можна добувати двома різними способами. Насамперед, безпосередньою взаємодією простих речовин (реакція 1):



або через проміжну стадію утворення CO (реакція 2) з подальшим його згорянням (реакція 3):



За законом Гесса, тепловий ефект реакції (1) дорівнює сумарному тепловому ефекту реакцій (2) і (3):

$$\Delta H_{\text{реакції}(1)}^0 = \Delta H_{\text{реакції}(2)}^0 + \Delta H_{\text{реакції}(3)}^0 \quad (11.20)$$

Тепловий ефект реакцій (1) і (3) можна визначити експериментально, тоді як тепловий ефект реакції (2) виміряти неможливо, оскільки кількісно згоряння графіту до карбон(II) оксиду здійснюється занадто важко. Однак $\Delta H_{\text{реакції}(2)}^0$ можна обчислити так:

$$\Delta H_{\text{реакції}(2)}^0 = \Delta H_{\text{реакції}(1)}^0 - \Delta H_{\text{реакції}(3)}^0 = -393,6 - (-283,1) = -110,5 \text{ кДж.}$$

На рис. 3.4 зображено ентальпійну діаграму, яка унаочнює щойно розглянуті процеси добування карбон(IV) оксиду.

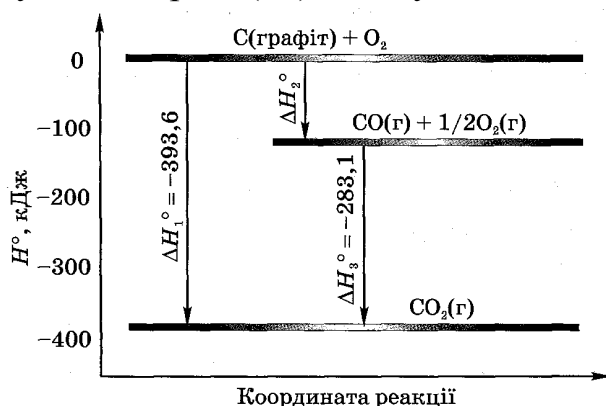


Рис. 3.4. Ентальпійна діаграма процесів добування карбон(IV) оксиду

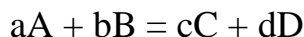
Отже, закон Гесса дає змогу обчислювати ентальпійні ефекти у тих випадках, коли їх неможливо виміряти безпосередньо.

Із закону Гесса випливають два важливих наслідки:

1) Ентальпія хімічної реакції дорівнює сумі стандартних ентальпій утворення продуктів реакції мінус сума стандартних ентальпій утворення вихідних речовин:

$$\Delta H_{\text{реакц.}} = \sum \Delta H_{\text{утв. прод.}} - \sum \Delta H_{\text{утв. реаг.}} \quad (11.21)$$

Для конкретної реакції



закон Гесса часто записують так:

$$\Delta H_{\text{реакції}}^0 = (\Delta H_{\text{утв}}^0 C + d\Delta H_{\text{утв}}^0 D) - (a\Delta H_{\text{утв}}^0 A + b\Delta H_{\text{утв}}^0 B) \quad (11.22)$$

2) Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює сумі стандартних ентальпій згоряння вихідних речовин мінус сума стандартних ентальпій згоряння продуктів реакції :

$$\Delta H_{\text{реакц.}} = \sum \Delta H_{\text{зг. реаг.}} - \sum \Delta H_{\text{зг. прод.}} \quad (11.23)$$

Приклади ентальпійних розрахунків

Приклад 1.

Користуючись даними таблиці, обчислити $\Delta H_{\text{реакц}}$ реакції:



Рішення. За даними таблиці (див. додаток) стандартні ентальпії утворення CO_2 і MgO дорівнюють відповідно $-393,5$ і $-601,8$ кДж/моль. (Нагадаємо, що стандартні ентальпії утворення простих речовин рівні 0). Звідси за першим наслідком із закону Гесса знаходимо стандартну ентальпію хімічної реакції :

$$\Delta H_{\text{реакц.}} = \sum \Delta H_{\text{утв. прод.}} - \sum \Delta H_{\text{утв. реаг.}}$$

$$\Delta H_{\text{реакц}} = \Delta H_{\text{утв}}(\text{MgO}) - \Delta H_{\text{утв}}(\text{CO}_2) = -601,8 \cdot 2 + 393,5 = -810,1 \text{ кДж}$$

$$\text{Відповідь: } \Delta H_{\text{реакц}} = -810,1 \text{ кДж.}$$

Приклад 2.

Стандартна ентальпія хімічної реакції



дорівнює $-178,1$ кДж. За стандартними теплотами утворення, наведеними в таблиці додатку, обчислити стандартну теплоту утворення CaCO_3 .

Рішення. За першим наслідком із закону Гесса запишемо стандартну ентальпію хімічної реакції :

$$\Delta H_{\text{реакц.}} = \sum \Delta H_{\text{утв. прод.}} - \sum \Delta H_{\text{утв. реаг.}}$$

Звідси стандартну ентальпію утворення CaCO_3 можна записати таким чином:

$$\begin{aligned} \sum \Delta H_{\text{утв. реаг.}} &= \sum \Delta H_{\text{утв. прод.}} - \Delta H_{\text{реакц}} = \\ \Delta H_{\text{утв.}}(\text{CaCO}_3) &= \Delta H_{\text{утв.}}(\text{CaO}) + \Delta H_{\text{утв.}}(\text{CO}_2) - \Delta H_{\text{реакц}} \end{aligned}$$

Підставляючи відомі значення, отримаємо:

$$\Delta H_{\text{утв.}}(\text{CaCO}_3) = -635,5 \text{ кДж} - 393,5 \text{ кДж} - 178,1 \text{ кДж}$$

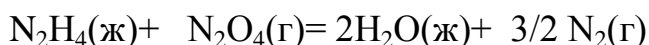
$$\Delta H_{\text{утв.}}(\text{CaCO}_3) = -1207,1 \text{ кДж/моль}$$

Відповідь: $\Delta H_{\text{утв.}}(\text{CaCO}_3) = -1207,1 \text{ кДж/моль}$.

Приклад 3.

У ракетах на рідкому паливі, як паливо використовується рідкий гідразин, N_2H_4 , а як окислювач N_2O_4 . Складіть повне рівняння реакції між цими речовинами, в якій утворюються рідка вода і газоподібний азот. Яка кількість теплоти виділяється в цій реакції з розрахунку на моль гідразину? Більша або менша кількість теплоти виділялася б, якщо в ролі окислювача гідразину використовувати замість N_2O_4 молекулярний O_2 ?

Рішення. Повне рівняння реакції між N_2H_4 і N_2O_4 має наступний вигляд:



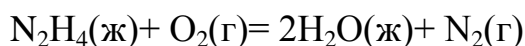
За першим наслідком із закону Гесса знаходимо стандартну ентальпію хімічної реакції: $\Delta H_{\text{реакц.}} = \sum \Delta H_{\text{утв.}}(\text{прод.}) - \sum \Delta H_{\text{утв.}}(\text{реак.})$.

Стандартну ентальпію даної реакції можна записати таким чином:

$$\Delta H_{\text{реакц}} = 2\Delta H_{\text{утв}}(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) - (\Delta H_{\text{утв}}(\text{N}_2\text{H}_4) + \Delta H_{\text{утв}}(\text{N}_2\text{O}_4)) =$$

$$\Delta H_{\text{реакц}} = 2 \cdot (-285,84) - 50,42 - (9,66) = -631,76 \text{ кДж}$$

Якщо окислювач гідразину замість N_2O_4 використовувати кисень, рівняння реакції приймає вигляд:



Стандартну ентальпію даної реакції можна записати таким чином:

$$\Delta H_{\text{реакц}} = 2\Delta H_{\text{утв}}(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) - \Delta H_{\text{утв}}(\text{N}_2\text{H}_4) =$$

$$\Delta H_{\text{реакц}} = 2 \cdot (-285,84) - 50,42 = -622,1 \text{ кДж}$$

Відповідь: $\Delta H_{\text{реакц}} = -631,76 \text{ кДж}$. Якщо як окислювач гідразину замість N_2O_4 використовувати O_2 , виділяється менша кількість теплоти, але всього на 9,66 кДж.

Тема 12. Другий закон термодинаміки. Напрявленість хімічних процесів

Другий закон термодинаміки є одним з фундаментальних законів природи. Р.Клаузіус сформулював його таким чином: «*Неможливий процес, єдиним результатом якого була б передача тепла від більш холодного тіла до більш гарячого*». Тобто для переходу тепла від більш холодного тіла до більш гарячого не може відбуватися без компенсації. Компенсація означає, що для переносу теплоти потрібно витратити деяку роботу, яка переходить у теплоту, яка поглинається тілом в процесі нагріву.

Друга формулювка другого закону термодинаміки базується на понятті ентропії: «*Ентропія ізольованої системи не може зменшуватися*»

12.1 Ентропія

Кількісним виміром безладу в системі є термодинамічна функція стану системи — *ентропія*.

Ентропія (S) — це міра незворотності процесу, міра переходу енергії в таку форму, з якої вона не може самостійно перейти в іншу енергію. Ентропія характеризує безлад в системі, чим вище безлад, тим вище ентропія.

Вперше поняття "ентропія" введено в ХІХ ст. в результаті аналізу роботи теплових машин, де ентропія характеризувала ту частину енергії, яка розсіюється в просторі, не здійснюючи корисної роботи (звідси визначення: ентропія – міра знецінення енергії). Потім було встановлено, що ентропія характеризує ймовірність певного стану будь-якої фізичної системи серед безлічі можливих її станів. У закритих фізичних системах усі самовільні процеси спрямовані на досягнення більш ймовірних станів, тобто до максимуму ентропії.

Частинкам (молекулам, атомам, йонам) притаманне прагнення до безладного руху, тому система прагне перейти в менш упорядкований стан. Так, якщо, наприклад, балон з газом з'єднати з посудиною, то газ з балона розподілятиметься по всьому об'єму посудини. При цьому система з більш упорядкованого стану (з меншим безладом) переходить у стан менш упорядкованого (з більшим безладом).

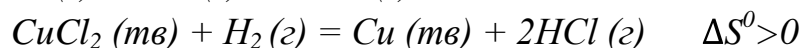
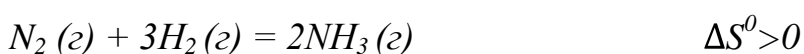
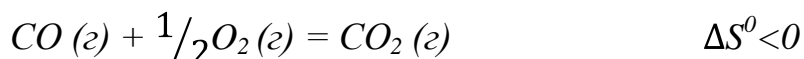
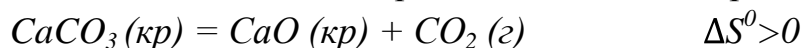
Неважко показати, що ентропія зростає при переході рідини в пар, при розчиненні кристалічної речовини і т.д. У всіх цих випадках спостерігається зменшення порядку у відносному розташуванні частинок. Навпаки, в процесах конденсації і кристалізації речовин ентропія зменшується.

У газі, де кожна частинка рухається незалежно від інших, неупорядкованість істотно більше, ніж в ідеальному кристалі. Рідина займає проміжне становище. Відповідно, і ентропія речовини в газоподібному стані більше, ніж у рідкому, а в рідкому більше, ніж у твердій речовині. Другий

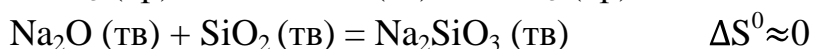
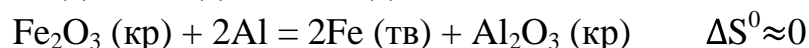
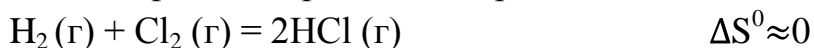
початок термодинаміки стверджує, що в ізольованій системі самовільно можуть протікати тільки такі процеси, які ведуть до неупорядкованості системи, тобто до зростання ентропії.

Збільшення ентропії визначає можливість самовільного протікання таких процесів, як дифузія газів і рідин, осмос і будь-який процес розчинення.

У хімічних реакціях за участю газоподібних речовин зміна ентропії пов'язана насамперед зі зміною числа молей газів. Якщо число молей газу в реакції збільшилося, то і збільшилась ентропія, і навпаки. Наприклад:



Якщо ж реакція йде без участі газоподібних речовин або число молей газів в реакції не змінюється, то зміна ентропії мала, та знак не може бути передбачений на підставі рівняння реакції. Наприклад:



Різні стани речовини (газ, кристалічний, рідкий) можна описати як його властивість і кількісно виразити значенням ентропії S . Ентропію речовини, як і ентальпію, відносять до певних умов: до температури 298 К та тиску $p=101,325$ кПа. Ентропію за цих умов позначають S^0_{298} (Дж/К•моль) і називають стандартною ентропією. Значення стандартних ентропій наведені у таблиці.

12.2 Ентропія та імовірність

В основі термодинаміки лежить відмінність між двома типами процесів — оборотними й необоротними.

Поняття ентропії дозволяє відрізнити у випадку ізольованих систем оборотні процеси (ентропія максимальна й постійна) від необоротних процесів (при яких ентропія зростає).

Завдяки роботам великого австрійського фізика Людвіга Больцмана цю відмінність було зведено з макроскопічного рівня на мікроскопічний. Стан макроскопічного тіла (системи), заданий за допомогою макропараметрів (параметрів, що вимірюються за допомогою макроприладів — тиску, температури, об'єму й інших макроскопічних величин, які характеризують систему в цілому), називають макростаном.

Якщо стан макроскопічного тіла охарактеризовано настільки докладно,

що задано стани всіх молекул, які утворюють тіло, то такий стан називається мікростаном.

Усякий макростан може бути зреалізованим різними способами, кожному з яких відповідає певний мікростан системи. Кількість різних мікростанів, що відповідають даному макростану, називається термодинамічною імовірністю макростану W . Спробуємо це з'ясувати.

Ми знаємо, що весь навколишній світ складається з молекул і атомів. Помістимо в якийсь резервуар із теплоізолюваними стінками деяку кількість газу, число молекул якого дорівнює N . Виділимо яку-небудь одну молекулу. Припустимо, що якимось чином ми можемо її позначити, скажімо, пофарбувати в будь який колір. Якби ми могли це зробити, то одержали б можливість відрізнити її від інших молекул і тим самим спостерігати її рух у цьому об'ємі. Спостерігаючи за цією молекулою, ми вже незабаром переконаємося, що вона може перебувати в резервуарі де завгодно. Причому перебування її в будь-яку мить у будь-якій точці є випадковим.

Тепер поділимо наш об'єм на дві половини. Ми побачимо, що наша молекула, безладно блукаючи, постійно натикаючись (зіштовхуючись) на інші молекули, пробуде в одній з половинок резервуару рівно половину часу, протягом якого ми за нею спостерігаємо. У цьому випадку, як кажуть, імовірність її перебування в одній з половинок резервуару дорівнює $\frac{1}{2}$. Якщо ми будемо спостерігати вже за двома відміченими молекулами, то імовірність того, що ми знайдемо відразу обидві молекули в одній з половинок посудини, дорівнюватиме добутку імовірностей кожної молекули $\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$. Аналогічно для трьох молекул ця імовірність дорівнює $1/8$, а для N молекул – $(\frac{1}{2})^N$. У 29 грамах повітря, наприклад, міститься кількість молекул N , що дорівнює $6,023 \cdot 10^{23}$. Відповідно, імовірність перебування відразу всіх молекул в одній половині об'єму посудини $(\frac{1}{2})^N$ мізерно мала. Така подія є малоімовірною. Нам це і не здається дивним. Дивним було б, якби в одній кімнаті всі молекули повітря раптом у деякий момент часу зібралися б в одній її половині, а в іншій половині виявився б безповітряний простір. І якби ми не встигли або не здогадалися, що треба негайно перестрибнути в потрібну половину кімнати, то померли б від кисневого голодування. Ми знаємо, що така подія є малоімовірною. Імовірність же того, що всі молекули рівномірно розподілені по всьому об'єму у всьому об'ємі даної посудини, максимальна й приблизно дорівнює одиниці. Цей стан може реалізовуватися величезною кількістю способів. У цьому випадку термодинамічна імовірність, тобто кількість способів, якими може бути реалізований цей стан, максимальна.

Нехай у деякий момент часу нам вдалося загнати всі молекули за

допомогою діафрагм (перегородок) у праву верхню частину посудини. Інші $\frac{3}{4}$ об'єму посудини залишалися при цьому порожніми. Далі заберемо діафрагми й побачимо, що молекули заповнять весь об'єм посудини, тобто перейдуть зі стану з меншою імовірністю у стан з більшою імовірністю. Тобто процеси в системі йдуть тільки в одному напрямку: від деякої структури (порядку, коли всі молекули містилися у верхньому правому кутку об'єму посудини) до повної симетрії (хаосу, безладдя, коли молекули можуть займати будь-які точки простору посудини).

Больцман першим побачив зв'язок між ентропією та імовірністю. При цьому він зрозумів, що ентропія повинна виражатися через логарифм імовірності. В якості системи, утвореної великим числом частинок, розглядатимемо ідеальний газ. Макростан газу визначається тими його параметрами, які можна безпосередньо виміряти масою, об'ємом, тиском, температурою. Чи можна, однак, стверджувати, що якщо задані значення цих параметрів, то тим самим задані і стану всіх молекул їх положення і швидкості? Очевидно, це не так. Молекули газу знаходяться в безперервному русі, що носить в цілому хаотичний характер, їх координати і швидкості весь час змінюються. Якби можна було в даний момент точно зафіксувати положення і швидкості (або імпульси) всіх молекул, то можна було б встановити мікростан газу. Зробити це практично неможливо, і залишається тільки констатувати, що одному макростану відповідає велика кількість мікростанів, що відрізняються один від одного положенням і швидкостями окремих молекул. Чим більше число мікростанів, що відповідають даним макростанам, тим воно легше виникає. Так, якщо, наприклад, відкрити балон зі стисненим газом і випустити газ в кімнату, то рівномірний розподіл молекул газу по всьому об'єму буде більш імовірно, ніж випадок, коли весь газ сам собою знову збереться в балоні. Останній макростан реалізується меншим числом способів, ніж рівномірний розподіл, і мимовільне виникнення його практично зовсім неймовірно. Термодинамічної імовірністю називають число мікростанів, яке відповідає даному макростану. При такому визначенні імовірності вона буде виражатися, взагалі кажучи, великими числами. Математичне визначення імовірності відрізняється від термодинамічної. Математична імовірність є відношення числа випадків, сприятливих для даної події, до числа всіх можливих випадків. Однак теореми про додавання і множення імовірностей вірні і для термодинамічної імовірності. Тому, якщо яка-небудь подія має імовірність (термодинамічну) w_1 а інша, незалежна від першої, імовірність w_2 , то імовірність w одночасного настання двох подій дорівнює добутку:

$$W = W_1 \cdot W_2 \quad (12.1)$$

у той час як ентропія системи S дорівнює суммі ентропій підсистем:

$$S = S_1 + S_2 \quad (12.2)$$

Зауважимо, що

$$\ln W = \ln (W_1 \cdot W_2) = \ln W_1 + \ln W_2 \quad (12.3)$$

Больцман пов'язав поняття ентропії S з $\ln W$. У 1906 році Макс Планк запропонував формулу, яка виражає основну думку Больцмана про інтерпретацію ентропії, як логарифма імовірності стану системи:

$$S = k \cdot \ln W \quad (12.4)$$

де k — стала Больцмана, яка є універсальною газовою сталою ($R = 8,314$ Дж/(моль·К)), віднесеною до сталої Авогадро:

$$\left(k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К} \right)$$

Зміна ентропії для хімічного процесу визначається як логарифм відношення величини термодинамічної вірогідності (W) продуктів реакції до величини термодинамічної вірогідності вихідних речовин:

$$\Delta S = R \ln \frac{W_{\text{продуктів}}}{W_{\text{реагентів}}} \quad (12.5)$$

В ізольованих системах спонтанно можуть відбуватися лише ті процеси, під час перебігу яких ентропія системи зростає. При спонтанному переході системи зі стану 1 (з S_1) у стан 2 (з S_2) має виконуватися умова $S_2 - S_1 = \Delta S$ $\Delta S > 0$. Якщо система робить перехід зі стану 1 у стан 2, то зміни ентропії :

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + \delta A}{T} \quad (12.6)$$

де dU і δA записується для конкретного процесу. Фізичний зміст має не сама ентропія, а різниця ентропії. Знайдемо зміну ентропії в процесах ідеального газу.

$$\begin{aligned} dU &= \frac{m}{\mu} C_v dT & \delta A &= p \cdot dV = \frac{m}{\mu} RT \frac{dV}{V} \quad (12.7) \\ \Delta S_{1 \rightarrow 2} &= S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{m}{\mu} C_v \cdot \frac{dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{\mu} R \frac{T dV}{T V} = \frac{m}{\mu} \left(C_v \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + \right. \\ & \quad \left. R \ln \frac{V_2}{V_1} \right) \quad (12.8) \end{aligned}$$

т.т. зміна ентропії S : $\Delta S_{1 \rightarrow 2}$ ідеального газу при переході його зі стану 1 у стан 2 не залежить від виду процесу.

Так як для адіабатичного процесу $\delta Q = 0$, то $\Delta S = 0 \Rightarrow S = \text{const}$, тобто адіабатичний оборотний процес протікає при постійній ентропії. Тому його називають ізоентропійним.

При ізотермічному процесі ($T = \text{const}$)

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (12.9)$$

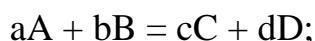
При ізохорному процесі ($V = \text{const}$)

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (12.10)$$

Процес переходу може відбуватися лише тоді, коли не досягнеться стан, ентропія якого буде максимальною за існуючих умов. Аби можна було зіставляти між собою значення ентропії, їх зводять до стандартних умов. На відміну від ентальпії, стандартна ентропія простих речовин не дорівнює нулю. Стандартні ентропії всіх речовин можуть бути величинами тільки з додатним знаком, оскільки ентропії речовин при абсолютному нулі температур дорівнюють нулю. Однак зміна ентропії (ΔS) для будь-якого процесу може набувати значень як із додатним, так із від'ємним знаком. Зміну *ентропії реакції* визначають як різницю між сумою ентропій продуктів реакції та сумою ентропій вихідних речовин:

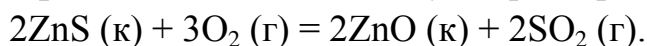
$$\Delta S_{\text{реакції}}^0 = \sum_n S_{\text{продукт}}^0 - \sum_n S_{\text{вихідн}}^0 \quad (12.11)$$

або у випадку реакції, що відбувається за схемою



$$\Delta S_{\text{реакції}}^0 = (cS^0C + dS^0D) - (aS^0A + bS^0B). \quad (12.12)$$

Приклад. Визначити зміну ентропії реакції



Беручи до уваги те, що S^0 для ZnS (к), O_2 (г), ZnO (к) і SO_2 (г) відповідно дорівнюють (Дж/К · моль) 57,8, 205,0, 43,9 і 248,2, знаходимо:

$$\Delta S_{\text{реакції}}^0 = (2 \cdot 43,9 + 2 \cdot 248,2) - (2 \cdot 57,8 + 3 \cdot 205,0) = -146,4 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

Ідея Больцмана про ймовірну поведінку окремих молекул продемонструвала новий підхід до опису систем, що складаються з величезної кількості частинок, який уперше запропонував Максвелл. Максвелл прийшов до розуміння того, що в цих випадках фізична задача повинна бути поставлена інакше, ніж у механіці Ньютона. Очевидно, що наш приклад з міченими молекулами сам по собі нездійснений, тому що, в принципі, неможливо простежити протягом значного інтервалу часу за рухом окремої молекули. Неможливо також визначити точно координати й швидкості всіх молекул макроскопічного тіла одночасно, в даний момент часу. Задачу слід сформулювати інакше, а саме: спробувати встановити ймовірність того, що дана молекула має певне значення швидкості. Максвелл увів для опису випадкового характеру поведінки молекул поняття імовірності, закон імовірності (статистичний). Використовуючи новий підхід, Максвелл сформулював закон розподілу кількості молекул газу по швидкостях. Цей закон викликав тривалу дискусію, яка тривала десятиліття аж до виготовлення молекулярних насосів, що дозволили зробити

експериментальну перевірку закону. У 1878 році Больцман, як уже було зазначено вище, застосував поняття ймовірності, уведені Максвеллом, і довів, що другий закон термодинаміки також є наслідком більш глибоких статистичних законів поведінки великої сукупності частинок. Таким чином, з розвитком статистичної фізики й термодинаміки на зміну причинним динамічним законам приходять статистичні закони, що дозволяють передбачити еволюцію природи не з абсолютною вірогідністю, а лише із значною часткою імовірності.

12.3 Характеристичні функції. Рівняння Гіббса - Гельмгольца

З'ясуємо, як залежать термодинамічні потенціали від тих змінних, при яких потенціали визначають стан рівноваги. Для цього треба перетворити вираз для потенціалу таким чином, щоб можна було отримати рівняння, яке виражатиме залежність dF від v і T , dG від p і T і т.д. Розглянемо ізобарно-ізотермічний потенціал

$$G = U - TS + pv \quad (12.13)$$

і напишемо вираз для повного диференціала dG , не роблячи ніяких припущень про значення тих чи інших змінних:

$$dG = dU - TdS - SdT + pdv + vdp \quad (12.14)$$

Замість ΔU підставимо його значення для оборотного процесу:

$$dU = TdS - pdv - \sigma W', \quad (12.15)$$

Тоді

$$dG = -SdT + vdp - \sigma W'. \quad (12.16)$$

При $T = \text{const}$ і $p = \text{const}$, $\sigma W' = -(dG)_{p,T}$, як і слід було очікувати.

Припустимо $\sigma W' = 0$; це означає, що в системі не відбуваються процеси, які б дали корисну роботу; тоді знайдемо

$$dG = -SdT + vdp. \quad (12.17)$$

Попереднє рівняння означає, що при постійній температурі і тиску термодинамічний потенціал G не змінюється; його зміна в цих умовах може бути викликано або виробництвом корисної роботи, або якими-небудь

незворотними процесами в системі.

Вважаючи постійним тиск, отримуємо

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S.(12.18)$$

При постійній температурі

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = v.(12.19)$$

Інтегрування рівнянь (якщо відомо рівняння стану) дає ΔG ; якщо, наприклад, при $T = const$ ідеальний газ переходить від тиску p_1 до тиску p_2 , то відповідна зміна G (на 1 моль) складе

$$(\Delta G)_T = RT \ln \frac{p_2}{p_1} \text{ або } G = G_0 + RT \ln p.(12.20)$$

Тут (ΔG) не буде корисною роботою, так як умови, при яких ΔG виражає корисну роботу, включають вимоги сталості тиску. З рівності (II.117) слідує

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.(12.21)$$

Як видно, похідні термодинамічного потенціалу при змінних p і T висловлюють важливі термодинамічні властивості і дають можливість знайти нові зв'язки між термодинамічними величинами. Функції, що володіють цими особливостями, називаються характеристичними термодинамічними функціями. Термодинамічні потенціали відносяться до характеристичних функцій. Виробляючи аналогічні математичні операції з ізохорно-ізотермічним потенціалом (енергією Гельмгольца), знайдемо вираз для dF :

$$dF = -SdT - pdv,(12.22)$$

показує, що $dF = 0$ при $T = const$ і $v = const$. В оборотних процесах при постійних v і T вироблена закритою системою корисна робота дорівнює убутку F . Функція F є характеристичною при змінних v і T . Дійсно, з рівняння (II.122) видно, що приватні похідні енергії Гельмгольца

висловлюють важливі термодинамічні властивості системи:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -S, (12.23)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T = -p. (12.24)$$

При змінних p і S характеристичної функції буде ентальпія:

$$H = U + pv; (12.25)$$

$$dU = TdS - pdv \text{ і } dH = dU + pdv + vdp (12.26)$$

отже,

$$dH = TdS + vdp, (12.27)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T, (12.28)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = v. (12.29)$$

При змінних v і S властивостями характеристичної функції володіє внутрішня енергія:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v = T, (12.30)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_S = -p. (12.31)$$

Якщо незалежними змінними є об'єм і внутрішня енергія, то характеристичною функцією буде ентропія. Дійсно, з рівняння $TdS = dU + pdv$ виходить, що $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dv$, при $dU = 0$, $dv = 0$ і $dS = 0$. Відповідно

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dv + \frac{\sigma W'}{T}, (12.32)$$

тобто, при $U = const$ і $v = const$ $\sigma W' = (TdS)_{U,v}$. При $\sigma W' = 0$

$$T = \frac{1}{(\partial S / \partial U)_v}, p = \frac{(\partial S / \partial v)_U}{(\partial S / \partial U)_v}. \text{ Однак користуватися цією функцією}$$

незручно через неможливість прямого виміру ентропії.

В табл. 2 наведені найбільш важливі значення похідних .характеристичних функцій.

Таблиця 2

Похідні характеристичних функцій

Функція	Значення перших похідних	Значення других похідних
U	$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v = T, \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_s = -p.$	$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right) = \frac{T}{C_v},$ $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial v^2}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s$
H	$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T, \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_s = v.$	$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right) = \frac{T}{C_p},$ $\left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s$
F	$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -S, \left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T = -p.$	$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right) = -\frac{C_v}{T},$ $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial v^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$
G	$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = v.$	$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right) = -\frac{C_p}{T},$ $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$

Необхідно пам'ятати, що термодинаміка не може вказати вид функціональної залежності між аргументом і функцією в кожній з цих похідних; для інтегрування диференціальних рівнянь термодинаміки необхідні додаткові відомості. Тепер розглянемо змішані другі похідні:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial v}, \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p}, \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial v} \text{ і } \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}. \quad (12.33)$$

Так як їх значення не залежать від порядку диференціювання, то з рівнянь і табл. 2 отримуємо:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_v \text{ або } \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_v = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s. \quad (12.34)$$

Аналогічно

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S, (12.35)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v, (12.36)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p (12.37)$$

Рівняння представляють залежність похідних ентропії за об'ємом і тиском при постійних p , v і T від похідних об'єму і тиску за температурою при постійних p , v і S . Ці рівняння називаються рівняннями Максвелла, вони дозволяють у багатьох випадках замінити похідні ентропії на більш практично зручні температурні похідні тиску та об'єму. Зокрема, загальне термодинамічне рівняння стану

$$TdS = dU + pdv, (12.38)$$

виражає зв'язок між p , v , T , S і U можна привести до більш зручного вигляду, якщо, записавши його у формі

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T + p, (12.39)$$

замінити $(\Delta S/\Delta v)_T$ на $(\Delta p/\Delta T)_v$. Тоді отримаємо

$$p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T. (12.40)$$

Корисно звернути увагу, що останнє рівняння, справедливе для всіх систем, для ідеального газу призводить до закону Джоуля, згідно з яким $(\Delta U/\Delta v)_T = 0$. Дійсно, підставивши замість p вираз RT/v , знайдемо

$$\frac{RT}{v} = T \frac{R}{v} - \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T, \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = 0. (12.41)$$

Припустимо, що газ не є ідеальним і $(\partial U/\partial v)_T \neq 0$. Тоді якщо збільшення об'єму супроводжується зменшенням U при $T = const$, то це означає, що між молекулами діють сили відштовхування і розширення відповідає зменшенню цих сил. Похідна $(\partial U/\partial v)_T$ повинна бути негативною і тиск p виражатиметься сумою членів в загальному термодинамічному рівнянні стану. Якщо ж приріст об'єму відповідає і приросту внутрішньої енергії, значить між молекулами існують сили тяжіння і розширення газу при $T = const$ потребує підбиття енергії ззовні, тобто вчинення роботи проти сил

зчеплення. Тоді тиск p буде меншим, ніж член $T(\partial p/\partial T)_v$, так як похідна $(\partial U/\partial v)_T$ позитивна і її величина віднімається з $T(\partial p/\partial T)_v$. Значення $T(\partial p/\partial T)_v$ характеризує термічний тиск, а $(\partial U/\partial v)_T$ – внутрішнє.

Термодинамічні потенціали взаємно зв'язані і, знаючи один, можна обчислити інші. З визначення потенціалів слідують прості рівняння:

$$H = U + pv; (12.42)$$

$$H = U - TS + pv + TS = G + TS; (12.43)$$

$$F = U - TS = U - TS + pv - pv = G - pv; (12.44)$$

$$U = G + TS - pv; (12.45)$$

$$G = U - TS + pv. (12.46)$$

У загальній формі перехід від одного термодинамічного потенціалу до іншого проводиться за допомогою перетворення Лежандра. Воно полягає в додаванні до повного диференціалу даного потенціалу диференціала позитивного чи негативного виразу pv или TS . Наприклад, для переходу від ентальпії H до ізобарно-ізотермічного потенціалу треба до dH додати $-d(TS)$. Тоді отримаємо

$$\begin{aligned} dH - d(TS) &= d(H - TS) = TdS + vdp - TdS - SdT = vdp - SdT = dG, \\ dH - d(TS) &= dG. (12.47) \end{aligned}$$

Знання похідних термодинамічних потенціалів дозволяє знайти важливі спільні зв'язки між величинами F , U , G і H . Так як $(\partial G/\partial T)_p = -S$, а $(\partial G/\partial p)_T = v$, то

$$U = G + TS - pv = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - p \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T. (12.48)$$

З рівнянь

$$(\partial F/\partial T)_v = -S; F = U - TS \text{ і } G = H - TS (12.49)$$

отримуємо

$$F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_v, (12.50)$$

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (12.51)$$

Два останніх рівняння називаються рівняннями Гіббса-Гельмгольца.

Рівняння Гіббса-Гельмгольца дозволяють обчислити максимальну корисну роботу процесу, якщо відомі ΔU або ΔH і температурний коефіцієнт відповідного термодинамічного потенціалу. Нехай процес протікає при постійному об'ємі і температурі і система оборотно переходить зі стану 1 у стан 2; потрібно знайти зроблену системою корисну роботу. Можна написати

$$F_1 = U_1 - TS_1 = U_1 + T \left(\frac{\partial F_1}{\partial T} \right)_v, \quad (12.52)$$

$$F_2 = U_2 - TS_2 = U_2 + T \left(\frac{\partial F_2}{\partial T} \right)_v \quad (12.53)$$

Так як робота дорівнює убутку функції F , то, позначаючи корисну роботу W' знайдемо

$$-W' = \Delta F = F_2 - F_1 = U_2 - U_1 = T \left(\frac{\partial W'}{\partial T} \right)_v, \quad (12.54)$$

або

$$W' = \Delta U + T \left(\frac{\partial W'}{\partial T} \right)_v \quad (12.55)$$

Зміна внутрішньої енергії дорівнює тепловому ефекту при постійному об'ємі, який треба виміряти в окремому досліді при $v = \text{const}$. Рівняння (II.139) показує, що в ізотермічному процесі робота дорівнює тепловому ефекту лише за умови, якщо $\left(\frac{\partial W'}{\partial T} \right)_v = 0$, тобто коли робота не залежить від температури.

Нехай тепер система переходить з одного стану в інший ізотермічно при $p = \text{const}$. Робота W' дорівнює спаду ізобарного потенціалу. Написавши його значення для двох станів системи, отримаємо

$$G_1 = H_1 - TS_1 = H_1 + T \left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_p,$$

$$G_2 = H_2 - TS_2 = H_2 + T \left(\frac{\partial G_2}{\partial T} \right)_p,$$

$$G_2 - G_1 = H_2 - H_1 + T \left[\frac{\partial(G_2 - G_1)}{\partial T} \right]_p, (12.56)$$

або

$$-W' = \Delta G = \Delta H - T(\partial W' / \partial T)_p, (12.57)$$

$$W' = -\Delta H + T(\partial W' / \partial T)_p (12.58)$$

Останнє рівняння дозволяє обчислити максимальну корисну роботу в ізотермічно-ізобаричному процесі. Величина ΔH вимірюється в окремому досліді в умовах повної незворотності, тобто без здійснення роботи. Як приклад застосування цих рівнянь розглянемо термодинамічний аналіз роботи гальванічного елемента. В гальванічному елементі можна провести велике число різноманітних хімічних реакцій, що супроводжуються переносом електронів. Так як електрорушійна сила елемента можна майже точно компенсувати зовнішньою електрорушійною силою, то, отже, реакція буде протікати при цьому в умовах, дуже близьких до умов оборотного процесу, і робота реакції буде близька до максимуму. Якщо при різниці потенціалів E на електроді виділився 1 г-йон речовини і заряд йона n , то робота дорівнює $En\Phi = W'$ Дж (23062 nE кал). Підставивши в рівняння Гіббса-Гельмгольца це значення роботи, знайдемо

$$W' = En\Phi = -\Delta H + n\Phi T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p. (12.59)$$

Рівняння охоплює всю термодинаміку гальванічного елемента. Відносні значення роботи і теплового ефекту реакції, протікаючи в елементі, залежать від знаку похідної $(\partial E / \partial T)_p$. Розглянемо три випадки:

1. $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 0$. Це значить, що електрорушійна сила елемента від температури не залежить, і робота елемента дорівнює тепловому ефекту при $p = const$ і $T = const$, тобто дорівнює зміні ентальпії $W' = -\Delta H$.

2. $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p > 0$. В цьому випадку робота буде більшою, ніж зміна ентальпії. Елемент поглинає теплоту з навколишнього середовища і перетворює цю теплоту в роботу:

$$W' = -\Delta G > -\Delta H. (12.60)$$

Цей висновок не містить в собі протиріччя з другим початком, так як стан системи в кінці процесу відрізняється від початкового. Прикладом системи, що працює зазначеним чином, є, зокрема, свинцевий акумулятор.

3. $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p < 0$. Э.д.с. елемента убуває з ростом температури:

$$W' = -\Delta G < -\Delta H. (12.61)$$

В цьому випадку робота, вироблена елементом, менше теплового ефекту. Тільки частина теплоти реакції перетворюється на корисну роботу струму; інша частина розсіюється в навколишньому середовищі. Якщо умови ізотермічності не виконані і теплота не відводиться в зовнішнє середовище, то елемент під час роботи нагрівається.

Практично температурний коефіцієнт E мало змінюється з температурою, однак при більш тонкому аналізі роботи елемента доводиться враховувати і характер зміни похідної $(\Delta E / \Delta T)_p$ залежно від температури. Такі зміни відбуваються, наприклад, при фазових перетвореннях на електродах. Для інтегрування рівнянь Гіббса-Гельмгольца напишемо для корисної роботи при постійних p і T диференціальне рівняння у формі

$$W' \partial T - T \partial W' = -\Delta H \partial T (12.62)$$

і розділимо обидві частини його на T^2 :

$$\frac{W' \partial T - T \partial W'}{T^2} = -\frac{\Delta H \partial T}{T^2} (12.63)$$

Вираз з ліва є диференціалом приватного:

$$-\partial \left(\frac{W'}{T} \right)_p = -\frac{\Delta H \partial T}{T^2} (12.64)$$

або (маючи на увазі, що $p = const$ і замінюючи ∂ на d)

$$\frac{W'}{T} = \int_0^T \frac{\Delta H dT}{T^2} (12.65)$$

І по закону Кірхгофа

$$\frac{W'}{T} = \int_0^T \frac{\Delta H_0 + \int_0^T \Sigma(nC) dT}{T^2} dT. (12.66)$$

Звідси випливає, що для обчислення корисної роботи процесу (якщо невідома похідна $\partial W' / \partial T$) необхідно знати залежність теплоємності складових частин системи у вихідному і кінцевому станах від температури.

Складність завдання полягає в тому, що на підставі двох начал термодинаміки не можна обчислити постійну інтегрування в останньому рівнянні.

12.4 Енергія Гіббса

Мимовільно, тобто без витрати роботи ззовні, система може переходити тільки з менш стійкого стану в більш стійкий.

Отже стає зрозумілим, що в хімічних процесах одночасно діють дві тенденції: прагнення частинок об'єднатися за рахунок міцних зв'язків у більш складні, що зменшує ентальпію системи, і прагнення частинок роз'єднатися, що збільшує ентропію. Іншими словами, проявляється дія двох прямо протилежних факторів - ентальпійного (ΔH) і ентропійного ($T\Delta S$). Сумарний ефект цих двох протилежних тенденцій в процесах, що протікають при постійних T (298,15 K) і p (101,325 кПа), відображає зміну енергії Гіббса G :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (12.67)$$

Ця величина названа так на честь американського вченого Дж. Уілларда Гіббса (1839-1903) – одного з основоположників хімічної термодинаміки.

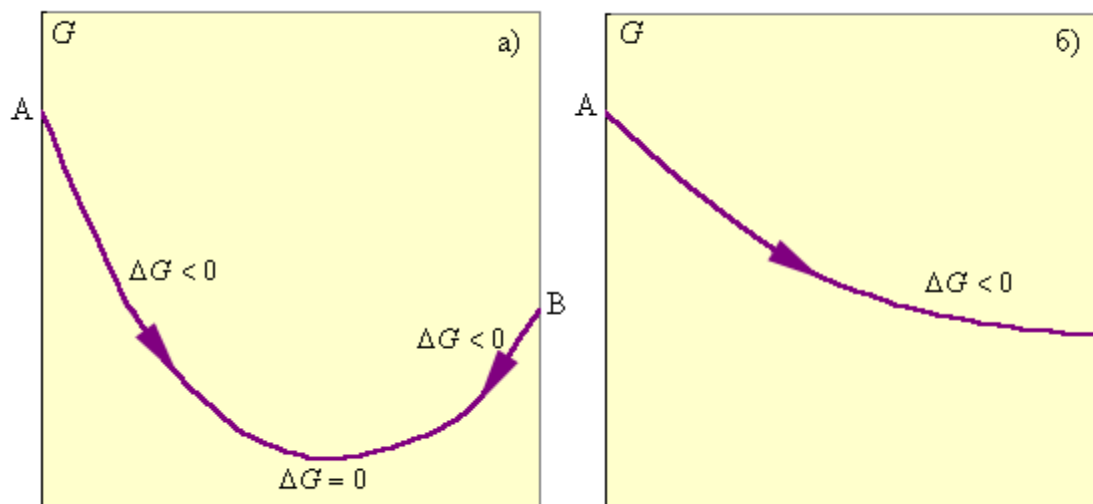
З цього виразу випливає, що $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$, тобто деяка кількість теплоти витрачається на збільшенні ентропії ($T\Delta S$), ця частина енергії втрачена для здійснення корисної роботи, її часто називають *пов'язаною енергією*. Інша частина теплоти (ΔG) може бути використана для здійснення роботи, тому енергію Гіббса часто називають також *вільною енергією*.

Характер зміни енергії Гіббса дозволяє судити про принципову можливість або неможливість здійснення процесу.

При $\Delta G < 0$ реакція термодинамічно дозволена і система прагне до досягнення умови $\Delta G = 0$, при якому настає рівноважний стан оборотного процесу; якщо ж $\Delta G > 0$ то, процес термодинамічно заборонений.

Іншими словами, якщо енергія Гіббса в початковому стані системи більше, ніж в кінцевому, то процес принципово може протікати, якщо навпаки - то не може.

Графічно зобразити це можна так:



Зміна енергії Гіббса: а - оборотний процес; б - незворотний процес

Ентальпійні і ентропійні фактори, напрямок процесу

Аналіз вище приведеної формули 1 дозволяє встановити, який з факторів, що складають енергію Гіббса, відповідальний за напрямок перебігу хімічної реакції, ентальпійний (ΔH) чи ентропійний ($T\Delta S$):

- Якщо $\Delta H < 0$ і $\Delta S > 0$, то завжди $\Delta G < 0$ і реакція можлива при будь-якій температурі.
- Якщо $\Delta H > 0$ і $\Delta S < 0$, то завжди $\Delta G > 0$, і реакція з поглинанням теплоти і зменшенням ентропії неможлива за жодних умов.
- В інших випадках ($\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ і $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$) знак ΔG залежить від співвідношення ΔH і $T\Delta S$. Реакція можлива, якщо вона супроводжується зменшенням ізобарного потенціалу; при кімнатній температурі, коли значення T невелике, значення $T\Delta S$ також невелике, і зазвичай зміна ентальпії більше $T\Delta S$. Тому більшість реакцій, що протікають при кімнатній температурі, екзотермічні. Чим вище температура, тим більше $T\Delta S$, і навіть ендотермічні реакції стають здійснюваними.

Проілюструємо ці чотири випадки відповідними реакціями:

$\Delta H < 0$ $\Delta S > 0$ $\Delta G < 0$	$C_2H_5-O-C_2H_5 + 6O_2 = 4CO_2 + 5H_2O$ (реакція можлива при будь якій температурі)
$\Delta H > 0$ $\Delta S < 0$ $\Delta G > 0$	Реакція не можлива
$\Delta H < 0$	$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ (можлива при низькій температурі)

$\Delta S < 0$ $\Delta G > 0, \Delta G < 0$	температурі)
$\Delta H > 0$ $\Delta S > 0$ $\Delta G > 0, \Delta G < 0$	$N_2O_{4(r)} = 2NO_{2(r)}$ (можлива при високій температурі).

Вплив температури на напрямок процесу

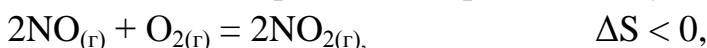
Відповідно до формули 1 вплив температури на зміну енергії Гіббса реакції (ΔG) визначається знаком і величиною ΔS .

Для хімічних реакцій, що протікають із збільшенням ентропії:



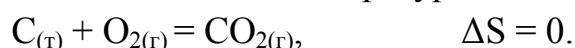
Підвищення T призводить до збільшення від'ємного значення ΔG , тобто високотемпературний режим сприяє протіканню процесу.

Навпаки, якщо при хімічній реакції відбувається зменшення ентропії:



то з підвищенням температури від'ємне значення ΔG - зменшується. Отже, в цьому випадку високотемпературний режим перешкоджає протіканню процесу.

Якщо ж при протіканні реакції ентропія системи не змінюється, то значення ΔG практично не залежить від температури:

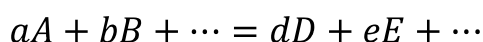


Стандартна енергія Гіббса

Стандартна енергія Гіббса (ΔG_f) – це зміна енергії Гіббса при реакції утворення 1 моль речовини з простих речовин за стандартних умов.

Це визначення має на увазі, що стандартна енергія Гіббса утворення простої речовини, стійкого в стандартних умовах, дорівнює нулю, тобто $\Delta G_f = 0$.

Зміна енергії Гіббса, як і зміна ентальпії та ентропії, не залежить від шляху процесу. Тому для реакції виду



зміна стандартної енергії Гіббса (ΔG_f), дорівнює різниці між сумою

стандартних енергій Гіббса утворення продуктів реакції і сумою стандартних енергій Гіббса утворення вихідних речовин:

$$\Delta G^0 = (d\Delta G^0_{f,D} + e\Delta G^0_{f,E} + \dots) - (a\Delta G^0_{f,A} + b\Delta G^0_{f,B} + \dots)$$

або

$$\Delta G^0 = \sum \Delta G^0_{f,\text{прод}} - \sum \Delta G^0_{f,\text{вих}} \quad (12.68)$$

Приклади задач.

Задача 1. Обчисліть енергію Гіббса і визначте можливість протікання реакції при температурах 1000 і 3000 К.

	$\text{Cr}_2\text{O}_3 (\text{т}) + 3\text{C} (\text{т}) = 2\text{Cr} (\text{т}) + 3\text{CO} (\text{г})$			
ΔH_{298} , кДж/моль	1141	0	0	110,6
ΔS_{298} , Дж/(моль·К)	81,2	5,7	23,6	197,7

Рішення. Обчислення енергії Гіббса проводимо відповідно до виразу:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (12.69)$$

Необхідно розрахувати ентальпію і ентропію хімічної реакції:

$$\Delta H_{p-ції} = \sum H^0_{\text{кін}} - \sum H^0_{\text{поч}} \quad \text{кДж/моль}$$

Використовуючи довідкові дані стандартних ентальпій речовин, знаходимо:

$$\Delta H_{p-ції} = 2 \cdot \Delta H^0_{\text{Cr}} + 3 \cdot \Delta H^0_{\text{CO}} - \Delta H^0_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 3 \cdot \Delta H^0_{\text{C}} = 2 \cdot 0 + 3 \cdot (-110,6) - (-1141) - 3 \cdot 0 = 809,2 \quad \text{кДж/моль}$$

$$\Delta S_{p-ції} = \sum S^0_{\text{кін}} - \sum S^0_{\text{поч}} \quad \text{Дж/моль·К}$$

Аналогічно, використовуючи довідкові дані стандартних ентропій речовин, знаходимо:

$$\Delta S_{p-ції} = 2 \cdot \Delta S^0_{\text{Cr}} + 3 \cdot \Delta S^0_{\text{CO}} - \Delta S^0_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 3 \cdot \Delta S^0_{\text{C}} = 2 \cdot 23,6 + 3 \cdot 197,7 - 81,2 - 3 \cdot 5,7 = 542 \quad \text{Дж/моль·К}$$

Знайдемо енергію Гіббса при 1000 К

$$\Delta G_{1000} = \Delta H - T\Delta S = 809,2 - 1000 \cdot 542 / 1000 = 267,2 \quad \text{кДж/моль}$$

$\Delta G_{1000} > 0$ отже, реакція мимоволі не йде.

Знайдемо енергію Гіббса при 3000 К

$$\Delta G_{3000} = \Delta H - T\Delta S = 809,2 - 3000 \cdot 542 / 1000 = -816,8 \quad \text{кДж/моль}$$

$\Delta G_{3000} < 0$, отже, реакція протікає мимовільно.

Задача 2. Чим можна пояснити, що за стандартних умов неможлива екзотермічна реакція: $\text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{р})$? Розрахуйте ΔG даної реакції. За яких температурах дана реакція стає мимовільною?

Рішення. Розрахуємо ΔG даної реакції:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Для цього спочатку знайдемо ΔH і ΔS реакції:

$$\Delta H_{\text{р-ції}} = \sum H^0_{\text{кін}} - \sum H^0_{\text{поч}} \text{ кДж/моль}$$

Використовуючи довідкові дані стандартних ентальпій речовин, знаходимо:

$$\Delta H_{\text{р-ції}} = \Delta H^0_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})} + \Delta H^0_{\text{CO}} - \Delta H^0_{\text{CO}_2} - \Delta H^0_{\text{H}_2} = -110,5 + (-285,8) - (393,5) - 0 = -2,8 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S_{\text{р-ції}} = \sum S^0_{\text{кін}} - \sum S^0_{\text{поч}} \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

Аналогічно, використовуючи довідкові дані стандартних ентропій речовин, знаходимо:

$$\Delta S_{\text{р-ції}} = \Delta S^0_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})} + \Delta S^0_{\text{CO}} - \Delta S^0_{\text{CO}_2} - \Delta S^0_{\text{H}_2} = 197,5 + 70,1 - 213,7 - 130,52 = -76,6 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

Знайдемо енергію Гіббса при стандартних умовах:

$$\Delta G_{\text{р-ції}} = \Delta H - T\Delta S = -2,8 + 298 \cdot 76,6 / 1000 = 20 \text{ кДж/моль},$$

т.я. $20 \text{ кДж/моль} > 0$, реакція мимоволі не йде.

Знайдемо при яких температурах дана реакція стає мимовільною?

У стані рівноваги $\Delta G_{\text{р-ції}} = 0$, тоді

$$T = \Delta H / \Delta S = -2,8 / (-76,6 \cdot 1000) = 36,6 \text{ К}$$

Задача 3. Розрахувавши на підставі табличних даних ΔG і ΔS , визначте тепловий ефект реакції: $2 \text{ NO}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2 \text{ NOCl}(\text{г})$.

Рішення. При постійних температурі і тиску, зміна енергії Гіббса пов'язано з ентальпією і ентропією виразом:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

На основі табличних даних розрахуємо ΔG и ΔS

$$\Delta G^0_{\text{р-ції}} = \sum \Delta G^0_{\text{прод}} - \sum \Delta G^0_{\text{поч}}$$

$$\Delta G_{\text{р-ції}} = 2 \cdot \Delta G^0_{\text{NOCl}(\text{г})} - 2 \cdot \Delta G^0_{\text{NO}(\text{г})} - \Delta G^0_{\text{Cl}_2(\text{г})}$$

$$\Delta G_{\text{р-ції}} = 2 \cdot 66,37 - 2 \cdot 89,69 - 0 = -40,64 \text{ кДж/моль}$$

$\Delta G_{\text{р-ції}} < 0$, значить реакція йде мимовільно.

$$\Delta S_{\text{р-ції}} = \sum S^0_{\text{кін}} - \sum S^0_{\text{поч}} \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

$$\Delta S_{\text{р-ції}} = 2 \cdot \Delta S^0_{\text{NOCl}(\text{г})} - 2 \cdot \Delta S^0_{\text{NO}(\text{г})} - \Delta S^0_{\text{Cl}_2(\text{г})}$$

$$\Delta S_{\text{р-ції}} = 2 \cdot 261,6 - 2 \cdot 210,62 - 223,0 = -121,04 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

Знайдемо ΔH :

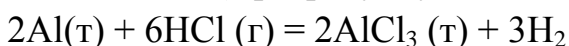
$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

$$\Delta H = -40,64 + 298 \cdot (-121,04 / 1000) = -76,7 \text{ кДж/моль}$$

Тепловий ефект реакції $\Delta H = -76,7 \text{ кДж/моль}$

Задача 4. З чим буде більш інтенсивно взаємодіяти газоподібний хлористий водень (у розрахунку на 1 моль): з алюмінієм або з оловом? Відповідь дайте, розрахувавши ΔG^0 обох реакцій. Продуктами реакцій є тверда сіль і газоподібний водень.

Рішення. Розрахуємо ΔG^0 для реакції взаємодії газоподібного хлористого водню (в розрахунку на 1 моль) з алюмінієм



$$\Delta G^0_{\text{р-ції}} = \Sigma \Delta G^0_{\text{прод}} - \Sigma \Delta G^0_{\text{поч}} \text{ кДж/моль}$$

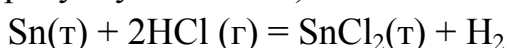
$$\Delta G^0_{\text{р-ції}1} = 2 \cdot \Delta G^0_{\text{AlCl}_3(\text{т})} + 3 \cdot \Delta G^0_{\text{H}_2} - 2 \cdot \Delta G^0_{\text{Al}(\text{т})} - 6 \cdot \Delta G^0_{\text{HCl}(\text{г})}$$

$$\Delta G^0_{\text{р-ції}1} = 2(-636,8) + 3 \cdot 0 - 2 \cdot 0 - 6 \cdot (-95,27) = -701,98 \text{ кДж/моль}$$

Вреакції приймає участь 2 моль Al(т), тоді $\Delta G_{\text{р-ції}1}$ 1 моля Al(т) дорівнює

$$\Delta G^0_{\text{р-ції}1} = -701,98 / 2 = -350,99 \text{ кДж/моль}$$

Розрахуємо ΔG^0 для реакції взаємодії газоподібного хлористого водню (в розрахунку на 1 моль) з оловом:

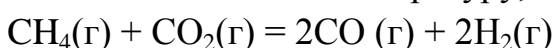


$$\Delta G^0_{\text{р-ції}2} = \Delta G^0_{\text{SnCl}_2(\text{т})} + \Delta G^0_{\text{H}_2} - \Delta G^0_{\text{Sn}(\text{т})} - 2 \cdot \Delta G^0_{\text{HCl}(\text{г})}$$

$$\Delta G^0_{\text{р-ції}2} = -288,4 + 0 - 0 - 2 \cdot (-95,27) = -97,86 \text{ кДж/моль}$$

Обидві реакції мають $\Delta G^0 < 0$, тому вони протікають мимоволі в прямому напрямку, але більш інтенсивно взаємодіяти газоподібний хлористий водень буде з алюмінієм, т.к $\Delta G^0_{\text{р-ції}1} < \Delta G^0_{\text{р-ції}2}$

Задача 5. Визначте температуру, при якій настане рівновага системи:



$$\Delta H_{\text{хім.р-ції}} = +247,37 \text{ кДж.}$$

Рішення. Критерієм можливості протікання хімічної реакції служить енергія Гіббса, ΔG .

$\Delta G < 0$, реакція можлива.

$\Delta G = 0$, поріг можливості.

$\Delta G > 0$, реакція неможлива.

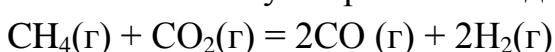
З ентальпією і ентропією енергія Гіббса пов'язана співвідношенням:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Звідси, для настання рівноваги (досягнення порогу), повинно виконатися співвідношення:

$$T = \Delta H / \Delta S$$

Визначимо зміну ентропії по слідству із закону Гесса.



$$\Delta S^0_{\text{хім.р-ції}} = [2 \cdot S^0(\text{CO}) + 2 \cdot S^0(\text{H}_2)] - [S^0(\text{CH}_4) + S^0(\text{CO}_2)]$$

Виписавши з довідника відповідні значення, вирішуємо:

$$\Delta S_{\text{хім.р-ції}}^0 = (2 \cdot 198 + 2 \cdot 130) - (186 + 213) = 656 - 399 = 257 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} = 0,257 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К}.$$

$$T = \Delta H / \Delta S = 247,37 / 0,257 = 963^\circ \text{К}.$$

Тема 13. Швидкість та механізми хімічних реакцій. Каталіз

Прогноз швидкості хімічної реакції, а також з'ясування залежності цієї швидкості від умов проведення реакції – одне з важливих завдань хімічної кінетики – науки, що вивчає закономірності протікання реакцій в часі. Не менш важливе і друге завдання, що стоїть перед хімічною кінетикою, – вивчення механізму хімічних реакцій, тобто детального шляху перетворення початкових речовин в продукти реакції.

Швидкість хімічної реакції характеризує інтенсивність хімічного процесу, тобто кількість елементарних актів взаємодії або розкладання частинок протягом певного часу.

Кінетичне поняття системи може бути визначено як будь-яка сукупність великої кількості частин, або сукупність речовин, відмежованих від зовнішнього середовища. Реакції, що протікають в гомогенній системі називають гомогенними, а ті, що протікають в гетерогенній системі, тобто неоднорідному середовищі, коли речовини знаходяться в різних фазах (твердою і рідкою, газовою і рідкою) називають гетерогенними.

Фазою називають частину системи, відокремленої від інших її частин поверхнею розділу, під час переходу через яку властивості змінюються стрибкоподібно. Кожна фаза на всьому протязі володіє однаковим хімічним складом, фізичними і хімічними властивостями. Розглядаючи питання хімічної кінетики, необхідно розрізнявати гомогенні реакції, які протікають в одній фазі і відбуваються одночасно в усьому об'ємі системи, і гетерогенні реакції, перебіг яких можливий лише на поверхні розділу фаз.

Швидкістю гомогенної реакції називається кількість речовини, що вступає в реакцію чи утворюється внаслідок реакції за одиницю часу в одиниці реакційного об'єму:

$$v = \frac{\Delta v}{\Delta t \cdot v} \quad (13.1)$$

Оскільки відношення кількості речовини до одиниці об'єму є концентрація C , то швидкість гомогенної реакції дорівнює зміненню концентрації вихідних сполук чи продуктів реакції за одиницю часу. Причому, завдяки стехіометричному співвідношенню речовин у хімічній реакції, контроль за зміненням концентрації здійснюється для однієї сполуки, яку вибирають з практичних міркувань. Розрізняють середню \mathcal{V} і миттєву (або істинну) швидкості реакції. Середня швидкість реакції визначається різницею концентрацій ΔC речовини протягом певного часу Δt :

$$\mathcal{V} = (C_2 - C_1) / (t_2 - t_1) = \pm \Delta C / \Delta t, \quad (13.2)$$

де C_2 і C_1 – концентрації речовини у кінцевий t_2 і початковий t_1

моменти часу. Знак \pm у рівнянні має такий зміст. Оскільки швидкість реакції завжди додатна, то при використанні ΔC для вихідної речовини, концентрація якої протягом часу зменшується ($C_{2,\text{вих}} < C_{1,\text{вих}}$, $C_{2,\text{вих}} - C_{1,\text{вих}} < 0$), беруть знак мінус. Якщо швидкість визначають за змінюванням концентрацій одного з продуктів реакції, для якого $C_{2,\text{прод}} > C_{1,\text{прод}}$ і

$C_{2,\text{прод}} - C_{1,\text{прод}} > 0$, то відношення $\Delta C/\Delta t$ треба брати із знаком плюс.

У ході реакції змінюються концентрації реагуючих речовин і відповідно змінюється швидкість реакції. Чим менший проміжок часу Δt , тим менше змінення концентрацій ΔC і тим ближче відношення $\Delta C/\Delta t$ до істинної (або миттєвої) швидкості реакції. Однак концентрації речовин у хімічному процесі змінюються безперервно, тому правильніше говорити не про середню, а про істинну швидкість реакції, яка є похідною від концентрації за часом:

$$v = \frac{dc}{dt} \quad (13.3)$$

Істинна швидкість реакції графічно визначається тангенсом кута нахилу дотичної до кривої залежності концентрацій від часу (рис.1):

$$\vartheta = \text{tg } \alpha \quad (13.4)$$

Із визначення швидкості реакції і аналізу рівняння випливає, що швидкість реакції у системі СІ вимірюється у моль \cdot м⁻³ \cdot с⁻¹, однак використовуються й інші одиниці вимірювання [моль \cdot л⁻¹ \cdot с⁻¹], [моль \cdot см⁻³ \cdot с⁻¹], [моль \cdot см⁻³ \cdot хв⁻¹].

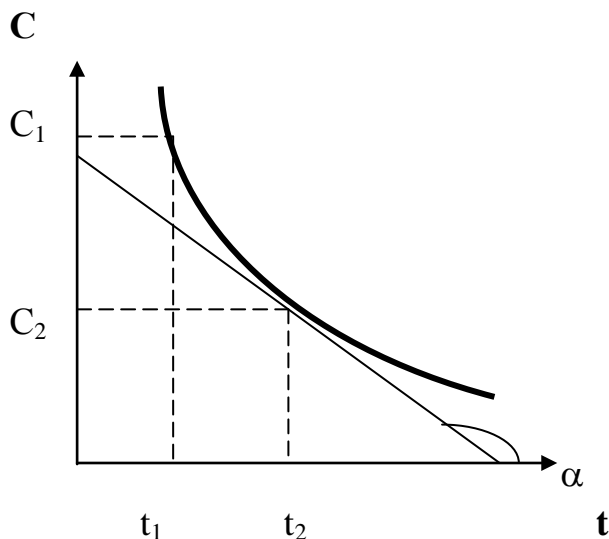
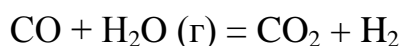


Рис 1. Зміна концентрації реагуючої речовини протягом часу

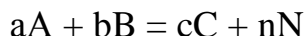
Протягом реакції змінюються концентрації всіх вихідних речовин і продуктів реакції. Якщо вихідні реагенти мають однакові стехіометричні коефіцієнти, то змінення їх концентрацій (за модулем) теж однакові. Наприклад, для реакції



можна записати:

$$\frac{dC(\text{CO}_2)}{dt} = \frac{dC(\text{H}_2)}{dt} = -\frac{dC(\text{CO})}{dt} = -\frac{dC(\text{H}_2\text{O})}{dt}$$

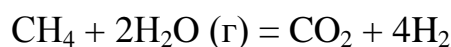
Для реакцій з різними стехіометричними коефіцієнтами швидкості змінювання концентрацій реагентів теж будуть різними. Для реакції загального вигляду



Швидкість реакції дорівнює:

$$\frac{dCc}{cdt} = \frac{dCN}{ndt} = -\frac{dCA}{adt} = -\frac{dCB}{bdt}$$

Наприклад, для реакції:



$$v = \frac{dC(\text{CO}_2)}{dt} = \frac{dC(\text{H}_2)}{4dt} = -\frac{dC(\text{CH}_4)}{dt} = -\frac{dC(\text{H}_2\text{O})}{2dt}$$

Як бачимо, концентрація H_2O змінюється у 2 рази, а концентрація H_2 – у 4 рази швидше, ніж концентрації CH_4 і CO_2 , оскільки на 1 моль CH_4 витрачається 2 моль H_2O і утворюються 1 моль CO_2 і 4 моль H_2 . Тому в рівнянні швидкості реакції зазначають конкретний реагент (продукт чи вихідну речовину).

Швидкість реакції залежить від природи реагуючих речовин: деякі реакції протікають миттєво (вибух), інші можуть продовжуватися роками (корозія). На швидкість реакції впливає ще багато чинників: концентрація вихідних реагентів, площа поверхні дотику фаз (для гетерогенних процесів), температура, каталізатор, зовнішні чинники (наприклад, опромінювання).

13.1 Поняття про механізми реакції

Механізм реакції – це детальний її опис з урахуванням всіх проміжних стадій і проміжних речовин, природи взаємодії реагуючих частинок, характеру розриву зв'язків, зміни енергії хімічної системи на всьому шляху її переходу з вихідного в кінцевий стан. Іншими словами: сукупність елементарних стадій створюють процес утворення нових речовин.

Мета вивчення механізму реакції – можливість керувати ходом реакції, її напрямком і ефективністю.

Класифікація за механізмами реакції:

Простий процес - протікає в одну стадію (реагент → продукт)

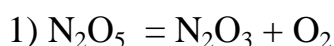
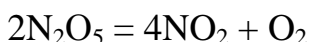
Складний процес - багатостадійний процес (реагент → проміжні продукти → кінцевий продукт). У числі складних реакцій слід назвати:

оборотні реакції різних порядків, паралельні реакції різних порядків, послідовні реакції та зв'язані. Сюди ж можна віднести ланцюгові і фотохімічні реакції.

В основі кінетики складних реакцій лежить принцип незалежності різних реакцій. За цим принципом, якщо в системі протікає кілька реакцій, кожна з них протікає незалежно від іншої, і кожна підкоряється закону дії мас. Повна зміна системи є сумою змін, внесених всіма цими незалежними реакціями. Математично це означає, що кінетичне рівняння складної реакції є алгебраїчною сумою кінетичних рівнянь складових її простих рішень. Принцип незалежності не безумовно загальний, тому що відомо взаємовплив реакцій, наприклад, у випадку спряжених реакцій. У багатьох випадках принцип незалежності підтверджується досвідом та його застосування виявляється корисним і плідним.

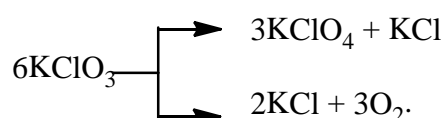
Складні реакції діляться за механізмом на:

послідовні реакції протікають через ряд послідовних стадій. Механізм такої багатоступінчастої реакції невідомий, тому становлять імовірнісну схему протікання реакції за стадіями, спираючись на цю схему, отримують загальне кінетичне рівняння сумарної реакції. Якщо це рівняння узгоджується з дослідними даними, то запропонований механізм реакції є ймовірним, але не достовірним. Так як не виключена можливість іншої схеми протікання реакції, яка призведе до такого ж кінетичного рівняння. Прикладом послідовної реакції є:



паралельні реакції – це такі реакції, в яких вихідні речовини реагують відразу в кількох напрямках, причому в кожному – зі своєю швидкістю. Механізм і кінетичні закономірності реакцій у різних напрямках можуть бути найрізноманітнішими — простими і складними. Реакції, в яких перетворення початкових речовин на кінцеві продукти відбувається через декілька наступних одна за одною стадій з утворенням проміжних продуктів, називаються послідовними.

Наприклад, розкладання бертолетової солі:



Відомо багато випадків, коли кінцеві продукти перетворення прискорюють реакцію. Швидкість таких автокаталітичних процесів спочатку зростає внаслідок збільшення кількості продукту, що є каталізатором, а потім

зменшується внаслідок витрачання початкових речовин (автокаталіз). Реакція, що йде під впливом іншої, що протікає одночасно і в тій же ділянці простору, називається зв'язаною.

Ланцюгові реакції. Реакції, в яких один первинний акт активації призводить до перетворення великого числа молекул початкових речовин, називаються ланцюговими. У реакції зародження ланцюга утворюється активна частка — вільний радикал або атом. Ця активна частка реагує з молекулою початкової речовини, утворюючи молекулу продукту реакції і внаслідок незнищуваності вільної валентності нову активну частку; радикал, що утворився, у свою чергу реагує з початковою молекулою. Енергія активації взаємодії радикалів і атомів з молекулами не перевищує 10 ккал/моль (41,86 кДж/моль), тому довжина ланцюга з елементарних хімічних реакцій досягає тисяч і сотень тисяч ланок. У деяких ланцюгових реакціях збільшується число вільних валентностей, що приводить до появи нових активних центрів, тобто нових ланцюгів. Таким чином, ланцюг розгалужується і реакція прискорюється (стає нестационарною).

Ланцюг обривається унаслідок з'єднання (рекомбінації) двох радикалів, у разі реакції радикала з деякими домішковими частинками, зіткнення із стінкою судини. Швидкість нерозгалуженої ланцюгової реакції спочатку зростає, потім досягає постійного значення і, нарешті, повільно зменшується. Швидкість розгалуженої ланцюгової реакції зростає з часом і за сприятливих умов може відбутися займання реагуючої суміші. Досягнувши максимального значення, швидкість реакції зменшується із-за витрачання початкових речовин.

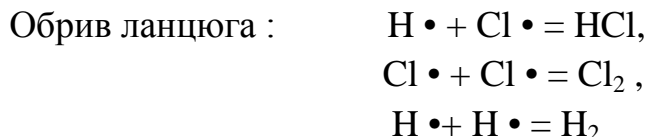
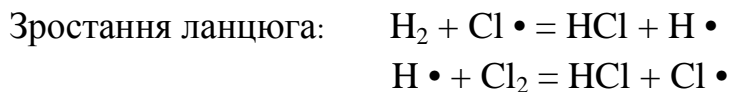
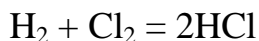
Багато гомогенних реакції окислення, розщеплення тощо, мають такі особливості, які не можуть бути пояснені на основі закономірностей. Це:

1) реакції не підкоряються рівнянню першого, другого і вищого порядків,

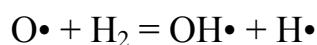
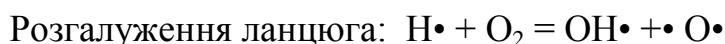
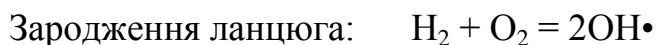
2) швидкість реакції дуже велика, 3) надзвичайна чутливість до слідів домішок; 4) залежність швидкості реакції від форми і розмірів реакційного судини, а так само матеріалу стін із якого виготовлений реакційної посудини; 5) наявність індукційного періоду, коли реакція починається не одразу, а лише через деякий час; 6) можливість протікання реакції в певному інтервалі тиску. Всі ці положення легко пояснюються ланцюговим механізмом реакції. Будь-яка ланцюгова реакція може бути представлена як реакція, що складається з трьох стадій: 1) зародження активної частки (зародження ланцюга); 2) зростання ланцюга; 3) обрив ланцюга.

Ланцюгові — нерозгалужені реакції. Це реакції, в яких виникають проміжні активні частинки, що викликають велике число (ланцюг)

перетворень вихідної молекули. Наприклад, під дією світла:



Ланцюгові – розгалужені реакції. У багатьох ланцюгових реакціях виходить не одна, а дві і більш активні групи, т е ланцюг розгалужується. Такі процеси були детально вивчені Семеновим і Гінтельвудом. Вони знайшли, що реакції такого типу можливі, якщо зовнішній тиск не перевищує деякого верхньої межі. Для таких реакцій існує і нижня межа тиску, при переході через яку реакція припиняється або протікає повільно і стаціонарно. Прикладом такої ланцюгової реакції може служити реакція горіння H_2 .



Обрив ланцюга здійснюють інгібіторами $\text{Pb} (\text{C}_2\text{H}_5)_4$, що додається в бензин.

Лімітуюча стадія. Якщо реакція здійснюється шляхом послідовно протікаючих стадій (не обов'язково всі з них є хімічними) і одна з цих стадій вимагає значно більшого часу, чим останні, тобто йде набагато повільніше, то така стадія називається лімітуючою. Саме ця найповільніша стадія визначає швидкість всього процесу.

13.2 Чинники, що впливають на швидкість хімічних реакцій в гомогенних та гетерогенних системах

Залежність швидкості реакції від концентрації реагентів

Будь-яка реакція може здійснюватися тільки за умов зіткнення молекул реагуючих речовин, тому швидкість реакції насамперед залежить від числа зіткнень, яке пропорційне концентрації реагентів. Ця закономірність була встановлена Гульдбергом і Вааге (1867 р.) і одержала назву закону діючих мас, який був сформульований таким чином:

швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин у ступенях, які дорівнюють стехіометричним

коефіцієнтам, що стоять перед формулами відповідних речовин у рівнянні реакції.

Математичний вираз закону діючих мас для реакції:



має вигляд:

$$\vartheta = k C_A^a \cdot C_B^b = k [A]^a \cdot [B]^b, (13.6)$$

де квадратні дужки або C_A і C_B позначають концентрації реагентів, а k – константа швидкості.

З рівняння швидкості неважко встановити фізичний зміст константи швидкості реакції k : вона чисельно дорівнює швидкості реакції, коли концентрації кожного з реагуючих речовин складають 1 моль /л : $C_A = C_B = 1$ моль/л або коли їх добуток дорівнює одиниці.

Константа швидкості реакції k залежить від природи реагують речовин, від температури, та від присутності каталізатора, але не залежить від концентрацій реагентів. Отже, при постійній температурі константа швидкості має сталу величину і характеризує природу реагуючих речовин.

Приклад 1. При 5090 константа швидкості реакції $H_2 + I_2 = 2HI$ дорівнює 0,16, а вихідні концентрації (моль/л): $[H_2]_{вих} = 0,04$; $[I_2]_{вих} = 0,05$. Обчислити початкову швидкість реакції. Як зміниться швидкість реакції, коли концентрація водню зменшиться до 0,03 моль/л?

Рішення. Відповідно до закону діючих мас початкова швидкість реакції дорівнює:

$$\vartheta = k[H_2]_{вих} \cdot [I_2]_{вих} = 0,16 \cdot 0,04 \cdot 0,05 = 3,2 \cdot 10^{-4}.$$

До певного часу прореагувало водню: $0,04 - 0,03 = 0,01$ (моль/л). Співставляючи коефіцієнти у рівнянні реакції, робимо висновок, що і йоду прореагувала така ж кількість, тому його концентрація набула значення: $[I_2] = 0,05 - 0,01 = 0,04$ (моль/л). При цьому початкова швидкість реакції дорівнює:

$$\vartheta = k[H_2] \cdot [I_2] = 0,16 \cdot 0,03 \cdot 0,04 = 1,92 \cdot 10^{-4}.$$

Порівняно із початковою, швидкість реакції зменшиться у

$$\vartheta_{поч} / \vartheta = 3,2 \cdot 10^{-4} / 1,92 \cdot 10^{-4} = 1,7 \text{ разів.}$$

Приклад 2. Як зміниться швидкість реакції $2NO + O_2 = 2NO_2$ при підвищенні тиску у 2 рази?

Рішення. Для спрощення позначимо вихідні концентрації реагентів: $[NO]_{вих} = a$, $[O_2]_{вих} = b$. Тоді початкова швидкість реакції

$$\vartheta_{поч} = k [NO]_2 \cdot [O_2] = k a^2 b.$$

При підвищенні тиску в 2 рази концентрації теж зростуть удвічі:

$$[NO]_1 = 2a ; [O_2]_1 = 2b.$$

Тоді швидкість реакції буде:

$$v_1 = k(2a)^2 \cdot 2b = k 4a^2 \cdot 2 = 8 ka^2 b = 8 \cdot v_{\text{поч.}}$$

Тобто, при цьому швидкість реакції збільшиться у 8 разів.

Як довів досвід, закон Гульдберга-Вааге виявився справедливим тільки для обмеженого кола реакцій з невеликими стехіометричними коефіцієнтами, сума яких не перевищує 3, а для складніших процесів розрахунки давали значну похибку. Це пов'язано з тим, що для більшості взаємодій сумарне рівняння реакції не відображає дійсного механізму процесу з безліччю проміжних стадій, а є загальним виразом для вихідних речовин і продуктів. Тому показники ступенів у кінетичному рівнянні не завжди повинні дорівнювати стехіометричним коефіцієнтам. Насправді вони мають формальний характер і визначаються експериментально. При цьому закон діючих мас набуває математичного вигляду, який має назву кінетичного рівняння:

$$v = k C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} = k [A]^{n_A} \cdot [B]^{n_B}, (13.7)$$

де n_A і n_B - частинні порядки реакції за речовинами А і В відповідно, вони визначаються на практиці для кожної окремої реакції, а їх сума $n_A + n_B = n$ є загальним порядком реакції, який і характеризує механізм процесу. Загальний порядок дорівнює сумі порядків реакції за всіма реагентами.

Порядок реакції за реагентом – це експериментально визначена величина, що дорівнює показнику ступеня, в який необхідно піднести концентрацію даного реагенту, щоб теоретично розрахована швидкість реакції дорівнювала встановленій практично.

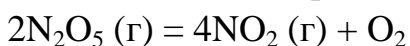
З урахуванням цього можна уточнити формулювання закону діючих мас: швидкість реакції пропорцій добутку концентрацій реагентів у ступенях, що дорівнюють частинним порядкам реакцій за реагентами.

Реакції можуть мати різні порядки, у тому числі й дробові. Якщо порядок реакції нульовий, швидкість не залежить від концентрації реагуючих речовин, $v = \text{const}$. До реакцій нульового порядку відносять гетерогенні реакції, для яких швидкість дифузії реагентів на поверхні розділу фаз менш, ніж швидкість їх хімічного перетворення.

Швидкість реакції першого порядку характеризується кінетичним рівнянням:

$$v = kC (13.8)$$

і залежить від концентрації лише одного реагента. До таких реакцій належать дисоціація або розкладання молекул:



Швидкість реакції другого порядку для реагентів А і В підкоряється

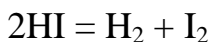
кінетичному рівнянню:

$$\vartheta = k C_A \cdot C_B$$

Якщо $C_A = C_B = C$, то

$$\vartheta = k \cdot C^2.$$

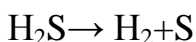
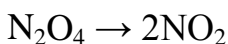
Другий порядок мають, наприклад, такі реакції:



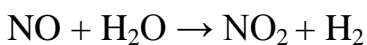
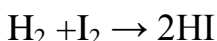
Молекулярність реакції-це мінімальна кількість молекул, що беруть участь в елементарному акті хімічної взаємодії. За цією ознакою розрізняють мономолекулярні, бімолекулярні і тримолекулярні реакції. Реакції з молекулярністю більше трьох практично не зустрічаються, тому що ймовірність зіткнення навіть трьох молекул вже дуже мала.

Наприклад:

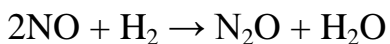
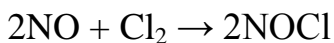
• мономолекулярні реакції – це деякі реакції розкладання та внутрішньо молекулярних перегрупувань:



• бімолекулярні реакції- характеризуються зіткненням двох молекул:



• тримолекулярна реакція:



Залежність швидкості реакції від температури

Підвищення температури зумовлює зростання загальної енергії реакційної системи, а це, в свою чергу, сприяє підвищенню швидкості руху і збільшенню відносного вмісту активних молекул. Вплив температури на швидкість реакції оцінюється за допомогою правила Вант-Гоффа:

підвищення температури на кожні 10 градусів збільшує швидкість реакції приблизно у 2-4 рази. Правило Вант-Гоффа має наступний математичний вираз:

$$V_2 = V_1 \cdot \gamma^{(T_2 - T_1)/10}, \quad (13.9)$$

де $T_2 - T_1 = \Delta T$ – збільшення температури, V_1 і V_2 – початкова і кінцева швидкість реакції, γ - температурний коефіцієнт швидкості, значення якого для ендотермічних реакцій вище, ніж для екзотермічних ($\gamma_{\text{енд}} > \gamma_{\text{екз}}$). Для більшості реакцій γ змінюється у межах 2-4.

Приклад 3. Температурний коефіцієнт реакції дорівнює 3. Як зміниться швидкість реакції при зниженні температури на 400?

Рішення. Перетворимо рівняння Вант-Гоффа і підставимо дані,

вважаючи, що $T_2 - T_1 = -40$ (оскільки температура знижується).

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma 10^{T_2 - T_1} = 3 - 4 = 1/34 = 1/81$$

Тобто швидкість реакції зменшиться у 81 разів.

Рівняння Вант-Гоффа зручно використовувати лише для приблизних розрахунків, тому що його точність не дуже висока. Точніше вплив температури на швидкість реакції відображає рівняння Арреніуса (1889 р.):

$$k = k^0 \cdot e^{-E_a/RT} \quad (13.10)$$

де E_a – енергія активації (для хімічних реакцій $E_a = 40-400$ кДж/моль), k^0 – передекспоненційний множник Арреніуса, пропорційний числу зіткнень між молекулами, k – константа швидкості реакції. Оскільки k слабо залежить від температури, все визначає другий співмножник – експоненціальний: із збільшенням температури цей співмножник швидко збільшується, причому тим швидше, чим більше енергія активації E_a .

Інтегрування рівняння Арреніуса дає вираз для розрахунку енергії активації за відомими даними про константи швидкості при двох температурах:

$$\ln = \frac{kT_2}{kT_1} = \frac{EA}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) (13.11)$$

або

$$\ln = \frac{kT_2}{kT_1} = \frac{EA}{R} \left(\frac{T_2}{T_1} - \frac{T_1}{T_2} \right) (13.12)$$

Якщо концентрації реагуючих речовин дорівнюють 1 моль, то рівняння Арреніуса дає змогу виразити залежність швидкості реакції від температури:

$$V = k^0 \cdot e^{-E_a/RT} \quad (13.13)$$

Згідно з рівнянням Арреніуса, константа швидкості зменшується при зростанні енергії активації. Це рівняння дозволяє обчислювати константи швидкості (і саму швидкість) реакцій при різних температурах.

Рівняння Арреніуса дуже важливе для хімічної промисловості. При протіканні екзотермічної реакції теплова енергія, що виділяється, нагріває не тільки навколишнє середовище, але і самі реагенти. Це може привести до небажаного сильного прискорення реакції. Розрахунок зміни швидкості реакції і швидкості тепловиділення при підвищенні температури дозволяє уникнути теплового вибуху.

13.3 Теорія зіткнень

Історично першою теорією, на підставі якої можна було розраховувати швидкості хімічних реакцій, була теорія зіткнень. Очевидно, що для того,

щоб молекули прореагували, вони перш за все повинні зіткнутися. Звідси витікає, що реакція повинна йти тим швидше, чим частіше стикаються одна з одною молекули початкових речовин. Тому кожен чинник, що впливає на частоту зіткнень між молекулами впливатиме і на швидкість реакції. Деякі важливі закономірності, що стосуються зіткнень між молекулами, були отримані на підставі молекулярно-кінетичної теорії газів.

У газовій фазі молекули рухаються з великими швидкостями (сотні метрів в секунду) і дуже часто стикаються одна з одною. Частота зіткнень визначається перш за все агрегатним станом реагентів, також визначається числом частинок в одиниці об'єму, тобто концентрацією (тиском). Частота зіткнень залежить також і від температури (з її підвищенням молекули рухаються швидше), і від розміру молекул (великі молекули стикаються один з одним частіше, ніж маленькі). Проте концентрація впливає на частоту зіткнень значно сильніше. При кімнатній температурі і атмосферному тиску кожна молекула середніх розмірів випробовує в секунду декілька мільярдів зіткнень.

На підставі цих даних можна розрахувати швидкість реакції $A + B \rightarrow C$ між двома газоподібними з'єднаннями A і B , припускаючи, що хімічна реакція проходить при кожному зіткненні молекул реагентів. Хай в літровій колбі при атмосферному тиску є суміш реагентів A і B при рівних концентраціях. Всього в колбі буде $6 \cdot 10^{23} / 22,4 = 2,7 \cdot 10^{22}$ молекул, з яких $1,35 \cdot 10^{22}$ молекул речовини A і стільки ж молекул речовини B . Припустимо, за 1 с. кожна молекула A випробовує 109 зіткнень з іншими молекулами, з яких половина ($5 \cdot 10^8$) доводиться на зіткнення з молекулами B (зіткнення $A + A$ не приводять до реакції). Тоді всього в колбі за 1 с. Відбувається $1,35 \cdot 10^{22} \cdot 5 \cdot 10^8 \sim 7 \cdot 10^{30}$ зіткнень молекул A і B . Очевидно, що якби кожне з них приводило до реакції, вона пройшла б миттєво. Проте багато реакцій йдуть достатньо поволі. Звідси можна зробити висновок, що лише мала частка зіткнень між молекулами реагентів приводить до взаємодії між ними.

Для створення теорії, яка дозволяла б розрахувати швидкість реакції на підставі молекулярно-кінетичної теорії газів, потрібно було вміти розраховувати загальне число зіткнень молекул і частку «активних» зіткнень, що приводять до реакції. Потрібно було також пояснити, чому швидкість більшості хімічних реакцій сильно зростає при підвищенні температури – швидкість молекул і частота зіткнень між ними збільшуються з температурою пропорційно, тобто в 1,3 разу при підвищенні температури від 293 К (20°C) до 373 К (100°C), тоді як швидкість реакції при цьому може збільшитися в тисячі разів.

Ці проблеми були вирішені на підставі теорії зіткнень таким чином. При зіткненнях молекули безперервно обмінюються швидкостями і

енергіями. Так, дана молекула в результаті «вдалого» зіткнення може помітно збільшити свою швидкість, тоді як при «невдалому» зіткненні вона може майже зупинитися. При нормальному атмосферному тиску зіткнення, а отже, зміни швидкості відбуваються з кожною молекулою мільярди разів в секунду. При цьому швидкості і енергії молекул в значній мірі усереднюються. Якщо в даний момент часу «перерахувати» в заданому об'ємі газу молекули, що володіють певними швидкостями, то опиниться, що значна частина їх має швидкість, близьку до середньої. В той же час багато молекул володіють швидкістю менше середньою, а частина рухається з швидкостями більше середньою. Із збільшенням швидкості частка молекул, що мають дану швидкість, миттєво зменшується. Відповідно до теорії зіткнень, реагують тільки ті молекули, які при зіткненні володіють достатньо високою швидкістю (і, отже, великим запасом кінетичної енергії). Таке припущення було зроблене в 1889 році шведським хіміком Сванте Арреніусом.

Енергія активації. Ареніус ввів дуже важливе поняття енергії активації (E_a) – це та мінімальна енергія, якою повинна володіти молекула (або пара реагуючих молекул), щоб вступити в хімічну реакцію. Енергію активації вимірюють зазвичай в джоулях і відносять не до однієї молекули (це дуже маленька величина), а до 1 моль речовини і виражають в одиницях Дж/моль або кДж/моль. Якщо енергія молекул, що стикаються, менше енергії активації, то реакція не піде, а якщо дорівнює або більше, то молекули прореагують.

Енергії активації для різних реакцій визначають експериментально (із залежності швидкості реакції від температури). Змінюватися енергія активації може в досить широких межах – від одиниць до декількох сотень кДж/моль. Наприклад, для реакції $2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ енергія активації близька до нуля, для реакції $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ у водних розчинах $E_a = 73$ кДж/моль, для термічного розкладання етану на етилен і водень $E_a = 306$ кДж/моль.

Енергія активації більшості хімічних реакцій значно перевищує середню кінетичну енергію молекул, яка при кімнатній температурі складає всього лише близько 4 кДж/моль і навіть при температурі 1000 °С не перевищує 16 кДж/моль. Так, щоб прореагувати, молекули зазвичай повинні мати швидкість значно більше середньої. Наприклад, у разі $E_a = 200$ кДж/моль молекули невеликої молекулярної маси, що стикаються, повинні мати швидкість близько 2,5 км/с (енергія активації в 25 разів більше середньої енергії молекул при 20°C). І це – загальне правило: для більшості хімічних реакцій енергія активації значно перевищує середню кінетичну енергію молекул.

Вірогідність для молекули запастися в результаті серії зіткнень

великою енергією дуже мала: такий процес вимагає для неї колосальної кількості послідовних «вдалих» зіткнень, в результаті яких молекула тільки набирає енергію, не втрачаючи її. Тому для багатьох реакцій лише мала частка молекул має енергію, достатню для подолання бар'єру. Ця частка, відповідно до теорії Ареніуса, визначається формулою: $a = e^{-E_a/RT} = 10^{-E_a/2,3RT}$, де $R = 8,31$ Дж/(моль · К). З формули виходить, що частка молекул, що володіють енергією E_a , як і частка активних зіткнень a , дуже сильно залежить як від енергії активації, так і від температури. Наприклад, для реакції з $E_a = 200$ кДж/моль при кімнатній температурі частка активних зіткнень дуже мала: $a = 10^{-200000/(19,300)} \sim 10^{-35}$. І якщо кожну секунду в реакційній системі відбувається $7 \cdot 10^{30}$ зіткнень молекул А і В, то зрозуміло, що реакція йти не буде.

Якщо збільшити удвічі абсолютну температуру, тобто нагрівати суміш до 600 К (327 °С), то частка активних зіткнень різко зростає: $a = 10^{-200000/(19,600)} \sim 4 \cdot 10^{-18}$. Таким чином, підвищення температури в 2 рази збільшило частку активних зіткнень в $4 \cdot 10^{17}$ разів. Тепер кожну секунду із загального числа приблизно $7 \cdot 10^{30}$ зіткнень до реакції приводить $7 \cdot 10^{30} \cdot 4 \cdot 10^{-18} \sim 3 \cdot 10^{13}$. Така реакція, в якій кожну секунду зіткнуться $3 \cdot 10^{13}$ молекули, хоча і дуже поволі, але все таки йде. Нарешті, при температурі 1000 К (727 °С) $\sim 3 \cdot 10^{-11}$ (з кожних 30 мільярдів зіткнень даної молекули реагенту одне приводить до реакції). Це вже багато, оскільки за 1 з в реакцію вступатимуть $7 \cdot 10^{30} \cdot 3 \cdot 10^{-11} = 2 \cdot 10^{20}$ молекул, і така реакція пройде за декілька хвилин (з урахуванням зниження частоти зіткнень і зменшенням концентрації реагентів).

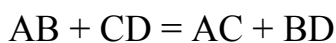
Таким чином стає зрозумілим, чому підвищення температури може так сильно збільшити швидкість реакції. Середня швидкість (і енергія) молекул з підвищенням температури збільшується трохи, та різко підвищується частка «швидких» (або «активних») молекул, що володіють достатньою для протікання реакції швидкістю руху або достатньою коливальною енергією.

Розрахунок швидкості реакції з урахуванням загального числа зіткнень і частки активних молекул (тобто енергії активації), часто дає задовільну відповідність з експериментальними даними. Проте, для багатьох реакцій спостережувана на досвіді швидкість виявляється менше розрахованою по теорії зіткнень. Це пояснюється тим, що для здійснення реакції потрібне, щоб зіткнення було вдалим не тільки енергетично, але і «геометрично», тобто молекули повинні у момент зіткнення певним чином орієнтуватися щодо одна одної. Таким чином, при розрахунках швидкості реакцій за теорією зіткнень, окрім енергетичного, враховують і просторовий чинник для даної реакції.

Під час хімічної реакції руйнуються одні молекули та виникають інші,

відбувається змінювання хімічних зв'язків і перерозподіл електронної густини. При цьому реакційна система проходить через перехідний стан – так званий активований комплекс.

Наприклад, перебіг реакції



можна виразити умовною схемою:



В активованому комплексі старі зв'язки ще не розірвані, але вже послаблені, нові зв'язки намітилися, але ще не утворилися. Час існування комплексу дуже невеликий (10-13с). При його розпаданні утворюються або продукти реакції, або знов вихідні речовини.

Енергія переходу речовини у стан активованого комплексу, яка дорівнює різниці між середньою енергією молекул системи і енергією, необхідною для перебігу хімічної реакції, називається енергією активації.

Отже, під час хімічного процесу перехід системи від вихідних речовин з енергетичним станом $E_{вих}$ у енергетичний стан продуктів реакції $E_{прод}$ здійснюється через енергетичний бар'єр, який визначається енергією активації реакції $E_{акт}$. При цьому різниця енергій у вихідному і кінцевому станах дорівнює тепловому ефекту реакції:

$$\Delta H = E_{\text{прод}} - E_{\text{вих.}}$$

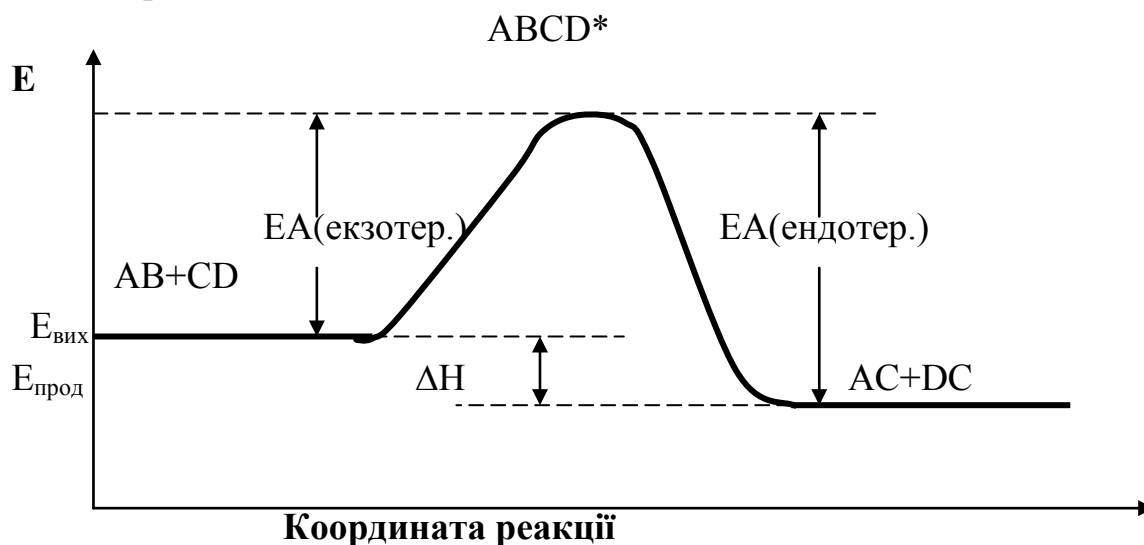


Рис. 2. Енергетична діаграма реакції з утворенням активованого комплексу ABCD

Система у перехідному стані активованого комплексу завжди має більшу енергію, ніж у вихідному і кінцевому станах (рис.2).

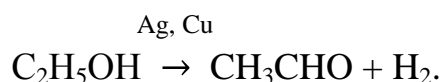
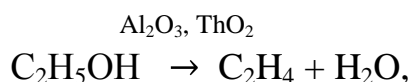
Як видно з рис. 2, екзотермічні реакції потребують меншої енергії активації, ніж ендотермічні. Велика енергія активації (тобто високий енергетичний бар'єр) є причиною того, що багато хімічних реакцій при звичайних температурах не протікають, незважаючи на їх принципovu термодинамічну можливість ($\Delta G < 0$). Так, за умов низьких температур самочинно не горять на повітрі нафта, вугілля, деревина, хоч для реакцій їх окиснення значення ΔG від'ємне.

13.4 Каталіз

Найбільш потужним засобом інтенсифікації хімічних процесів є застосування каталізаторів.

Каталізатор – це речовина, що збільшує швидкість реакції, кількісно і якісно при цьому не змінюючись. Явище змінювання швидкості реакції під впливом каталізатора називається каталізом. Речовини, які уповільнюють швидкість хімічних процесів, а сам при цьому не змінюються, називаються інгібіторами.

Важливою властивістю каталізаторів є їх селективність (вибірність), тобто здатність спрямовувати взаємодію одних і тих самих речовин у різних напрямках для одержання бажаних продуктів, наприклад:



Каталітична активність багатьох каталізаторів зростає при додаванні невеликих кількостей промоторів – каталітично неактивних речовин, присутність яких посилює дію каталізаторів. Наприклад, швидкість окиснення SO_3 на каталізаторі V_2O_5 зростає у сотні разів при додаванні промоторів – сульфатів лужних металів.

У той же час існують речовини, які погіршують каталітичну активність – каталітичні отрути. Так, до каталітичних отрут платинових каталізаторів належать сполуки сульфуру, арсену, ртуті.

Каталізатори не впливають на термодинамічні показники реакції (ΔH , ΔG , ΔS) і на константу хімічної рівноваги, вони рівною мірою збільшують швидкість як прямої, так і зворотної реакцій.

Механізм дії каталізаторів дуже складний і не до кінця вивчений. Однак доведено, що вони зменшують енергію активації процесу, який у присутності каталізаторів протікає іншим шляхом, через інші проміжні стани. Активованій комплекс з участю каталізаторів має меншу енергію, ніж комплекс без каталізаторів, тому енергія активації каталітичної реакції $E_{a,k}$ нижча за енергію активації некаталітичної реакції E_a (рис. 3).

За своїм агрегатним станом каталізатори є твердими, рідкими і газоподібними, тому каталітичні процеси поділяються на гомогенні і гетерогенні.

При гомогенному каталізі всі реагуючі речовини утворюють з каталізатором одну фазу (газоподібну або рідку). Механізм гомогенного каталізу пояснюється на основі проміжних сполук, які каталізатор утворює з реагентами. Це сприяє зменшенню енергії активації. Наприклад, реакція



у присутності каталізатора може відбуватися за схемою:



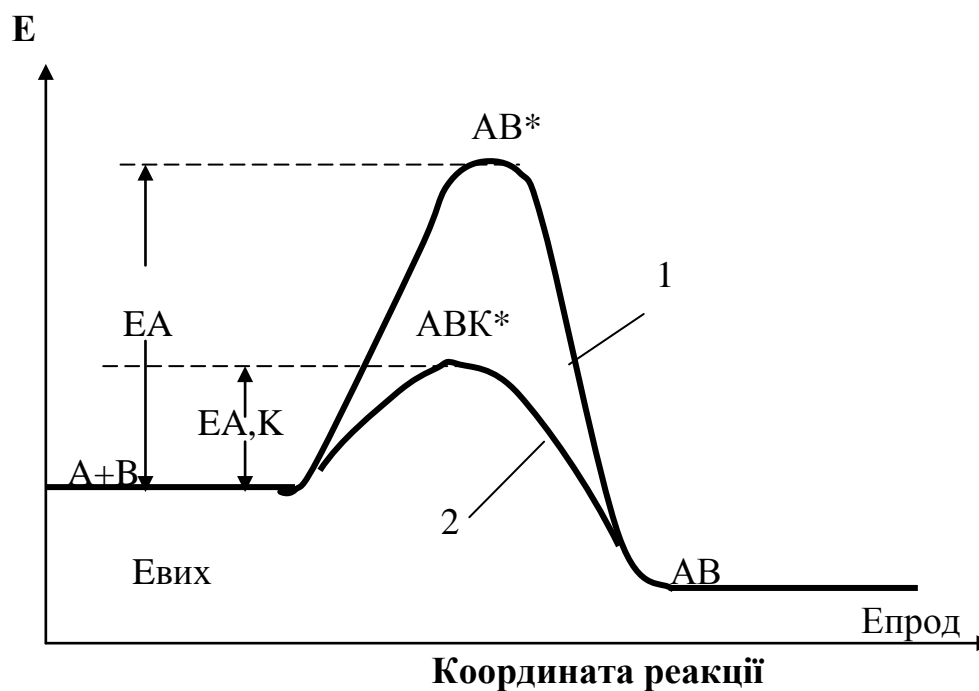
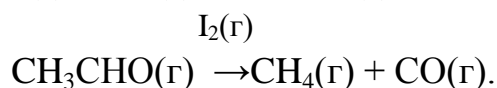
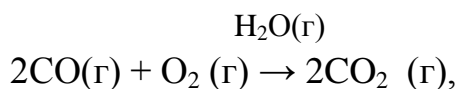
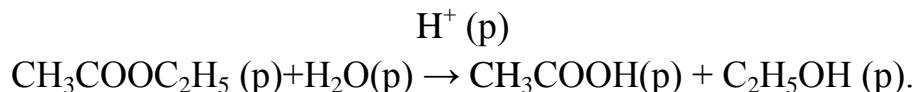
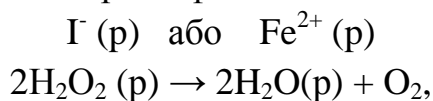


Рис.3 . Енергетична діаграма некаталітичної (1) і каталітичної (2) реакції $A + B \rightarrow AB$

Прикладами газофазних каталізаторів у гомогенних реакціях можуть бути:



Більш поширені гомогенні каталітичні реакції у рідкій фазі, де роль каталізатора іноді можуть відігравати розчинники (особливо вода), йони водню або гідроксид-йони. Каталіз йонами H^+ і OH^- називають кислотно-основним. Приклади гомогенного рідкофазного каталізу:



До гомогенних каталітичних реакцій належать численні природні процеси, що каталізуються ферментами.

При гетерогенному каталізі реагенти і каталізатори перебувають у різних фазах і мають межу поділу. Як правило, гетерогенними є тверді каталізатори, на поверхні яких реагують газоподібні речовини. Сумарна швидкість перетворення на гетерогенному каталізаторі залежить від площини його поверхні, тому звичайно використовують каталізатори з розвиненою поверхнею або наносять їх тонким шаром на пористе вугілля, силікагель тощо.

Існує декілька теорій гетерогенного каталізу. Згідно з найбільш

вичерпною теорією Баландіна для здійснення каталізу необхідна геометрична відповідність між параметрами кристалічної ґратки каталізатора і довжинами хімічних зв'язків у молекулах реагентів та продуктів реакції. У більшості теорій припускається, що реакція протікає не на всій поверхні каталізатора, а лише на активних центрах – ділянках, де забезпечуються оптимальні умови процесу. Кількість активних центрів визначається складом поверхневого шару, способом приготування каталізатора і обробки його поверхні.

Каталізатори мають важливе значення, оскільки забезпечують економію енергії та сировини і допомагають вирішувати, екологічні проблеми. Застосування каталізаторів необхідне і при створенні екологічно чистих маловідходних технологій.

Ферментативний каталіз – каталітичні реакції, що протікають за участю ферментів – біологічних каталізаторів білкової природи. Ферментативний каталіз має дві характерні особливості:

1) Висока активність, яка на кілька порядків перевищує активність неорганічних каталізаторів, що пояснюється дуже значним зниженням енергії активації процесу ферментами. Так, константа швидкості реакції розкладання перекису водню, каталізованого йонами Fe^{2+} , становить 56 c^{-1} ; константа швидкості цієї ж реакції, що каталізується ферментом каталазой, дорівнює $3.5 \cdot 10^7$, тобто реакція в присутності ферменту протікає в мільйон разів швидше (енергії активації процесів становлять відповідно 42 і 7.1 кДж / моль). Константи швидкості гідролізу сечовини в присутності кислоти і уреазі розрізняються на тринадцять порядків, які складають $7.4 \cdot 10^{-7}$ та $5 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$ (величини енергії активації становить відповідно 103 і 28 кДж / моль).

2) Висока специфічність. Наприклад, амілаза каталізує процес розщеплення крохмалю, що представляє собою ланцюг однакових глюкозних ланок, але не каталізує гідроліз сахарози, молекула якої складена з глюкозного і фруктозного фрагментів.

Згідно загальноприйнятим уявленням про механізм ферментативного каталізу, субстрат S і фермент F знаходяться в рівновазі з дуже швидко утвореним фермент-субстратним комплексом FS, який порівняно повільно розпадається на продукт реакції P з виділенням вільного ферменту; стадія розпаду фермент-субстратного комплексу на продукти реакції є визначальною (лімітованою).



Дослідження залежності швидкості ферментативної реакції від концентрації субстрату при незмінній концентрації ферменту показали, що зі збільшенням концентрації субстрату швидкість реакції спочатку збільшується, а потім перестає змінюватися (Рис. 4). Залежність швидкості

реакції від концентрації субстрату описується таким рівнянням:

$$V = V_{\max} \left(1 + \frac{K_m}{C_s}\right)^{-1}$$

K_m - константа Міхаеліса, чисельно рівна концентрації субстрату при $V = \frac{1}{2}V_{\max}$. Константа Міхаеліса є мірою спорідненості між субстратом і ферментом: чим менше K_m , тим більше їх здатність до утворення фермент-субстратного комплексу.

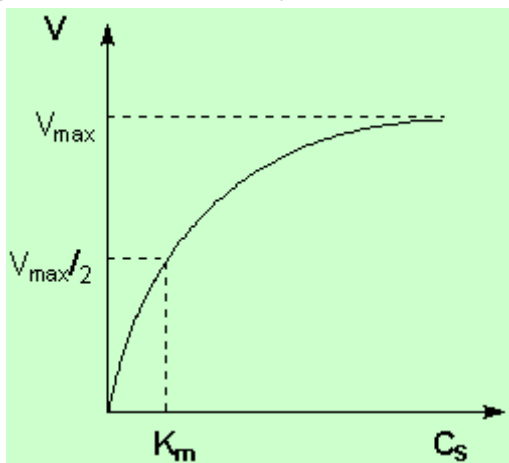


Рис. 4. Залежність швидкості ферментативної реакції від концентрації.

Характерною особливістю дії ферментів є також висока чутливість активності ферментів до зовнішніх умов - рН середовища і температури. Ферменти активні лише в досить вузькому інтервалі рН і температури, при чому для ферментів характерна наявність в цьому інтервалі максимуму активності при деякому оптимальному значенні рН або температури; по обидві сторони від цього значення активність ферментів швидко знижується

13.5 Швидкість гетерогенних реакцій

Гетерогенні реакції відбуваються на поверхні поділу фаз, яка і вважається реакційним простором.

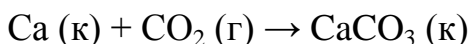
Швидкістю гетерогенної реакції називається кількість речовини, що вступає в реакцію чи утворюється внаслідок неї за одиницю часу на одиниці площини поверхні розділу фаз.

$$v_{\text{гетерог}} = \pm \frac{\Delta v}{S \cdot \Delta t} \quad (13.15)$$

де Δv – різниця між кількістю речовини в кінцевий t_2 і початковий t_1 моменти часу ($\Delta v = v_2 - v_1$), S – площа поверхні. Необхідно зазначити, що площу поверхні твердого тіла не завжди легко виміряти, тому іноді швидкість гетерогенної реакції відносять не до одиниці поверхні, а до одиниці маси чи до одиниці об'єму.

Особливістю кінетики гетерогенних реакцій є вплив площини реакційної поверхні на швидкість реакції.

Однак, якщо в реакції безпосередньо бере участь тверда речовина, то в кінетичне рівняння не входить його концентрація, тому що вона постійною. Наприклад, для гетерогенної реакції:



кінетичне рівняння має вигляд:

$$V = k \cdot C(\text{CO}_2) = k [\text{CO}_2].$$

Більшість гетерогенних реакцій складається з трьох основних стадій:

- 1) підведення однієї реагуючої речовини до поверхні іншої;
- 2) хімічна взаємодія на поверхні;
- 3) відведення продукту від поверхні.

Повільніша стадія, яка визначає швидкість реакції в цілому, називається лімітуючою. Якщо енергія активації хімічної реакції невелика, то лімітуючими стадіями є перенесення речовини. Для підвищення швидкості таких реакцій посилюють конвекцію найчастіше за допомогою перемішування. Так, горіння вугілля, хімічна стадія якого потребує невеликої енергії активації, відбувається тим швидше, чим інтенсивніше подається до вугілля кисень.

Однак для реакцій з високою енергією активації лімітуючою є друга стадія, в цьому випадку перемішування не буде прискорювати взаємодію. Наприклад, ржавіння заліза на вологому повітрі не посилюється при збільшенні подачі кисню, оскільки енергія активації цієї реакції досить значна.

Другою особливістю швидкості гетерогенної реакції є її залежність від швидкості подачі реагенту в реакційну зону.

Найбільше змінювання концентрації спостерігається у дифузійному шарі – тонкому шарі реагенту поблизу реакційної поверхні. Перенесення речовини в ньому здійснюється за рахунок дифузії. При перемішуванні товща дифузійного шару зменшується і відповідно зростає швидкість підведення реагентів. Якщо швидкість дифузії нижча, ніж швидкість хімічної взаємодії, то лімітуючою стадією є дифузія. В такому випадку говорять, що має місце дифузійний контроль. Коли швидкість дифузії достатньо висока, то спостерігається кінетичний контроль, при якому процес лімітується власне хімічною реакцією. А при змішаному контролі швидкості дифузії і хімічної реакції порівнянні.

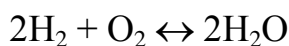
Гетерогенні процеси мають важливе значення в техніці; до них належать корозія металів і сплавів, горіння твердого палива, випалювання сульфідних руд тощо.

Тема 14 Хімічна рівновага

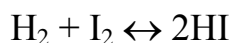
Більшість хімічних реакцій є зворотними: реакція не йде до кінця, оскільки жодне з початкових речовин не витрачається повністю. В рівняннях оборотних реакцій між лівою і правою частинами ставлять дві стрілки, спрямовані в протилежні сторони.

Оборотними називаються реакції, які одночасно відбуваються в прямому і в зворотному напрямках.

Оборотні реакції найчастіше супроводжуються зменшенням ентальпії ($-\Delta H$) і ентропії ($-\Delta S$) системи, причому ΔG може мати від'ємне значення (переважає ентальпійний фактор) або додатне (при високих температурах, коли переважає ентропійний фактор). Для таких процесів за певних умов можлива пряма чи зворотна реакція. Наприклад, реакція:



при температурі 800-1500⁰С протікає в прямому напрямку, а при 3000-4000⁰С – у зворотному. А для реакції:



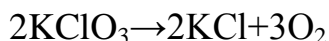
при 300-400⁰С характерний перебіг як у прямому, так і зворотному напрямку.

У техніці оборотні реакції, як правило, не вигідні. Тому різними методами (зміна температури, тиску та ін.) їх роблять практично необоротними.

Необоротними називаються хімічні реакції, які відбуваються лише в прямому напрямку до повного витрачання вихідних реагентів.

З точки зору термодинаміки, відповідно до рівняння енергії Гіббса ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) необоротні процеси супроводжуються зменшенням ентальпії ($-\Delta H$) і збільшенням ентропії ($+\Delta S$). Це означає, що енергія Гіббса за будь-яких умов завжди матиме від'ємне значення ($\Delta G < 0$).

В рівняннях незворотних реакцій між лівою і правою частинами ставиться знак рівності або стрілка. Прикладом такої реакції може служити розкладання хлорату калію (бертолетової солі) при нагріванні:

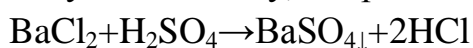


Реакція припиниться тоді, коли весь хлорат калію перетвориться на хлорид калію і кисень.

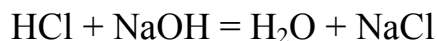
14.1 Умови незворотності хімічних реакцій

Незворотними називаються такі реакції, при яких дотримується одна з умов:

1) утворюванні продукти виходять із сфери реакції: випадають у вигляді осаду або виділяються у вигляді газу, наприклад:



2) утворювання малодисоційованих сполук, наприклад води:



3) реакція супроводжується виділенням великої кількості енергії, наприклад горіння магнію:



Незворотних реакцій не так багато. Більшість реакцій є оборотними.

У міру протікання оборотної реакції початкові речовини витрачаються, їх концентрації зменшуються і за законом мас, що діють, знижується швидкість прямої реакції. Одночасно з'являються продукти реакції і їх концентрація збільшується і підвищується швидкість зворотної реакції. У момент рівності швидкості прямої і зворотної реакції настає стан хімічної рівноваги і подальшої зміни концентрацій не відбувається (якщо на систему не впливають зовнішні фактори).

При деякій температурі ентальпійний і ентропійний фактори можуть зрівнятися, дві протилежних тенденції будуть зрівноважувати одна одну, тобто $\Delta H = T\Delta S$ і $\Delta G = 0$. Це є термодинамічною умовою хімічної рівноваги.

Хімічною рівновагою називають такий стан системи, при якому концентрації всіх речовин залишаються незмінними.

В таких реакціях утворюються рівноважні суміші реагентів і продуктів, склад яких далі вже не змінюється з часом, якщо не впливати зовні. Наприклад, при нагріванні відбувається наступне перетворення: $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$.

У цієї рівноважної системи є чудова властивість: її склад не залежить від способу отримання. Можна нагрівати суміш газоподібних водню та йоду, а можна взяти для досвіду чистий HI – результат буде одним і тим же: утворюється рівноважна суміш трьох речовин (H_2 , I_2 , HI) одного і того ж складу. Для зовнішнього спостерігача в такій системі хімічні перетворення не відбуваються, але насправді тут постійно йдуть пряма і зворотна реакції.

Хімічна рівновага має динамічний характер, підкреслюючи що ні пряма, ні зворотна реакції не припиняються, але унаслідок рівності швидкостей прямої і зворотної реакції, змін в системі не помітно.

Наприклад, у наведеній реакції HI постійно утворюється і витрачається. Якщо додати в таку рівноважну суміш радіоактивний йод, то він швидко

розподіляється між молекулами I_2 та HI . Це говорить про постійний перехід атомів йоду з початкової речовини в продукт реакції і навпаки.

При хімічній рівновазі концентрація (або парціальні тиски у випадку газів) вихідних речовин і продуктів реакції, які не змінюються протягом часу, називаються рівноважними концентраціями (або рівноважними парціальними тисками).

14.2 Застосування закону діючих мас до врівноважених систем

Розглянемо цю систему з точки зору хімічної кінетики.

Припустимо, для досвіду взяли газоподібні водень і йод. У перший момент часу ще немає HI , тому йде тільки пряма реакція, швидкість якої ($v_{пр}$) виражається кінетичним рівнянням:

$$v_{пр} = k_1[H_2][I_2] \quad (13.16)$$

k_1 – константа швидкості прямої реакції. Поступово в суміші накопичується продукт реакції HI . Але в цих же умовах йодистий водень з помітною швидкістю розкладається на вихідні речовини: H_2 та I_2 . Швидкість зворотної реакції ($v_{звор}$) виражається кінетичним рівнянням з константою швидкості k_2 :

$$v_{звор} = k_2[HI]^2 \quad (13.17)$$

Коли гідроген йодиду утворюється вже досить багато (тобто коли його концентрація досягне певної величини), швидкості прямої та зворотної реакцій вирівнюються:

$$v_{пр} = v_{звор} \quad (13.18)$$

В цьому випадку говорять, що наступила хімічна рівновага. Кількість речовин, що містяться в рівноважній системі H_2 , I_2 та HI тепер не змінюється з часом, якщо немає зовнішніх впливів на систему.

Якщо у стані хімічної рівноваги $v_1 = v_2$, то:

$$k_1[H_2][I_2] = k_2[HI]^2$$

звідки:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

Рівняння є варіантом математичного виразу **закону діючих мас** для стану рівноваги:

При постійній температурі відношення добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції до добутку рівноважних концентрацій

вихідних речовин у ступенях, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам, є величиною сталою.

Константа рівноваги визначається експериментально. Чисельне значення K_p характеризує становище рівноваги при даній температурі і не змінюється зі зміною концентрацій реагуючих речовин.

При даній температурі константи швидкості прямої k_1 і зворотної k_2 реакцій є величинами сталими, тому їх відношення k_1/k_2 теж стала величина, яка позначається великою літерою K і називається константою рівноваги:

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

K_p залежить від природи реагентів, від температури і пов'язана із зміною стандартної енергії Гіббса $\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K_p$.

Чим значніше спад енергії Гіббса, тобто чим сильніше зрушена рівновага у бік продуктів реакції, тим більше значення константи рівноваги.

Оскільки константа рівноваги пов'язана з енергією Гіббса рівнянням ізотерми Вант-Гоффа $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$, то за відомим значенням ΔG можна розрахувати константу хімічної рівноваги:

$$K_p = \exp(-\Delta G^0 / RT) \quad (13.19)$$

Якщо всі реагенти перебувають у газоподібному стані і підпорядковані законам ідеальних газів, то зв'язок між C і K_p можна виразити рівнянням:

$$K_p = C (RT)^{\Delta v}, \quad (13.20)$$

де Δv – змінення кількості молів газів внаслідок реакції

Як впливає з останніх рівнянь, константа рівноваги залежить від температури. Якщо підставити вираз енергії Гіббса ($\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$) і провести перетворення, то одержимо:

$$\Delta H^0 - T \Delta S^0 = -RT \ln K_p, \quad (13.21)$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (13.22)$$

або

$$K_p = \exp(-\Delta H^0/RT) \exp(S^0/R). \quad (13.23)$$

Із зростанням абсолютного значення ΔH і зниженням температури чутливість константи рівноваги до змінювання температури підвищується.

Для ендотермічних процесів підвищення температури сприяє збільшенню K_p , для екзотермічних – зниженню K_p . Від тиску (якщо він не дуже великий) K_p не залежить.

Від присутності каталізатора K_p не залежить, оскільки $K_p = k_1/k_2$, а каталізатор змінює енергію активації і прямої і зворотної реакції на одне і теж значення, і на відношення k_1/k_2 він не надає впливу.

Приклад 1. У системі $A(\text{г}) + 2B(\text{г}) = C(\text{г})$ рівноважні концентрації речовин становлять: $[A] = 0,06$ моль/л; $[B] = 0,12$ моль/л; $[C] = 0,216$ моль/л. Знайдіть константу рівноваги (K_c) і вихідні концентрації речовин А і В.

Запишемо вираз для константи рівноваги:

$$K_c = \frac{[C]}{[A][B]^2} = \frac{0,216}{0,06(0,12)^2} = 250$$

За умовою задачі, в кожному літрі системи утворилось 0,216 моль С, на що було використано 0,216 моль А і $0,216 \cdot 2 = 0,432$ моль В. Тоді вихідні концентрації становитимуть:

$$[A]_0 = 0,06 + 0,216 = 0,276 \frac{\text{моль}}{\text{л}};$$

$$[B]_0 = 0,12 + 0,432 = 0,552 \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

Приклад 2. Обчислити рівноважні концентрації речовин у системі $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ при 1023К, якщо $K = 1$, а вихідні концентрації $[\text{CO}]_{\text{вих}} = 3$ моль/л; $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{вих}} = 3$ моль/л.

Оскільки початкові концентрації продуктів не вказані, то вважаємо, що вони дорівнювали нулю: $[\text{CO}_2]_{\text{вих}} = 0$; $[\text{H}_2]_{\text{вих}} = 0$. Припустимо, що концентрація CO_2 у ході реакції збільшилася на x моль/л, тоді рівноважна концентрація $[\text{CO}_2] = 0 + x = x$.

За рівнянням реакції випливає, що на стільки ж збільшилася концентрація водню $[\text{H}_2] = 0 + x = x$ і зменшилися концентрації вихідних речовин, тобто $[\text{CO}] = 3 - x$, і $[\text{H}_2\text{O}] = 3 - x$.

Підставимо рівноважні концентрації у рівняння закону діючих мас

$$K = 1 = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{x \cdot x}{(3 - x)(3 - x)}$$

$$\text{Звідки: } 9 - 6x + x^2 = x^2,$$

$$6x = 9,$$

$$x = 1,5.$$

Отже, рівноважні концентрації дорівнюють: $[\text{CO}_2] = 1,5$ моль/л;

$[\text{H}_2] = 1,5$ моль/л; $[\text{H}_2\text{O}] = 3 - x = 1,5$ моль/л; $[\text{CO}] = 3 - x = 1,5$ моль/л.

14.3 Зсув хімічної рівноваги. Принцип Ле-Шательє

Система перебуває в стані рівноваги до тих пір, поки зовнішні умови зберігаються постійними. При зміні зовнішніх умов швидкості прямого і зворотного процесів змінюються неоднаково – протікатиме реакція. Через деякий час у системі знову встановиться рівновага, але вже за інших умов.

Змінювання зовнішніх чинників може по-різному впливати на швидкість прямої та зворотної реакцій. Внаслідок цього хімічна рівновага

зміщується у той чи інший бік. Найбільше значення мають випадки порушення рівноваги унаслідок зміни концентрацій, температури і тиску. В результаті переважного протікання реакції в одному з можливих напрямів встановлюється стан нової хімічної рівноваги, що відрізняється від початкового.

Процес змінювання концентрацій, викликаний порушенням рівноваги, називається зміщенням, або зсувом рівноваги.

Трапляється так, що установлення хімічної рівноваги між продуктами і реагентами є економічно невигідним, оскільки знижує вихід продукту. Тоді хімік має знати, як можна змістити хімічну рівновагу в бік реакції, яка утворює потрібну речовину. Змінюючи умови, в яких перебуває система, — концентрацію речовин, тиск, температуру — можна впливати на швидкість прямої та оборотної реакцій. Тоді установлена рівновага в системі порушується і зміщення рівноваги відбувається в бік реакції, швидкість якої після зміни умов зростає.

Характер зміщення рівноваги залежно від дії зовнішніх чинників визначається за **принципом Ле Шательє** (1882 р.):

Якщо на систему, що перебуває у стані рівноваги, подіяти зовнішнім чинником, то рівновага зміщується у напрямі процесу, який послаблює цю дію.

Анрі Луї Ле Шательє (1850-1936) – французький фізикохімік, Президент Французького хімічного товариства, член багатьох академій, в тому числі Петербурзької Академії Наук.

У деяких навчальних посібниках формулювання принципу Ле Шательє спрощують: *рівноважна система, на яку чинять вплив, зміщує рівновагу так, щоб зменшити вплив цієї дії.*

Принцип Ле Шательє випливає із закону діючих мас. Якщо система перебуває у рівновазі за умов постійної температури, то при зовнішній дії константа рівноваги залишається сталою. Тому будь-яке змінювання рівноважних концентрацій (або парціальних тисків) однієї чи декількох речовин приводить до такого змінювання рівноважних концентрацій (парціальних тисків), яке забезпечує сталість константи рівноваги.

14.4 Зсув хімічної рівноваги

Фактори, які впливають на хімічну рівновагу:

- а) концентрації речовин;
- б) температура;

в) тиск та об'єм системи;

З принципу Ле Шательє впливає ряд загальних положень:

✓ при збільшенні концентрації деякої речовини, що бере участь у рівновазі, рівновага зміщується у бік витрачання цієї речовини; при зменшенні концентрації – у бік її утворення;

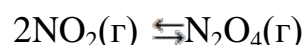
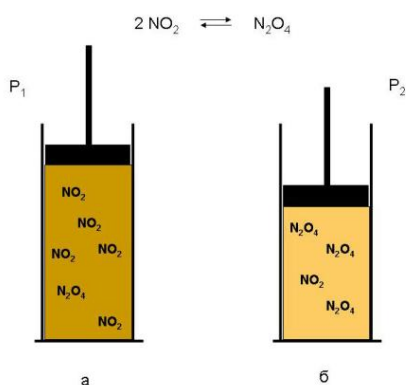
✓ при підвищенні температури рівновага системи, що перебуває у рівноважному стані, зміщується у напрямку ендотермічної реакції, а при зниженні – у бік екзотермічної;

✓ підвищення тиску приводить до зміщення рівноваги у бік утворення меншої кількості молекул газу (тобто речовин, які займають менший об'єм), а при зниженні тиску – у бік утворення більшої кількості молекул газу; якщо об'єм системи під час реакції не змінюється, то змінювання тиску не впливає на стан рівноваги; збільшення об'єму системи приводить до зниження тиску і рівновага зміщується у бік утворення більшої кількості молекул газу; зменшення об'єму системи приводить до підвищення тиску і рівновага зміщується у бік утворення меншої кількості молекул газу;

✓ каталізатор, однаково прискорюючи і пряму і зворотну реакції, не зміщує рівновагу, але сприяє її скорішому встановленню.

Насправді не всякий вплив може призводити до зміщення рівноваги, а тільки визначальний. Наприклад, розглянемо ту ж реакцію між H_2 і I_2 . Тиск в даній конкретній системі не є визначальним чинником, оскільки в прямій і зворотній реакціях утворюється однакова кількість молекул газу. В результаті ні одна з реакцій не отримує переваги при зміні тиску і положення рівноваги не змінюється. Таким чином, для зміщення рівноваги треба змінювати тільки ті параметри, які є для даної реакції визначальними. У розглянутому випадку тиск не є таким фактором.

Наведемо приклад реакції, в якій важливим для положення рівноваги фактором є тиск. Вона теж відбувається в газовій фазі:



При кімнатній температурі NO_2 - темно-коричневий газ (часто його називають «бурим» газом). Продукт його димеризації (процес утворення нової речовини шляхом з'єднання двох структурних елементів) N_2O_4 безбарвний. Обидва газу при звичайних

умовах присутні в суміші, тобто знаходяться в хімічній рівновазі. Якщо збільшувати в такій рівноважній хімічній системі тиск, то рівновага зсувається вправо - в бік утворення N_2O_4 . Справа в тому, що при одночасному збільшенні концентрації $[NO_2]$ та $[N_2O_4]$ перевагу отримує пряма реакція. В її кінетичне рівняння концентрація $[NO_2]$ входить в квадраті:

$$v_{пр} = k_1[NO_2]^2; v_{звор} = k_2[N_2O_4]$$

Це зрушення рівноваги вправо можна спостерігати експериментально: *при стисканні суміші газів вона світлішає, оскільки зменшується концентрація пофарбованого NO_2 і зростає концентрація безбарвного N_2O_4* . При збільшенні тиску ($P_2 > P_1$) загальна кількість молекул в рівноважній суміші зменшується – система «чинить опір» підвищенню тиску: а) в системі більше молекул NO_2 (суміш інтенсивно забарвлена); б) після збільшення тиску молекул NO_2 стає менше (забарвлення менше).

Для того, щоб «чинити опір» збільшенню тиску, ця система повинна активізувати реакцію, що приводить до зменшення загального числа молекул в суміші. Такою реакцією є пряма реакція, в якій з двох молекул газу виходить одна. Отже, перевага отримує пряма реакція і рівновага зрушиться вправо.

Але на рівноважні реакції в розчинах зміна тиску не робить помітного впливу, якщо тільки в реакції не виділяється який-небудь газ. Справа в тому, що рідини майже не стискаються під тиском, і концентрації розчинених в них реагуючих речовин практично не змінюються (якщо це не газоподібні реагуючі речовини).

Ми можемо використовувати кінетичні рівняння для з'ясування питання про зрушення хімічної рівноваги в той чи інший бік. І хоча далеко не для всіх реакцій їх кінетичні рівняння відповідають хімічними рівнянням, якісно визначити напрямок зміщення рівноваги таким способом вдається. Наприклад, для складної гетерогенної хімічної реакції :



можна передбачити, що зміна тиску не приведе до зміщення рівноваги. Тут швидкості прямої та зворотної реакції залежать в основному від концентрацій газів (які при зміні тиску змінюються однаково), а тверді речовини не входять в кінетичні рівняння.

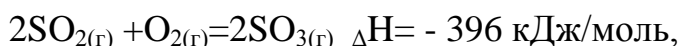
$$v_{пр} = k_1[CO]; v_{звор} = k_2[CO_2]$$

Теплоту теж можна розглядати як «продукт» реакції. Отже, нагрівання такої рівноважної суміші повинно приводити до активізації зворотної реакції і зміщення рівноваги вліво – в бік утворення вихідних Fe_3O_4 та CO .

Навпаки, відведення утворюваного тепла (пониження температури) зменшуватиме швидкість зворотної реакції і рівновага зрушиться вправо - в бік продуктів FeO та CO₂.

Можна не користуватися для вирішення таких питань кінетичними рівняннями, а прямо застосувати принцип Ле Шательє. Дійсно, при нагріванні рівноважної системи з оксидами заліза вона повинна чинити опір цьому впливу - тобто сповільнювати пряму реакцію, що йде з виділенням тепла.

Розглянемо систему:



в якій встановилася рівновага. Як впливатимуть на рівноважну концентрацію речовини SO₃:

- а) підвищення тиску;
- б) збільшення об'єму системи;
- в) збільшення концентрації реагентів;
- г) підвищення температури

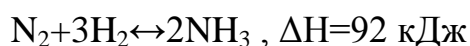
а) У лівій частині рівняння маємо 3 моль газів, в правій – 2 моль. Згідно закону Авогадро, 3 моль займуть більший об'єм, чим 2 моль. Підвищення тиску (допустимо в 2рази) спричинить зменшення об'єму в 2 рази (парціальний тиск і концентрації всіх газів зростуть удвічі-рівновага порушиться). При підвищенні тиску шляхом стискування системи рівновага зміщується у бік зменшення об'єму (тобто у бік зменшення числа моль), у даному випадку-вправо.

б) Збільшення об'єму впливатиме на тиск: якщо об'єм збільшується, тиск у системі зменшується, а при зниженні тиску рівновага зміщується у бік зростання об'єму (тобто у бік утворення більшої кількості молекул газу і більшого числа моль), у даному випадку в зворотньому напрямку.

в) Якщо в систему додати SO₂ або O₂, тобто збільшити їх концентрацію, прискориться пряма реакція і рівновага буде зміщуватися вправо. Прискорення прямої реакції приведе до збільшення концентрації продукту реакції і зменшення концентрації реагентів.

г) Якщо в даній рівноважній системі підвищувати температуру, рівновага зрушиться у бік поглинання теплоти, тобто розкладання SO₃ (вліво).

Способи зміщення хімічної рівноваги відіграють велику роль в хімічній промисловості. Наприклад, синтез аміаку є оборотною, екзотермічною, каталітичною реакцією:



У всіх розглянутих досі реакціях, крім синтезу амоніаку, кінетичні рівняння прямих і зворотніх реакцій відповідали їх хімічними рівняннями. Але отримання амоніаку та зворотня реакція його розкладання - це складні, багатостадійні процеси, що складаються насправді з декількох елементарних стадій. Тому вираз для константи рівноваги в синтезі амоніаку не можна записати на підставі формального закону діючих мас. Вираз для K_p в таких випадках можна отримати, тільки спираючись на експериментальні дані.

Однак принцип Ле Шательє дозволяє якісно підібрати умови, найбільш підходящі для зсуву рівноваги вправо, тобто в сторону максимально можливого вмісту аміаку в рівноважній суміші. Це має велике практичне значення — адже чим більше рівновагу зрушено вправо, тим більше аміаку можна отримувати в промисловій установці.

Принцип Ле Шательє говорить про те, що для зміщення рівноваги вправо потрібно, по-перше, підвищувати тиск. Дійсно, при підвищенні тиску система буде «чинити опір» зростанню концентрації газів. Для цього активізується пряма реакція перетворення чотирьох молекул газу (однієї молекули азоту та трьох водню) в дві молекули газоподібного аміаку. По-друге, необхідно відводити тепло, що утворюється в результаті реакції, тобто знижувати температуру. Якщо температуру підвищувати, то зворотня реакція прискориться в більшій мірі, оскільки вона йде з поглинанням теплоти. Однак якщо охолоджувати реактор занадто сильно, то обидві реакції сповільнюються і рівновага встановлюється занадто повільно.

У промисловості знаходять компроміс - тиск в апаратах синтезу аміаку тримають настільки високим, наскільки може витримати їх конструкція (на практиці до 300 атм.), а температуру вибирають середню (450⁰С), при якій рівновага в системі настає досить швидко і в той же час не дуже сильно зміщена в бік вихідних речовин - азоту та водню. Цій же меті служить і залізний каталізатор - він прискорює настання хімічної рівноваги. Враховуючи, що каталізатори однаково добре прискорюють як пряму, так і зворотню реакції, робимо висновок, що додавання каталізатора не може змінити положення рівноваги, але сприяє швидшому його досягненню.

Принцип Ле Шательє має велике практичне значення, особливо для хімічної промисловості. Однак він справедливий не тільки для хімічних реакцій, а поширюється на всі системи, що перебувають у стані динамічної рівноваги.

Тема 15. Теорія сильних і слабких електролітів

15.1 Основні положення

За здатністю проводити електричний струм у водному розчині і розплаві усі речовини поділяють на електроліти і неелектроліти.

Електроліти – речовини, водні розчини або розплави яких проводять електричний струм. Електролітами є солі, кислоти, луги. У їх молекулах є йонні або сильно полярні ковалентні зв'язки.

Неелектроліти – речовини, водні розчини або розплави яких не проводять електролітичний струм. Це прості речовини елементів – неметалів, багато органічних сполук (вуглеводні, вуглеводи, естери тощо). Для пояснення електропровідності розчинів і розплавів електролітів С. Арреніус (Швеція) у 1887р. запропонував теорію електролітичної дисоціації, за що у 1903р. йому була присуджена Нобелівська премія.

Розглянемо основні положення теорії електролітичної дисоціації.

1. При розчиненні або плавленні електроліту, його молекули розпадаються на йони – відбувається електролітична дисоціація (іонізація).

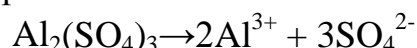
Йон (гр. йон – той, що іде) – заряджений атом або група атомів. Йони бувають прості (одноатомні: H^+ , Na^+ , Cl^- , S^{2-} тощо) і складні (багатоатомні: OH^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , H_2PO_4^- тощо). Формули йонів записують вказуючи справа верхнім індексом заряд йона (в умовних одиницях відносно заряду електрона, який рівний – 1). На відміну від запису ступеня окиснення, при наведенні заряду йона спочатку записують кількість одиниць заряду (число 1 за звичай опускають), а потім – знак заряду («+» або «-»), наприклад H^+ , OH^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} ;

2. У розчині або розплаві електроліту йони рухаються хаотично (неупорядковано), а при пропусканні електричного струму позитивно заряджені йони рухаються до негативного електрода (катода), а негативно заряджені – до позитивного (анода).

Позитивно заряджені йони називають катіонами (H^+ , NH_4^+ , йони металів Na^+ , Al^{3+} тощо). Негативно заряджені йони називають аніонами (OH^- , кислотні залишки F^- , CO_3^{2-} , HSO_4^- тощо);

3. Дисоціація – процес оборотний. Паралельно з процесом дисоціації (розпаду молекул на йони) відбувається асоціація (об'єднання йонів у молекули).

Дисоціацію молекул електроліту записують схемами, у яких замість знаку рівності ставлять стрілку. З ліва у схемах записують недисоційовані молекули, а справа – утворені йони:



Як бачимо, кількість утворених йонів рівна сумі індексів біля атома

металу та кислотного залишку.

Абсолютно сумарні значення зарядів катіонів та аніонів рівні і протилежні за знаком, тому розчини електроліті є електронейтральними.

15.2 Механізм електролітичної дисоціації

Механізм електричної дисоціації пояснив у 1891р. І.А Каблуков, об'єднавши для цього хімічну теорію розчинів Д.І Менделєєва та фізичну С. Арреніуса. Згідно з фізико-хімічною теорією Каблукова, молекули розчинника взаємодіють з молекулами та йонами розчиненої речовини з утворенням нестійких сполук – сольватів (у випадку, коли розчинник вода – гідратів).

Процес розпаду на йони сполук з йонним зв'язком можна представити так: будь-який йон, який перебуває на поверхні кристала, утворює навколо себе електростатичне поле (катіон-позитивне, аніон-негативне). Внаслідок сил притягання полярні молекули води (диполі) орієнтуються відносно кристала так, що позитивна сторона молекули води підходить до негативного поля аніона, а негативне – до позитивного (катіона). В результаті йон-дипольної взаємодії виділяється енергія, що веде до розриву йонних зв'язків у кристалі і переходу йонів у розчин, де їх утримують молекули води гідратації (рис.15.1). У випадку розчинення полярної молекули HCl у воді, орієнтація молекул розчинника (H₂O) навколо молекул HCl відбувається як в йонних сполук. У результаті диполь-дипольної взаємодії електронна хмара, що утворює хімічний зв'язок зміщується до атома хлору, а ковалентний зв'язок перетворюється в йонний – відбувається іонізація зв'язку (рис.15.1).

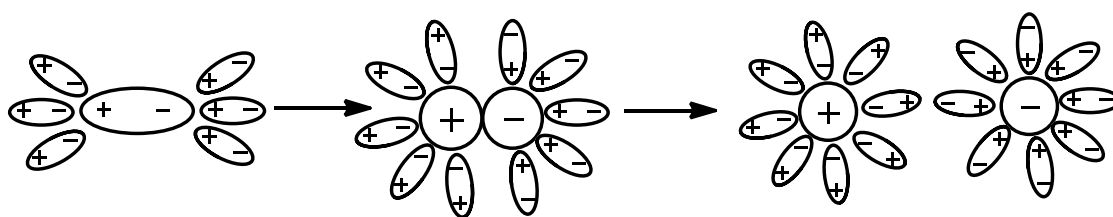
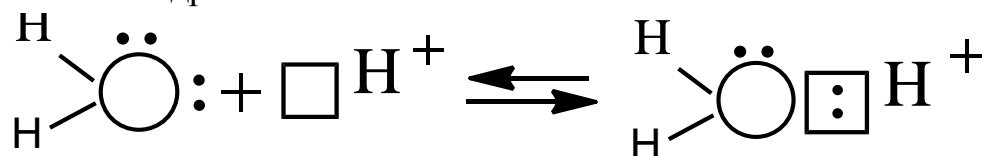
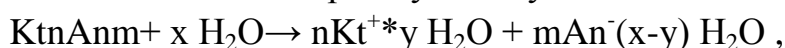


Рис. 15.1. Схема електролітичної дисоціації

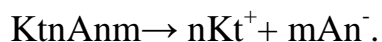
Гідратовані йони H⁺ записують формулою H₃O⁺ (точніше H₃O⁺ *n H₂O) і називаються йони гідроксонію:



Загальна схема дисоціації електроліту складу K_tnA_nm:



або без урахування процесу гідратації:



Останнє рівняння не показує ролі води в процесі дисоціації і тому не розкриває механізм процесу.

Роль розчинника у процесі електролітичної дисоціації проілюструємо прикладом. На відміну від водного розчину HCl, розчин його у бензені C₆H₆ не проводить електричний струм, оскільки полярні молекули HCl не дисоціюють у неполярному розчиннику. Отже, дисоціація відбувається лише у полярних розчинниках (вода H₂O, рідкий амоніак NH₃, ацетатна кислота CH₃COOH тощо).

Йони за фізичними та хімічними властивостями відрізняються від атомів, з яких вони утворені, що пояснюється різною будовою електронних оболонок відповідних атомів та йонів. Йони перебувають у стійкіших електронних конфігураціях, ніж атоми.

У розчинах йони s- і p-елементів зазвичай безбарвні, йони d-елементів забарвлені. Гідратовані і негідратовані йони одного і того ж елемента різноманітно забарвлені: тверді солі кобальту (II) – білого кольору, їх розчини – рожеві (йони Co²⁺*n H₂O).

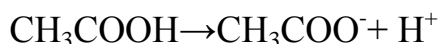
15.3 Ступінь дисоціації. Фактори, що впливають на ступінь дисоціації

Для кількісної характеристики електролітичної дисоціації використовують поняття ступінь дисоціації – відношення кількості молекули, що розпались на йони (n) до вихідної кількості молекул (N):

$$\alpha = \frac{n}{N} * 100\% (15.1)$$

де α (альфа) – безрозмірна величина, виражається у частках від одиниці або у %.

Якщо електроліт дисоціює повністю, то $\alpha = 1$ або 100%. Для неелектролітів $\alpha = 0$ або 0%. Ступінь дисоціації ацетатної кислоти CH₃COOH у 0,01 М водному розчині при 18 °С становить $4,3 * 10^{-2}$ або 4,3%. Це означає, що із 1000 розчинних молекул CH₃COOH лише 43 розпадаються на йони за схемою:



утворюючи при цьому 43 катіони H⁺ та 43 аніони CH₃COO⁻, а решта 957 молекул CH₃COOH перебувають у недисоційованому стані.

Ступінь дисоціації залежить від природи розчиненої речовини, розчинника, температури розчину та його концентрації і наявності у розчині інших електролітів.

Розглянемо докладніше вплив цих факторів.

Природа розчиненої речовини суттєво впливає на ступінь дисоціації.

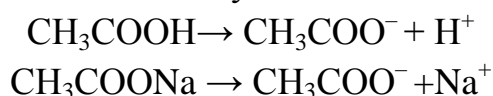
Так, ступінь дисоціації 0,1 М водного розчину HClO (0,055%) набагато менший ніж ступінь дисоціації 0,1 М водного розчину CH_3COOH (4,3%) за тих же умов.

Природа розчинника. У полярних розчинниках (вода, ацетатна кислота) електролітична дисоціація відбувається в різній мірі. Так, у водних розчинах ступінь дисоціації тих же речовин вищий, ніж у оцтовокислих. Інший приклад – у водному розчині ацетатна кислота дисоціює, а у бензені C_6H_6 – перебуває у недисоційованому стані.

Зі зростанням температури ступінь дисоціації, як правило, зростає за рахунок послаблення йонних зв'язків у молекулах електролітів.

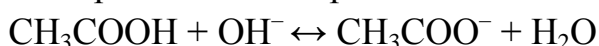
При зменшенні концентрації електроліту, тобто при розведенні розчину, ступінь дисоціації зростає, оскільки зростають відстані між йонами у розчині і зменшується ймовірність об'єднання їх в молекули.

Наявність у розчині інших електролітів. Згідно з принципом Ле-Шательє при зростанні концентрації однойменних йонів у розчині електроліту ступінь дисоціації зменшується. Так, при додаванні до водного розчину ацетатної кислоти CH_3COOH ацетату натрію CH_3COONa , рівновага зміщується у бік недисоційованих молекул кислоти:



Аналогічний ефект буде при підкисленні розчину, що веде до зростання концентрації катіонів H^+ .

Якщо же до вихідного розчину додають лугу (NaOH), то ступінь дисоціації зростає, оскільки з реакційного середовища виводяться йони H^+ :

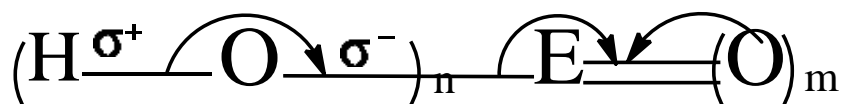


За величиною ступеня дисоціації електроліти поділяють на сильні, слабкі та середньої сили. Електроліти, ступінь дисоціації яких у відносно концентрованих розчинах становить понад 30% називають сильними. Вони практично повністю дисоціюють на йони у розчинах будь якої концентрації. До них відносять більшість солей, мінеральних кислот, лугів. Електроліти, ступінь дисоціації яких у відносно розведених розчинах становить менше 3% називають слабкими. До них відносять більшість органічних і деякі мінеральні (HClO , H_2S , H_2CO_3) кислоти, неорганічні основи ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, NH_4OH). Вода теж є слабким електролітом.

Електроліти, ступінь дисоціації яких більш ніж 3% та менший ніж 30% – середньої сили. Вони практично повністю дисоціюють на йони у розчинах будь – якої концентрації. Це деякі неорганічні кислоти (H_2SO_3 , H_3PO_4 , HNO_2) та основи ($\text{Mg}(\text{OH})_2$).

Визначити силу мінеральної оксигеновмісної кислоти можна за

формулою $E(OH)_nO_m$, де E – центральний атом. Якщо $m < 2$, кислота слабка, $m \geq 2$ – сильна (табл. 15.1). Це пояснюється тим, що атоми оксигену відтягують на себе спільні електронні пари і електронна густина від OH – груп зміщується до атома кислото утворюючого елемента, зв'язок H – O в OH – групі стає полярнішим :



Чим поляризованіший зв'язок, тим він слабший і тому кислота сильніша.

Таблиця 15.1

Формула	$E(OH)_nO_m$	m	Сила кислоти
HNO_2	$N(OH)O$	1	слабка
HNO_3	$N(OH)O_2$	2	слабка
H_2SO_3	$S(OH)_2O$	1	слабка
H_2SO_4	$S(OH)_2O_2$	2	сильна
$HClO$	$Cl(OH)$	0	дуже слабка
$HClO_4$	$Cl(OH)O_3$	3	дуже сильна

15.4 Властивості основ, кислот та солей у світлі теорії електролітичної дисоціації

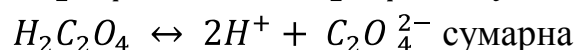
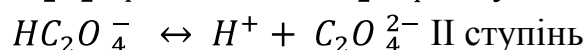
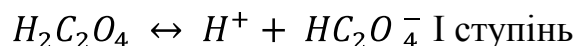
Речовини, які належать до одного класу, мають властивості, притаманні цьому класу. Так, усі кислоти кислі на смак, однаково змінюють забарвлення індикаторів, реагують з лугами та основами оксидами тощо. Загальні властивості основ протилежні властивостям кислот – вони реагують з кислотами та кислотними оксидами. Розчинні у воді основи – луки – милкі на дотик, однаково змінюють забарвлення індикаторів, роз'їдають біологічні матеріали.

Виявлення класом сполук однакових властивостей пояснює теорія електролітичної дисоціації. Дисоціація кислот завжди супроводжується утворенням йонів H^+ (точніше H_3O^+), який зумовлює описані вище загальні властивості кислот:

$HA_n \leftrightarrow H^+ An^-$ або $HA_n + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + An^-$, де An^- – аніонкислотного залишку.

Інших катіонів, крім $H^+(H_3O^+)$ при дисоціації кислот не утворюється, тому, з точки зору теорії електролітичної дисоціації у водних розчинах утворюють лише катіони $H^+(H_3O^+)$, кількість катіонів H^+ , що утворюються при дисоціації однієї молекули кислоти, визначає її основність. Розрізняють одноосновні ($HNaI, HNO_3$), двоосновні ($H_2CO_3, H_2SO_4, H_2C_2O_4$), триосновні (H_3PO_4), і полі основні (багато основні) кислоти ($H_4P_2O_7, H_5IO_6$).

Кислоти, основність яких більша від одиниці, дисоціюють ступінчато, кількість ступенів дисоціації дорівнює основності кислоти. Наприклад, оксалатна кислота $H_2C_2O_4$ дисоціює за двома ступнями:



Дисоціація за першим ступенем проходить максимально, а за кожним наступним зменшується (див. ступінь дисоціації, розділ 15.3).

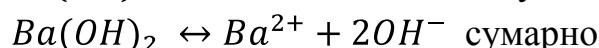
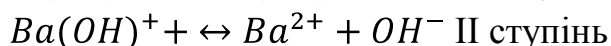
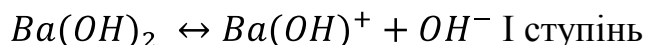
Дисоціація основ супроводжується утворенням аніонів лише одного типу – гідроксид – йонів OH^- , які обумовлюють раніше окреслені загальні властивості даного класу:



де Kt^+ – катіон металу або амоніаку NH_4^+ .

Тому основи – електроліти, при дисоціації яких у водних розчинах аніонами є лише гідроксид – йони OH^- .

Кількість гідроксид – йонів OH^- , що утворюються при дисоціації однієї молекули основи, визначає її кислотність. Розрізняють однокислотні ($NaOH, NH_4OH$), двокислотні ($Ca(OH)_2, Fe(OH)_2$), трикислотні ($Al(OH)_3, Fe(OH)_3$) і полі кислотні (багатокислотні) ($Pb(OH)_4$) основи. Основи, кислотність яких більша від одиниці, дисоціюють ступінчато, кількість ступенів дисоціації дорівнює кислотності основи. Наприклад, барій гідроксид $Ba(OH)_2$ дисоціює за двома ступнями:



Як і у випадку кислот, дисоціація основ за першим ступенем проходить максимально, а за кожним наступним зменшується (див. ступінь дисоціації, розділ 15.3).

Основи та окигеновмісні кислоти можна розглядати як гідроксиди-сполуки загальної формули $R - OH$, де R – деяка частинка, наприклад $Na - OH$ – натрій гідроксид, H_2SO_4 або $SO_2(OH)_2$ – сульфатна кислота або сульфур (IV) дигідроксидоксид.

Залежно від принади частинка R , гідроксиди можуть дисоціювати за

типами кислоти або основи:



Напрямок дисоціації визначається положенням елемента, що входить до складу R у Періодичній системі Д.І. Менделєєва. Посилення дисоціації за типом кислоти і послаблення за типом основи в періодах відбувається зліва направо (табл.15.2), а в групах знизу вгору (табл. 15.3).

Таблиця 15.2

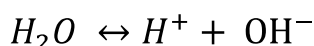
Група	I	II	III	IV	V	VI	VII
Гідроксид	$NaOH$	$Mg(OH)_2$	$Al(OH)_3$	H_2SiO_3	H_3PO_4	H_2SO_4	$HClO_4$
Властивості	сильна основа	слабка основа	амфоліт	слабка кислота	кислота середньої сили	сильна кислота	дуже сильна кислота

Таблиця 15.3

Період	2	3	4	5	6
Гідроксид	HN_3	H_3PO_4	H_3AsO_4	$Sb(OH)_3$	$Bi(OH)_3$
Властивості	сильна кислота	кислота середньої сили	слабка кислота	амфоліт	слабка основа

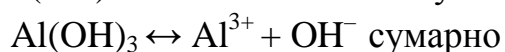
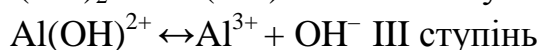
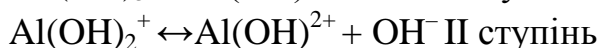
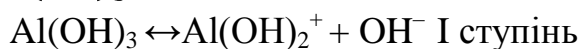
Речовини, які залежно від умов здатні дисоціювати за типом кислоти (з утворенням катіонів H^+) або основи (з утворенням аніонів OH^-) називаються амфолітами.

Найпростіший амфоліт – вода:

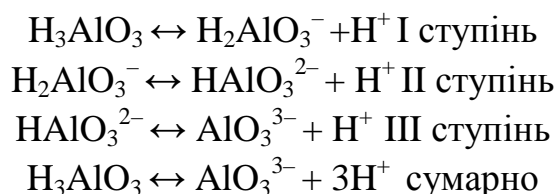


Розглянемо дисоціацію типового амфоліту алюміній гідроксиду $Al(OH)_3$.

За типом основи $Al(OH)_3$:

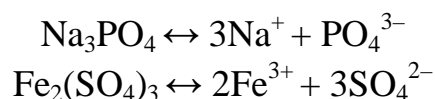


За типом кислоти H_3AlO_3 :

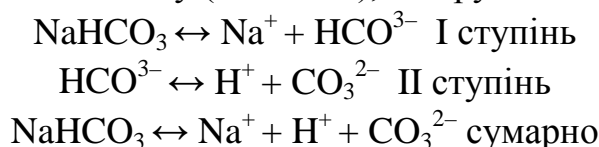


Дисоціація солей. Залежно від продуктів дисоціації, розрізняють середні (нормальні), кислі, основні, змішані, подвійні та комплексні солі.

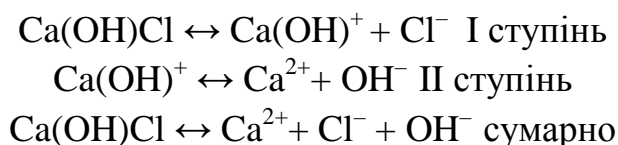
Середні солі дисоціюють з утворенням катіонів металу або NH_4^+ та аніонів кислотного залишку:



Кислі солі дисоціюють з утворенням катіонів металу або NH_4^+ , H^+ та аніонів кислотного залишку. Дисоціація відбувається ступінчато, на першій стадії відщепляється катіон металу (або NH_4^+), на другий – катіон H^+ :



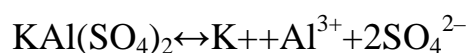
Основні солі дисоціюють з утворенням катіонів металу та аніонів кислотного залишку і гідроксид-іонів. Дисоціація відбувається ступінчато, на першій стадії відщеплюється аніон кислотного залишку, на другий – аніон OH^- :



Змішані солі дисоціюють з утворенням катіонів металу та різних аніонів кислотних залишків. Відщеплення аніонів відбувається одночасно:



Подвійні солі дисоціюють з утворенням катіонів різних металів (або металу та NH_4^+) та аніона кислотного залишку. Відщеплення аніонів відбувається одночасно:

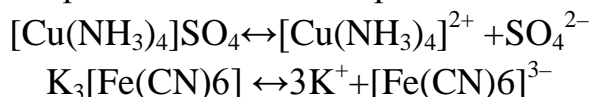


Комплексні солі – електроліти, дисоціація яких супроводжується утворенням комплексних йонів. У розчинах комплексних солей можуть відбуватися різноманітні складні перетворення, які визначаються природою як самої комплексної солі, так і розчинника. Це, по-перше, дисоціація на комплексні та зовнішні йони, потім – дисоціація комплексного йона або нейтрального комплексу, яка супроводжується заміщенням ліганда у внутрішній сфері на молекули розчинника.

Комплексні солі можливо умовно поділити на дві групи: електроліти та неелектроліти. До неелектролітів відносять перед усім внутрішньо

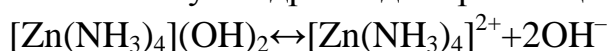
комплексні солі (або хелати), потім – карбоніли металів і π -комплекси. Розчинні комплексні солі, які не мають зовнішньої сфери, поводять себе у розчинах як слабкі електроліти.

Комплексні солі, які мають йонну зовнішню сферу, у розчині підлягають дисоціації на комплексний йон і йони зовнішньої сфери. Вони поводять себе у розведених розчинах як сильні електроліти: дисоціація проходить моментально і практично цілком. Приклади такого виду:

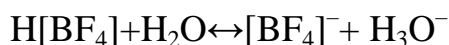


Якщо у зовнішній сфері комплексної солі знаходяться гідроксид-йони, ця сполука – сильна основа (дисоціація йде повністю, $\text{pH} \gg 7$).

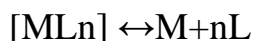
Приклад сполуки такого типу – гідроксид тетраамінцинка (II):



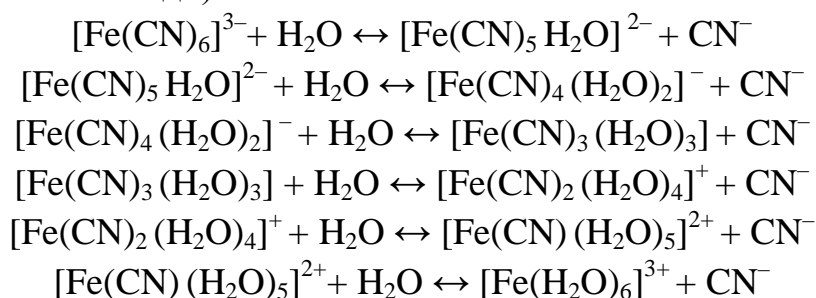
Комплексні солі зі зовнішньосферними катіонами водню (типа гексафторсилікату водню) у водному розчині цілком піддаються протеолізу. Вони є сильними кислотами:



Однак на відщеплення зовнішньосферних йонів процес електролітичної дисоціації не закінчується. Комплексні йони, у свою чергу, підлягають зворотній електролітичній дисоціації, вже як слабкі електроліти, за схемою:



Така дисоціація відбувається по ступеням: ліганди відділяються зі внутрішньої сфери поступово (відбувається реакція заміщення ліганда на молекули розчинника – води).



При ступінчатій дисоціації комплексного йона на одній з ступеней утворюється нейтральна молекула, а кінцевим результатом дисоціації є утворення йону $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Таким чином, дисоціація комплексного йону – це заміщення ліганда на молекулу розчинника (води).

15.5 Теорія розчинів сильних електролітів Дебая і Хюккеля

У водних розчинах сильні електроліти практично повністю дисоційовані. І на відміну від розчинів слабких електролітів їх розчини місять значно більше число йонів. В не дуже розбавлених розчинах відстань між йонами мала. Це приводить до сильної міжйонної взаємодії. Внаслідок

біля кожного йона знаходяться переважно йони протилежного знаку: утворюються йони пари Kt^+An^- , триплети $Kt^+An^-Kt^+$ або $An^-Kt^+An^-$ і «йонні атмосфери». Як наслідок, виникає ефект зменшення числа йонів, що приймають участь у хімічних процесах.

При руханні йонів під дією електричного поля йон даного знака рухається до протилежно зарядженого електрода, а оточуюча його атмосфера гальмує рух і зменшує рухливість йона. Чим більша концентрація розчину, тим більше проявляється гальмівна дія «йонної атмосфери». Крім того, рух йонів гальмується також сольватними оболонками. При розведенні розчину вплив «йонної атмосфери» зменшується, а при безкінечному розведенні зникає, адже йони практично не взаємодіють між собою.

Таким чином, можна вважати, що в усіх процесах у розчинах електролітів приймають участь лише «активні йони», тобто йони, які не приймають участь в даний момент в між йонних взаємодіях. У зв'язку з цим для оцінки концентраційних ефектів у розчинах сильних електролітів вводиться величина, яка називається активністю α :

Під активністю електроліта X розуміють ефективну концентрацію, у відповідності до якої він приймає участь у різних процесах.

Активність зв'язана з істиною концентрацією розчиненої речовини співвідношенням:

$$\alpha(x) = f(x) \cdot c(x), (15.2)$$

де $\alpha(x)$ – активність електроліта, моль/л; $c(x)$ – його концентрація, моль/л; $f(x)$ – коефіцієнт активності (величина безрозмірна).

Коефіцієнт активності $f(x)$ виражає відхилення розчину з концентрацією $c(x)$ від поведінки розчину при безкінечному розведенні, тобто за відсутності між йонних взаємодій.

Йонна сила розчину. В розведених розчинах природа йонів незначно впливає на значення коефіцієнтів активності, оскільки між йонні взаємодії визначаються лише зарядами йонів та їх концентрацією. При цьому кількісною характеристикою між йонних електростатичних взаємодій є йонна сила розчину I :

Йонною силою розчину називають величину, що вимірюється напівсумою добутку концентрацій усіх йонів, що знаходяться у розчині, на квадрат її заряду:

$$I = 1/2 \sum (c_i z_i^2), (15.3)$$

де I – йонна сила розчину; c_i – молярні концентрації йонів; z – заряди йонів.

П. Дебай і Е. Хюккель в 1923 р. показали, що для розбавлених розчинів з йонною силою $I \leq 0,01$ коефіцієнти активності можна розрахувати за

формулою:

$$\lg f_i = -0,5z_i^2\sqrt{I} \quad (15.4)$$

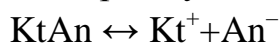
де f_i - коефіцієнт активності йона, z_i – заряд.

Якщо користуватись значеннями активностей замість концентрацій, то закон діючих мас можна застосовувати до сильних електролітів і концентрованих розчинів слабких електролітів. Для таких розчинів константу рівноваги слід виражати через активності.

15.6 Константа дисоціації

Поділ електролітів на сильні та слабкі в залежності від ступеня дисоціації є умовним, оскільки величина α залежить від багатьох факторів (природа розчинної речовини, природа розчинника, зростання температури, зменшення концентрації, наявність у розчині інших електролітів) і може змінюватися у широких межах. Тому з цією метою використовують константу іонізації (дисоціації).

Запишемо схему дисоціації електроліту загальної формули Kt An:

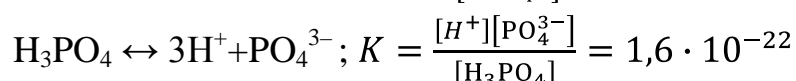
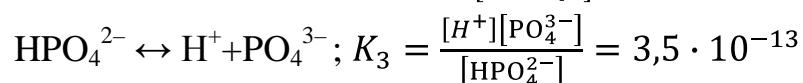
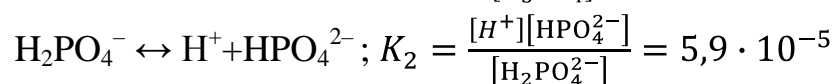
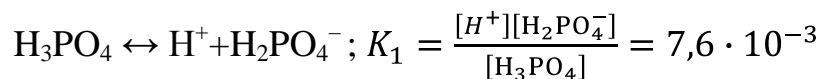


Константа рівноваги цього процесу, згідно із законом дії мас, описується рівнянням:

$$K = \frac{[\text{Kt}^+][\text{An}^-]}{[\text{KtAn}]} \quad (15.5)$$

Константа іонізації (дисоціації) K – константа рівноваги процесу дисоціації електроліту. Константа дисоціації слабких електролітів залежить від температури, природи електроліту, розчинника і не залежить від концентрації. Чим більше значення K , тим сильніше дисоціює електроліт, і тим сильнішою є відповідна кислота або основа.

Якщо електроліт дисоціює ступінчато, то K : визначають для кожного ступеня, а загальне значення K дорівнює добутку ступінчатих K_i :



Як бачимо, H_3PO_4 максимально дисоціює за першим ступенем і в цьому випадку є сильною кислотою. На кожній наступній стадії дисоціація відбувається у меншій мірі, тому і у розчинах о-фосфатної кислоти містяться молекули H_3PO_4 , катіони H^+ та аніони H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} . Кількість кожного наступного компонента поступово зменшується. Для зручності

запису, використовують не абсолютні значення K , а їх десяткові логарифми зі знаком «-»:

$$-\lg K = pK$$

pK – показник сили електроліту. Якщо ввести індекси a – кислота (англ. acid - кислота), а b – основа (англ. basis - основа), то pK_a – показник кислотності, pK_b – показник основності (табл. 15.4).

таблиця 15.4

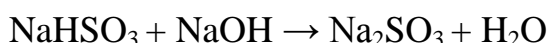
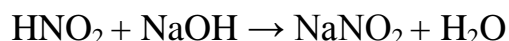
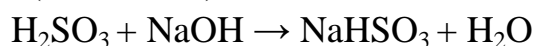
Значення K_x та pK_x деяких слабких кислот та основ

Електроліт	Формула	K_x	pK_x
Кислоти			
Карбонатна	H_2CO_3	$K_{a1}=4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_{a2}=4,7 \cdot 10^{-11}$	$pK_{a1}=6,35$ $pK_{a2}=10,33$
Нітритна	HNO_2	$K_{a1}=4,0 \cdot 10^{-4}$	$pK_{a1}=3,40$
Сульфітна	H_2SO_3	$K_{a1}=1,6 \cdot 10^{-2}$ $K_{a2}=1,6 \cdot 10^{-8}$	$pK_{a1}=1,80$ $pK_{a2}=7,21$
Сульфідна	H_2S	$K_{a1}=1,0 \cdot 10^{-7}$ $K_{a2}=2,5 \cdot 10^{-13}$	$pK_{a1}=6,99$ $pK_{a2}=12,60$
Мурашина	$HCOOH$	$K_{a1}=1,8 \cdot 10^{-4}$	$pK_{a1}=3,79$
Оцтова	CH_3COOH	$K_{a1}=1,8 \cdot 10^{-5}$	$pK_{a1}=4,75$
Основи			
Амоніак (водний розчин)	$NH_3 \cdot H_2O$	$K_{b1}=1,8 \cdot 10^{-5}$	$pK_{b1}=4,75$
Алюміній гідроксид	$Al(OH)_3$	$K_{b3}=1,4 \cdot 10^{-9}$	$pK_{b3}=8,86$
Ферум (II) гідроксид	$Fe(OH)_2$	$K_{b2}=1,3 \cdot 10^{-4}$	$pK_{b2}=3,89$
Ферум (III) гідроксид	$Fe(OH)_3$	$K_{b2}=1,8 \cdot 10^{-11}$ $K_{b3}=1,4 \cdot 10^{-11}$	$pK_{b2}=10,74$ $pK_{b3}=11,87$

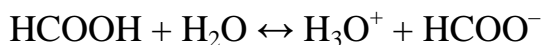
Порівнюючи значення pK_a , наприклад, для нітритної HNO_2 та сульфітної H_2SO_3 кислот, бачимо, що H_2SO_3 за першим ступенем дисоціації

сильніша, ніж HNO_2 , а за другим – слабкіша. Аналогічно алюміній гідроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$ сильніша основа, ніж ферум (III) гідроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Зауважимо, що при наявності у розчині одночасно кількох кислот або основ різної сили, у реакцію, наприклад, нейтралізації, спочатку буде вступати електроліт з найменшим значенням $\text{p}K_x$, і далі у порядку зростання $\text{p}K_x$. Так, коли у розчині одночасно присутні H_2SO_3 і HNO_2 , при додаванні NaOH , спочатку реагує H_2SO_3 за першим ступенем, потім HNO_2 , і нарешті, H_2SO_3 за другим ступенем (табл. 15.4.):



Легко показати зв'язок між K та a для слабого електроліту, наприклад мурашиної кислоти HCOOH , яка дисоціює за схемою:



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}$$

Зі схеми дисоціації видні, що $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCOO}^-] = a_{\text{HCOOH}} C_{\text{HCOOH}}$,
 $a_{[\text{HCOOH}]} = C_{\text{HCOOH}} -$

$$a_{\text{HCOOH}} C_{\text{HCOOH}} = (1 - a_{\text{HCOOH}}) C_{\text{HCOOH}}$$

Підставивши одержані значення в рівняння для K_a , одержимо:

$$\frac{a_{\text{HCOOH}} \cdot C_{\text{HCOOH}} \cdot a_{\text{HCOOH}} \cdot C_{\text{HCOOH}}}{(1 - a) C_{\text{HCOOH}}} = \frac{a^2 C_{\text{HCOOH}}}{1 - a}$$

Оскільки у розчинниках слабких електролітів значення a дуже мале, то $1 - a \gg 1$, тому $K_a = a^2 C_{\text{HCOOH}}$ і $a = \sqrt{K_a / C_{\text{HCOOH}}}$. Наведена формула – математичний вираз закону Оствальда, і показує, що зі зростанням концентрації C електроліту, ступінь дисоціації a зменшується. Використовуючи дану формулу можна обчислити $[\text{H}^+]$ і $[\text{OH}^-]$ в розчинах слабких одноосновних кислот та однокислотних основ відповідно. Для прикладу, виведемо формулу для розрахунку $[\text{H}^+]$ у розчину мурашиної кислоти HCOOH .

Враховуючи, що $[\text{H}^+] = [\text{HCOO}^-]$, і оскільки HCOOH – слабка кислота, то вона у розчині дисоціює незначною мірою, а тому часткою дисоційованих молекул HCOOH можна знехтувати і $[\text{HCOOH}] = C_{\text{HCOOH}}$.

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_a}, [\text{H}^+]^2 = K_a C_a \text{ або } [\text{H}^+] = \sqrt{K_a / C_a}. \text{ Аналогічно можна}$$

довести, що для слабкої основи $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_a / C_b}$.

Тема 16. Рівновага в розчинах малорозчинних електролітів

16.1 Рівновага між розчином і осадом малорозчинних електролітів. Добуток розчинності (ДР)

В неорганічній хімії велике значення мають гетерогенні системи «осад-насичений розчин».

Слід пам'ятати про те, що абсолютно нерозчинних речовин не існує, тому якщо в розчині утворюється осад, то рідина над розчином уявляє собою насичений розчин даного малорозчинного електроліту. Розин, що перебуває у динамічній рівновазі з відповідною твердою фазою, називається насиченим. Надалі називатимемо насиченим розчином систему «осад насичений розчин».

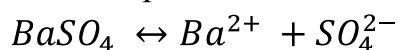
Процес утворення насиченого розчину на прикладі $BaSO_4$ можна представити таким чином. Якщо деяку кількість $BaSO_4$ (малорозчинна речовина, що має йонні кристалічні ґрати) помістити в хімічній стакан і налити воду, то відбуватимуться наступні процеси: оскільки $BaSO_4$ малорозчинний у воді, він залишається на дні стакана; потім йони Ba^{2+} і SO_4^{2-} , що знаходяться на поверхні осаду, гідратуються диполями води і в гідратованому вигляді частково переходить у розчин.

Розчинення осаду відбувається зі швидкістю v_1 . Але гідратовані йони SO_4^{2-} і Ba^{2+} , що хаотично рухаються в розчині і стикаються з поверхнею осаду, осідатимуть на ньому, тобто знову відбуватиметься утворення осаду зі швидкістю v_2 . Швидкість розчинення осаду пропорційна концентрації йонів Ba^{2+} і SO_4^{2-} на одиниці поверхні твердої фази, але оскільки розчинність $BaSO_4$ дуже мала, то можна вважати, що число їх на поверхні твердої фази практично не змінюється, тобто $v_1 = k_1(const)$.

Швидкість процесу осадження v_2 визначається числом зіткнень йонів Ba^{2+} і SO_4^{2-} з одиницею поверхні осаду за одиницю часу та пропорційна концентраціям, а точніше, активностям йонів у розчині, отже :

$$v_2 = k_2 a(Ba^{2+})a(SO_4^{2-}),$$

де k_2 – коефіцієнт пропорційності (константа швидкості осадження), є величиною постійною за даної температури. На початку процесу $v_1 > v_2$, але потім настає момент, коли швидкість процесів стануть однаковими $v_1 = v_2$, тобто за одиницю часу стільки йонів SO_4^{2-} і Ba^{2+} перейде в розчин з поверхні осаду, скільки їх знову осяде на його поверхні. Настає момент динамічної рівноваги, яку можна представити рівнянням:



Але оскільки $v_1 = v_2$, то:

$$k_1 = k_2 a(Ba^{2+})a(SO_4^{2-})$$

Перетворимо цю рівність:

$$\frac{k_1}{k_2} = a(\text{Ba}^{2+})a(\text{SO}_4^{2-})$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \text{const} = k_s^0(\text{BaSO}_4)$$

$$k_s^0(\text{BaSO}_4) = a(\text{Ba}^{2+})a(\text{SO}_4^{2-})$$

(згідно з вимогами ІЮПАК, добуток розчинності позначається k_s^0).

Таким чином, k_s^0 – добуток розчинності йонів у насиченому розчині малорозчинного сильного електроліту. Цей добуток є величиною постійного за даної температури. k_s^0 – термодинамічна величина, але оскільки $a = cf$, підставивши їх значення, одержимо:

$$k_s^0(\text{BaSO}_4) = [\text{SO}_4^{2-}][\text{Ba}^{2+}]f(\text{Ba}^{2+})f(\text{SO}_4^{2-}),$$

де: $[\text{SO}_4^{2-}]$ і $[\text{Ba}^{2+}]$ – рівноважні концентрації йонів у насиченому розчині;

f – коефіцієнт активності йонів.

У насичених розчинах малорозчинних електролітів концентрації йонів дуже малі і сили міжйонної взаємодії практично відсутні. Тому без помітної погрішності можна вважати, що $f(\text{Ba}^{2+})$ і $f(\text{SO}_4^{2-})$, – практично рівні одиниці.

Тоді:

$$k_s^0(\text{BaSO}_4) = [\text{SO}_4^{2-}][\text{Ba}^{2+}];$$

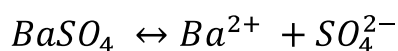
$$pk_s = -\lg k_s^0, (15.6)$$

де pk_s – показник добутку розчинності.

Правило добутку розчинності в 1889 році сформулював В. Нернст, застосувавши закон діючих мас до процесу осадження електроліту з його насиченого розчину. Це правило свідчить, що добуток активностей (концентрацій) йонів малорозчинної солі в її насиченому розчині є величина постійна за постійної температури.

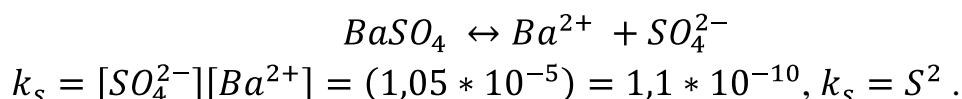
Надалі використовуватимемо не термодинамічні значення k_s^0 , а концентраційне k_s (значення k_s наведені в довідковій літературі). Концентрація речовини в насиченому розчині характеризує її розчинність S , яка є величиною постійною в даному розчиннику за даної температури. Це дозволяє обчислити k_s за відомою розчинністю речовини.

Наприклад, вважаючи, що розчинністю $S(\text{BaSO}_4) = 1,05 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, легко обчислити $k_s(\text{BaSO}_4)$. Молекули BaSO_4 , які перейшли в розчин за рахунок розчинності, як сильний електроліт, повністю дисоціюють на йони:



Отже, з кожної молекули BaSO_4 утворюється по одному Ba^{2+} і SO_4^{2-} -

йону. Таким чином: $[SO_4^{2-}] = [Ba^{2+}] = (BaSO_4) = 1,05 * 10^{-5}$ моль/дм³.
Але для системи:



Добуток розчинності (ДР) розраховується з рівноважених концентрацій іонів, що відповідають розчинності даної речовини в насиченому розчині, і дозволяє визначити умови утворення насичених, ненасичених, перенасичених розчинів. Розчин електроліту ВА, в якому $[B^+][A^-] = k_s$, називається насиченим розчином. Розчин, у якому $[B^+][A^-] < k_s$ – ненасиченим. Розчин, в якому $[B^+][A^-] > k_s$ - перенасиченим.

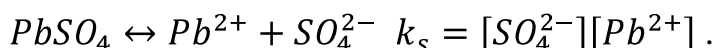
16.2 Умови утворення та розчинення осадів

На підставі величини k_s , що наведені в довідковій літературі, і правила добутку розчинності можна провести наступні розрахунки :

16.2.1 Розчинність речовини

Оскільки, k_s характеризує розчинність речовини, то знаючи його величину, можна визначити концентрацію іонів даного електроліту в його насиченому розчині, тобто його розчинність у моль/дм³.

Наприклад $k_s(PbSO_4)$ за 25°С дорівнює $1,8 * 10^{-8}$. Визначимо його розчинність в моль/дм³ : $S(PbSO_4) = x$ моль/дм³. Оскільки $PbSO_4$ малорозчинний, то



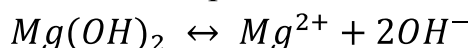
Але з кожної молекули, що перейшла у розчин, утворюється по одному йону Pb^{2+} і SO_4^{2-} , отже, $[SO_4^{2-}] = [Pb^{2+}] = S(PbSO_4) = x$ моль/дм³.

$$k_s = SS = S^2, S = \sqrt{k_s} = \sqrt{1,8 * 10^{-8}} = 1,34 * 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

Отже, для бінарних електролітів типу ВА ($PbSO_4, AgCl, BaCrO_4$ та ін.)

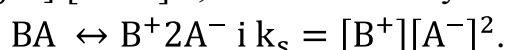
$$S = \sqrt{k_s} \quad (15.7)$$

Якщо електроліт не бінарний, як, наприклад, $Mg(OH)_2$, то в його насиченому розчині встановлюється рівновага:



В цьому випадку з однієї молекули $Mg(OH)_2$, що розпалася на йони, утворюється один йон Mg^{2+} та $2OH^-$. Тоді $[Mg^{2+}] = S(Mg(OH)_2)$, а $[OH^-] = 2S(Mg(OH)_2) = > k_s(Mg(OH)_2) = S(2S)^2 = 4S^2$. Коефіцієнти перед концентраціями іонів у формули k_s входять як показники ступенів цих іонів.

$$k_s(Mg(OH)_2) = [Mg^{2+}] [OH^-]^2, \text{ або загальному вигляді:}$$



Для електроліту типу BA_2 розчинність дорівнює :

$$S = \sqrt[3]{\frac{k_s}{4}}. (15.8)$$

Аналогічно для електроліту складу: $B_mA_n \leftrightarrow mB^{n+} + nA^{m-}$

$$k_s = [B^{n+}]^m [A^{m-}]^n. (15.9)$$

З однієї молекули B_mA_n , що перейшли в розчин, концентрація якого дорівнює S (B_mA_n), утворюється відповідно mB^{n+} і nA^{m-} .

Тоді:

$$[B^{n+}] = mS, [A^{m-}] = nS \Rightarrow k_s = (mS)^m (nS)^n = S^{m+n} m^m n^n.$$

Отже, для електроліту типу B_mA_n розчинність дорівнює:

$$S = \sqrt{m+n} k_s \sqrt{m^m n^n}. (15.10)$$

16.2.2 Умови утворення осаду

За правилом добутку розчинності неможливе існування таких розчинів, у яких добуток активностей (концентрацій) йонів у відповідних ступенях перевищував би табличне значення k_s за даної температури. Якщо йонний добуток малорозчинного електроліту перевищить k_s , то відбувається утворення осаду і концентрація йонів в розчині над ним зменшується до таких значень, які б відповідали правилу добутку розчинності.

Для утворення осадів необхідне перевищення величини добутку концентрації йонів малорозчинного електроліту над величиною k_s . Це дозволяє вирішити питання, чи випадають осад в розчинах з певними концентраціями. Наприклад, розрахуємо, чи відбувається утворення осаду під час змішування однакових об'ємів 0,02М розчинів $BaCl_2, Na_2SO_4$.

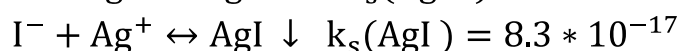
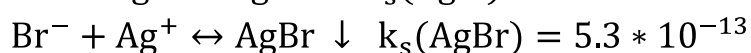
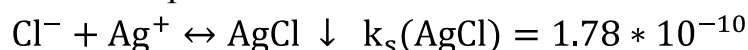
Після змішування концентрація йонів $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 0,01$ моль/дм³ (зменшиться у 2 рази).

$$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] > k_s(BaSO_4^{2-});$$

$$(1,0 * 10^{-4})^2 > 1,1 * 10^{-10} \Rightarrow \text{осад утворюється}.$$

16.2.3 Послідовність осадження

Розглянемо для прикладу суміш галогенідів. Обробимо цю суміш розчином $AgNO_3$, що підкислений нітратною кислотою. При цьому протікають наступні хімічні реакції:



Виходячи з умови утворення осадів, можна відзначити, що в першу чергу перевищується значення добутку концентрацій над $k_s(AgI)$, як величиною найменшою в цьому ряду, тобто в першу чергу випадатиме осад

AgI , потім – $AgBr$ і далі – $AgCl$. Порядок розчинення суміші цих осадів (наприклад, під час обробки його розчином амоніаку) – буде зворотнім.

Таким чином, порівняння розчинності сильних малорозчинних електролітів однотипного складу можливо порівнювати відповіді значення k_s . Якщо електроліти не однотипні, то для визначення необхідно порівняти не величини k_s , а відповідні значення розчинності цих осадів.

Наприклад : визначити послідовність осадження Cl^- і CrO_4^{2-} – при дії на них розчину $AgNO_3$.

$$Cl^- + Ag^+ \leftrightarrow AgCl \downarrow \quad k_s(AgCl) = 1.78 * 10^{-10}$$

$$S(AgCl) = \sqrt{k_s} = \sqrt{1.78 * 10^{-10}} = 1.33 * \frac{10^{-5} \text{ моль}}{\text{дм}^3};$$

$$CrO_4^{2-} + 2Ag^+ \leftrightarrow Ag_2CrO_4 \downarrow \quad k_s(Ag_2CrO_4) = 1.1 * 10^{-2}$$

$$S(Ag_2CrO_4) = \sqrt{\frac{k_s}{4}} = \sqrt{\frac{1.1 * 10^{-2}}{4}} = 6,58 * \frac{10^{-5} \text{ моль}}{\text{дм}^3}.$$

Виходячи з величини розчинності S , у першу чергу осідають Cl^- - йони, а потім CrO_4^{2-} - йони. На цьому основана дія індикаторів в методі Мора.

16.2.4 Умови, що впливають на розчинність

Ці умови можна обґрунтувати, виходячи з величини k_s для малорозчинного електроліту. Наприклад, є насичений розчин $Mg(OH)_2$ тобто існує рівновага:



для якої

$$k_s = [Mg^{2+}] [OH^-]^2.$$

Додано до осаду розчин сильного електроліту $NaOH$, який створює в розчині велику концентрацію OH^- - йонів, оскільки повністю дисоціює за рівнянням:



В результаті цього $[OH^-]$ в насиченому розчині сильно збільшиться, а оскільки $k_s = const$, то $[Mg^{2+}]$ зменшиться в стільки разів, щоб значення $k_s(Mg(OH)_2)$ не змінилося. Йони Mg^{2+} , зв'язуючись надлишком OH^- - йонів, випадають в осад і рівновага зміщується в ліво, тобто розчинність осаду $Mg(OH)_2$ зменшується.

Відповідно до правила добутку розчинності при збільшенні концентрації одного з йонів, що входять до складу осаду, концентрація іншого йона зменшується, і навпаки, якщо концентрація одного зменшуватиметься, то іншого – буде збільшуватись.

Таким чином, для зменшення розчинності речовин необхідно ввести в розчин йони, однойменні з осадом. Дійсно, розчинність $Mg(OH)_2$ дорівнює:

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,8 \cdot 10^{-11}}{4}} = \sqrt[3]{4,5 \cdot 10^{-12}} = 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

$$[Mg^{2+}] = S = 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3;$$

$$[OH^-] = S = 1,65 \cdot 10^{-4} \cdot 2 = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

Додаємо розчинника NaOH, щоб $[OH^-]$ стали 10^{-2} моль/дм³.

$[OH^-] = [NaOH] = 10^{-2}$ моль/дм³, а $[Mg^{2+}]$ - що визначає розчинність $Mg(OH)_2$ буде дорівнювати:

$$S(Mg(OH)_2) = [Mg^{2+}] = \frac{K_s^0}{[OH^-]^2} = \frac{1,8 \cdot 10^{-11}}{10^{-4}} = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3, \text{ тобто}$$

розчинність $Mg(OH)_2$ зменшиться у $\frac{1,65 \cdot 10^{-4}}{1,8 \cdot 10^{-7}} = 9 \cdot 10^2 = 900$ разів.

На розчинність електроліту впливають не тільки однойменні, але і йони інших електролітів, введених в розчин. Це обумовлено тим, що у присутності сторонніх іонів збільшується йонна сила розчину μ , яка впливає на значення коефіцієнтів активності, а отже, і на активність іонів.

Наприклад, $S(AgCl) = 1,33 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. Визначимо, як зміниться розчинність $AgCl$ у присутності 0,1 М KNO_3 .

$$[K^+] = [NO_3^-] = 10^{-1} \text{ моль/дм}^3.$$

$$\mu = 1/2(0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1.$$

Для $\mu = 0,1$ відповідно $f(Ag^+) = f(Cl^-) = 0,78$ довідкові дані.

$$S = \sqrt{\frac{K_s}{f(Ag^+) \cdot f(Cl^-)}} = \sqrt{\frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{(0,78)^2}} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$$

$S(AgCl)$ збільшиться в $\frac{1,70 \cdot 10^{-5}}{1,33 \cdot 10^{-5}} = 1,35$ разів.

На розчинність осадів впливають електроліти, які реагують з йонами, що входять до складу осаду.

Наприклад, додамо до насиченого розчину $Mg(OH)_2$ розчин HCl.

В розчині $[OH^-]$ зменшується, а оскільки $K_s(Mg(OH)_2) = \text{const}$, то $[Mg^{2+}]$ збільшиться за рахунок розчинення додаткової кількості осаду.

Таким чином, щоб викликати розчинення осаду, необхідно зменшити концентрацію одного з йонів у насиченому розчині даного електроліту за рахунок зв'язування цих йонів у менш розчинну чи газувату сполуку, або в слабкий електроліт.

Концентрація $[OH^-]$ в насиченому розчині $Mg(OH)_2$, як показано вище дорівнює $3,3 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Після додавання HCl в концентрації 10^{-2} моль/дм³.

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ моль/дм}^3.$$

Розчинність речовини за постійних температури і тиску визначається

також властивостями і природою розчинника. Електростатична теорія розчинів пов'язує розчинність речовини з діелектричною проникністю розчинника. Так, розчинність неполярних речовин з діелектричною проникністю розчинника. Так, розчинність неполярних речовин, як правило, збільшується із зменшенням діелектричної проникності розчинника.

Введення неводного розчинника у водний розчин може викликати зниження розчинності неорганічних речовин. Наприклад, так осаджують CaSO_4 у присутності етанолу.

Температура також впливає на розчинність. Процес розчинення більшості малорозчинних сполук у воді, як правило, ендотермічний, тому з підвищенням температури розчинність осадів, як правило, збільшується. Проте відомі сполуки, розчинність яких із збільшенням температури зменшується, наприклад $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$.

Таким чином, розчинність осадів залежить від природи розчинника, рН-середовища розчину, присутності однойменних йонів, йонів інших електролітів і температури.

Тема 17. Теорії кислот і основ. Дисоціація води, рН

17.1 Теорія кислот і основ (Арреніуса, Бренстеда-Лоурі, Льюїса).

17.1.1 Кислоти та основи

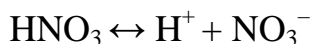
Поняття «кислота» і «основа» були сформульовані в XVII віці. Однак зміст цих термінів неодноразово переглядалися. Існує декілька теорій основ і кислот. У даному випадку будуть розглянуті три теорії, які частіше за все використовуються для пояснення хімічних процесів.

Електролітична теорія.

На підставі теорії електролітичної дисоціації (1887), яка була запропонована шведським фізико-хіміком Сванте Арреніусом (1859-1927 р.р.), можливо дати наступні визначення кислотам і основам:

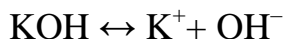
Кислоти – електроліти, які при дисоціації у водних розчинах, у якості катіонів утворюють тільки катіони водню (гідроксонія - H_3O^+) та аніони кислотного залишку.

Наприклад,



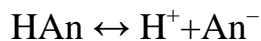
Основи – електроліти, які при дисоціації у водних розчинах у якості аніонів утворюють тільки аніони гідроксилу (OH^-) та катіони.

Наприклад,



Протолітична теорія

Датський фізико-хімік Йоганес Бренстед (1879-1947 р.р.) та англійський хімік Томас Лоурі (1874-1936 р.р.) практично одночасно (1928-1929 р.р.) запропонували протолітичну теорію кислот і основ, згідно якої кислота – донор катіонів водню:



Кислоти можуть бути:

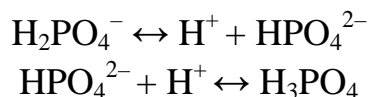
- молекулярними $\text{HCl} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
- катіонними $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$
- аніонними $\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$

Основа – акцептор катіонів водню. Основи поділяють на:

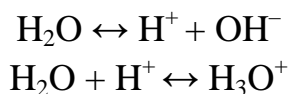
- молекулярні $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NH}_4^+$
- аніонні $\text{OH}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$
- катіонні $\text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$

Амфотерні речовини (амфоліти) – це речовини, які проявляють властивості як донорів, так і акцепторів протонів. Вони можуть бути

зарядженими, наприклад:



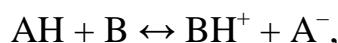
та нейтральними:



Кислоти та основи існують тільки як супряжені пари:



Кислотно-основний процес супряжених кислот і основ може бути засвідчений загальною схемою:



де AH, BH⁺ - кислоти B, A⁻ - основи.

Протон не існує у розчині у вільному вигляді, у воді він утворює катіон гідроксонію H₃O⁺.

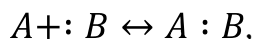
Поняття кислоти в протолітичній та електролітичній теоріях співпадають, однак поняття «основа» охоплює коло сполук: основами можуть бути речовини, які не мають аніонів OH⁻, наприклад, NH₃, (C₂H₅)₂O.

Електронна теорія

У 1926 році американський фізико-хімік Гілберт Льюїс (1875-1946 р.р.) запропонував електронну теорію кислот і основ.

За його теорії до кислот слід віднести речовини, які є акцепторами електронної пари, а основи – це донори електронної пари.

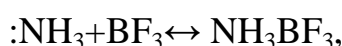
Розпізнавальною ознакою цієї теорії є те, що кислота та основа взаємодіють один з одним із утворенням зв'язку за донорно-акцепторним механізмом:



де A – кислота, :B – основа, A:B – кислотно-основний комплекс (продукт кислотно-основної взаємодії).

У результаті набуття атомом, який є відповідним за кислотні властивості, електронної пари часто виникає завершена електронна конфігурація. У відмінності від електролітичної та протолітичної теорій, до кислот відносять сполуки, які не містять водню (апротонні кислоти).

Наприклад:



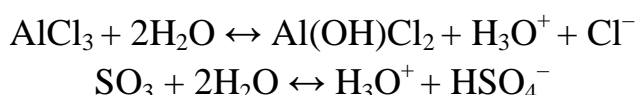
BF₃ є кислотою.

Деякі зразки реакцій кислотно-основної взаємодії

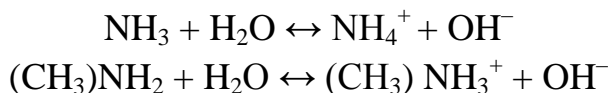
Кислота	Основа	Кислотно-основний комплекс
H^+	OH^-	H_2O
CO_2	H_2O	H_2CO_3
$AlCl_3$	Cl^-	$[AlCl_4]^-$
$Zn(OH)_2$	$2OH^-$	$[Zn(OH)_4]^{2-}$
BF_3	NH_3	$BF_3 \cdot NH_3$
BF_3	$(C_2H_5)_2O$	$(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$
$SbCl_5$	$(C_2H_5)_2O$	$SbCl_5 \cdot (C_2H_5)_2O$
Ag^+	$2CN^-$	$[Ag(CN)_2]^+$

Поняття основи в теоріях Бренстеда (протолітична теорія) та Льюїса співпадають, однак поняття кислоти в електролітичній теорії обіймає, крім протона, більш широке коло частинок здатних адаптувати електронну пару.

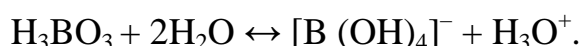
Розчинення кислот Льюїса в іонізуючих розчинниках (наприклад у H_2O) приводить до зростання концентрації йонів водню (катіонів гідроксонію):



Розчинення основ Льюїса у воді приводить до збільшення концентрації аніонів OH^- :



Кислотні властивості орто-борної кислоти кислоти H_3BO_3 обумовлені не електролітичною дисоціацією цієї сполуки, а утворенням катіонів гідроксонію (H_3O^+) за реакцією:



17.2 Кислоти. Класифікація кислот

Класифікація кислот може бути проведена за різними ознаками.

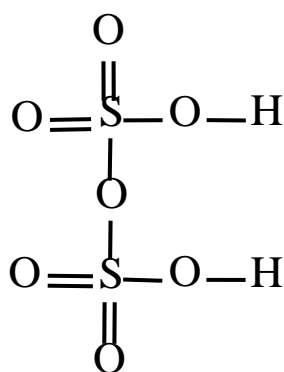
Кислоти неорганічні (HNO_3, H_2SO_4 та інші) та органічні ($CH_3COOH, C_2O_4H_2$ ті інші).

Далі у цьому розділі будуть розглянуті неорганічні кислоти.

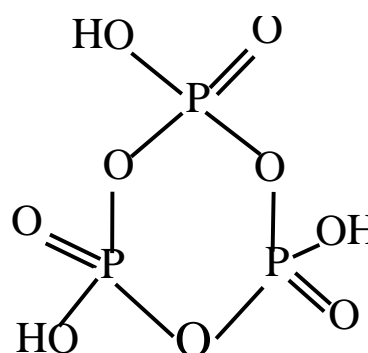
За вмістом кисню в кислому залишку:

а) безкислородні - H_nX , де X - галоген, халькоген або неорганічний радикал типу CN, NCS та інші. Наприклад, HCl, H_2S, HCN .

б) кисневміщуючі (оксокислоти) із загальною формулою $H_n\text{Э}O_m$, де Э - киснеутворюючий елемент. Деякі оксокислоти можуть вміщувати декілька атомів киснеутворюючих елементів, наприклад $H_2P_2O_7, H_2S_2O_7$. При цьому однотипні фрагменти пов'язані через атоми кисню: $\text{Э} - O - \text{Э}$. У таких кислотах однакові фрагменти можуть утворювати як відкриті ланцюги, наприклад, $H_2S_2O_7$, так і циклічні структури, наприклад, $(HPO_3)_n$:



Піросульфатна кислота



Метафосфатна кислота

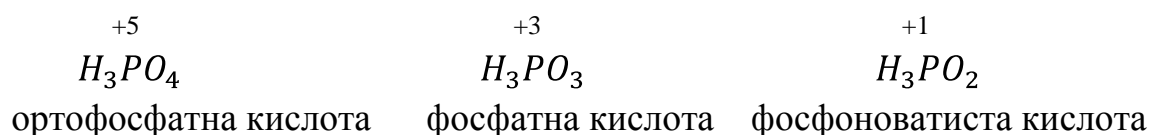
Оксокислоти характерні для багатьох хімічних елементів, особливо для елементів у високих ступенях (+3 та вище).

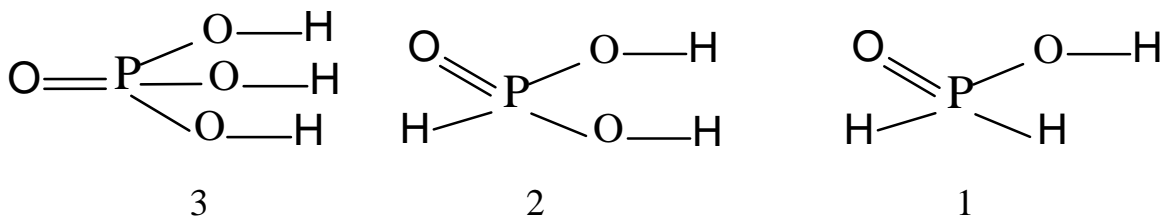
За основністю. Основність кислот – кількість йонів водню, які здатні відщеплюватися від молекули кислоти при її дисоціації або обмінюватися на катіони металу при взаємодії кислот із основами або металом.

За основністю кислоти поділяються на одноосновні (HNO_3, HCl), двоосновні (H_2SO_4), три – (H_3PO_4) і так далі.

Переважно у оксокислотах атоми водню пов'язані з атомами кисню, а не з центральним атомом аніону. Саме ці атоми водню і відщеплюються при дисоціації кислоти у водному розчині з утворенням катіонів гідроксонію (H_3O^+) і приймають участь у реакції кислотно-основної взаємодії, тобто визначають основність кислоти. Для неорганічних кислот, як завжди загальна кількість атомів водню в молекулі відповідає основності кислоти, але це не завжди так.

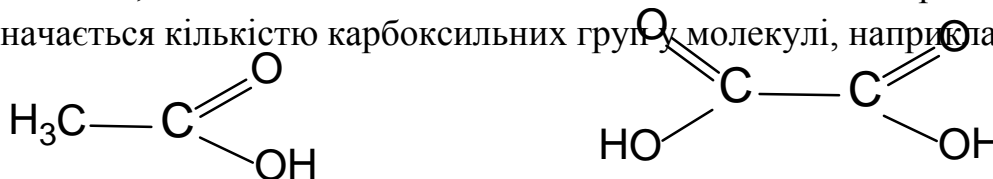
У деяких кислотах є атоми водню, які пов'язані з атомами кислотоутворюючого елементу, такі атоми водню не обмінюються на йони металу, тобто не визначають основність кислоти.





Основність кислоти

Для органічних кислот загальна кількість атомів водню у молекулі, у більшості випадків, не відповідає основності кислоти. Основність органічних кислот визначається кількістю карбоксильних груп у молекулі, наприклад,



оцтова одноосновна кислота

щавелева двоосновна кислота

Багатоосновні кислоти дисоціюють по ступеням і можуть утворювати декілька рядів солей, наприклад сульфатна кислота - кислота двоосновна, дисоціює за двома ступенями:



утворює два ряди солей:

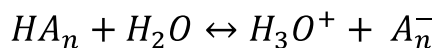
сульфати (SO_4^{2-}), наприклад Na_2SO_4 - сульфат натрію.

гідросульфати (HSO_4^-), наприклад, $NaHSO_4$ - гідросульфат натрію або кислий сульфат натрію.

Сила кислот

Сила кислоти (як і будь якого електроліту) визначається ступенем дисоціації, α , яка дорівнює співвідношенню кількості молекул, яка про дисоціювали, до загальної кількості молекул даного електроліту у розчині, тобто частину молекул, які про дисоціювали, її можна також виражати у відсотках: $\alpha = \frac{v_{\text{дис}}}{v_{\text{заг}}} * 100\%$.

Для характеристики сили електролітів застосовують також константу дисоціації (константу рівноваги реакції дисоціації):



$$K = \frac{[H_3O^+][A_n^-]}{[HA_n][H_2O]}$$

Так як концентрацію води у водних розчинах можна прийняти за сталу величину, її можна включити до константи рівноваги:

$$K \cdot [H_2O] = K_a = \frac{[H_3O^+][A_n^-]}{[HA_n]}$$

Величину k_a називають константою іонізації кислоти (індекс «а» - від англійського acid - кислота), у чисельнику звичайно позначають не

концентрацію катіонів гідроксонію, а концентрацію йонів водню.

Якісно силу кислот можна оцінити за правилом Полінга: якщо уявити формулу оксикислоти у загальному вигляді $-H_n\text{Э}O_m$, то за різницею $(m-n)$ можливо зробити оцінювання кислоти: у якої кислоти вона є більшою та кислота є сильніше:

$m-n = 0$ – кислота дуже слабка, HClO

$m-n = 1$ – кислота слабка, HClO_2

$m-n = 2$ – кислота сильна, HClO_3

$m-n = 3$ – кислота дуже сильна, HClO_4 .

Для багато основних кислот для кожного ступеню дисоціації можна записати свою константу іонізації, причому, як правило, кожна наступна константа менше попередній на декілька порядків:

$$K_1 \gg K_2 \gg K_3$$

(наприклад, для ортофосфатної кислоти $K_1 = 7 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 5 \cdot 10^{-13}$).

Заміна одного атома кисню у оксикислоті на атом фтора веде до різкого збільшення сили кислоти. Прикладом може бути фторсульфатна кислота HSO_3F . Такі кислоти одержали назву суперкислот. До цього класу кислот відносяться і кислоти із комплексним аніоном, наприклад HSbF_6 .

За стійкістю. Деякі оксикислоти існують тільки у водних розведених розчинах і є термічно нестійкими. Одержати їх у індивідуальному вигляді неможливо, наприклад H_2CO_3 , H_2SO_3 , HClO , HClO_2 . В той же час є стійкі до нагрівання кислоти, наприклад, сульфатна H_2SO_4 ($t_{\text{кип}} = 296,5^\circ\text{C}$).

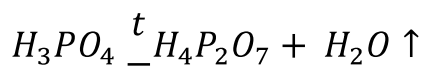
За розчинністю. За розчинністю кислоти поділяють на розчинні, такі як HNO_3 , H_3PO_4 , і нерозчинні у воді $-\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, H_2MoO_4 .

За співвідношення води та кислотного оксиду. За цією ознакою кислоти поділяють на орто-, піро-, мета- кислоти і кислоти перемінного складу.

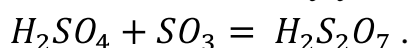
До орто-кислот відносять кислоти, у яких відношення води та кислотного оксиду перевищує 1. до таких кислот відносять ортофосфатна H_3PO_4 [$V(\text{H}_2\text{O}):V(\text{P}_2\text{O}_5) = 3:1$].

У мета-кислотах це співвідношення дорівнює 1, наприклад, мета фосфатна кислота HPO_3 [$V(\text{H}_2\text{O}):V(\text{P}_2\text{O}_5) = 1:1$]. До цих же кислот відносять нітратна, сульфатна та багато інших.

Піро-кислоти одержуються з орт-кислот у результаті відщеплення води при нагріванні:



або шляхом розчинення кислотного оксиду у кислоті:



Свою назву ці кислоти одержали від грецькою слави руг. – вогонь.

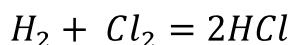
У деяких кислотах співвідношення води та кислотою оксиду залежить від способу одержання, наприклад, * SiO_2 * у H_2O ; * TiO_2 * у H_2O ; * SnO_2 * у H_2O .

Частіше за все вони зустрічається у вигляді колоїдних розчинів.

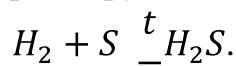
Способи одержання кислот

1. Безкисневі кислоти можуть бути одержані:

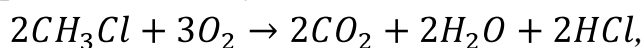
а) взаємодією простих речовин із воднем



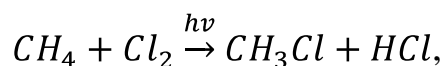
при горінні водню в атмосфері хлору



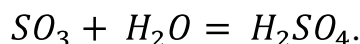
б) при горінні органічних сполук, які містять в собі галоген



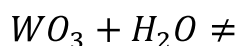
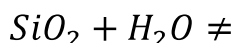
в) при реакції алканів з галогенами:



2. Кислоти, які містять в молекулі кисень частіше за все одержують шляхом розчинення кислотного оксиду у воді (якщо кислота розчинна у воді):



У випадку, якщо кислота нерозчинна у воді цей спосіб не може бути використаний, наприклад:

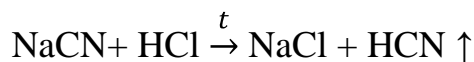


Загальні методи одержання будь яких кислот.

Практично усі кислоти можуть бути одержані одним із способів, які наведені нижче:

Взаємодія між сіллю та кислотою приводить до утворення нової солі та нової кислоти, якщо між сіллю і кислотою не відбувається окисно-відновних реакцій, наприклад:

а) Шляхом витискання слабких кислот сильними:

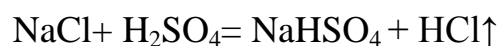


б) шляхом витискання летючої кислоти з її солей менш летючою кислотою. Для цих цілей зазвичай використовують сульфатну кислоту, так як вона володіє цілим рядом необхідних для цього властивостей:

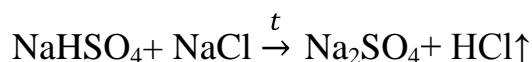
- кислота сильна

- термічно стійка

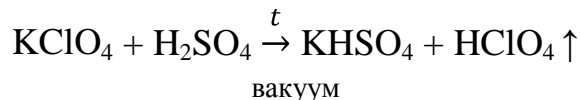
- мало летюча [$t_{\text{кип}}(H_2SO_4) = 296,5 \text{ }^\circ\text{C}$]



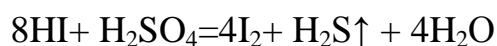
Тв. Конц.



Сульфатна кислота здатна витискати з солей більш сильні кислоти, навіть таку як хлорна – саму сильнішу за всіх кислот, які виміщують кисень:

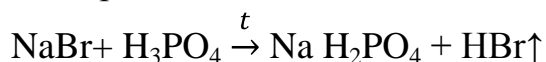


Однак, використовуючи сульфатну кислоту для цих цілей необхідно враховувати і інші властивості цієї кислоти, які обмежують її використання. Концентрована сульфатна кислота є досить сильним окислювачем, тому її неможливо використовувати для одержання таких кислот як HBr, HI, H₂S, кислото утворюючі елементи яких вона може перевести в інший ступінь окиснення, наприклад:



Тв. Конц.

У цьому випадку можливо використовувати нагрівання солі з фосфатною кислотою, яка не проявляє окислювальних властивостей:



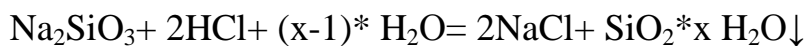
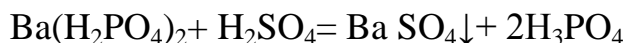
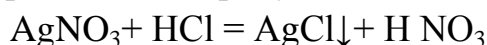
Крім того, концентрована сульфатна кислота володіє досить сильними властивостями для віднімання води, що приводить до розкладу кислоти, яка витискується з солі, за рахунок диспропорціювання центрального атому:



або до утворення нестійкого кислотного оксиду, розклад якого відбувається із вибухом:



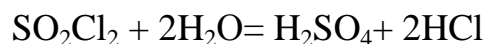
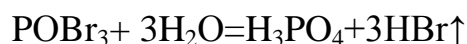
в) утворення одно нерозчинного продукта:



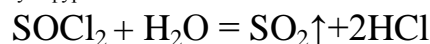
Взаємодія солей, гідроліз яких іде практично до кінця, із водою:



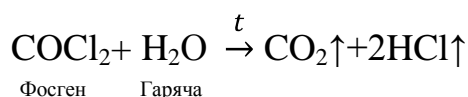
Гідроліз галоген гідридів кислот :



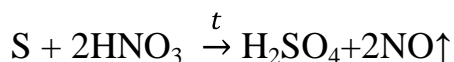
Хлорид Гаряча
сульфурила



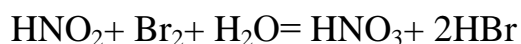
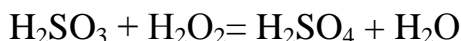
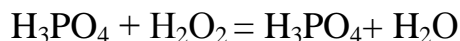
Хлорид Гаряча
тіоніла



Окислення неметалів нітратною кислотою:



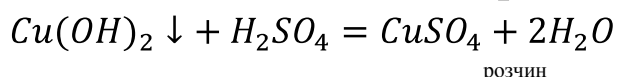
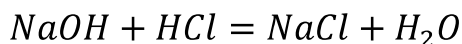
Окислення кисло утворюючого елемента до більш високого ступеня окислення:



Хімічні властивості кислот, які не є окиснювачами.

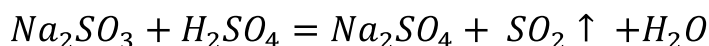
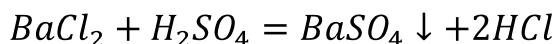
Реакції обміну

а) взаємодія із основами (як із розчинними, так і з нерозчинними) реакція кислотно-основної взаємодії:



розчин

б) взаємодія із солями:



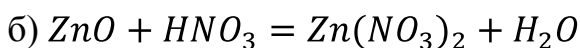
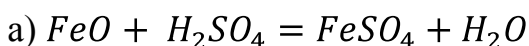
При складанні рівнянь реакцій обміну необхідно враховувати умови проходження реакції до кінця:

а) утворення нерозчинної сполуки;

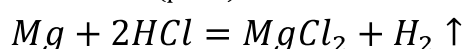
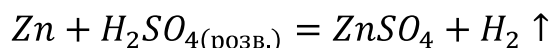
б) виділення газу;

в) утворення слабкого електроліту (наприклад, води)

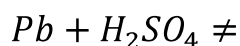
Реакція з основними та амфотерними оксидами:



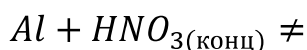
Методами, які знаходяться у електрохімічному ряду напруги до водню, витискують водень з кислот, які не є сильними окиснювачами (HCl , H_2SO_4 (розв.)):



Якщо в результаті реакції утворюється нерозчинна сіль або оксид, то метал пасивується і його розчинення не відбувається:

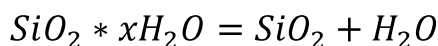
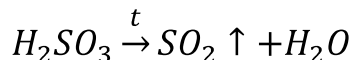
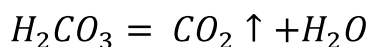


(PbSO_4 - нерозчинний у воді)

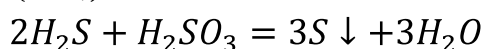
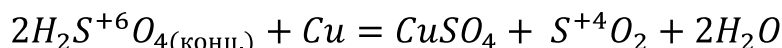
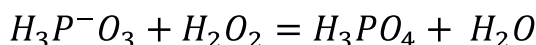
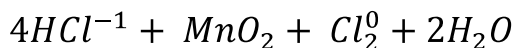


(поверхня металу покривається оксидною плівкою)

Термічно нестійкі кислоти, наприклад, карбонатна, сірчаниста розкладаються при кімнатній температурі або при незначному нагріванні:



Реакція із зміною ступеню окиснення кисло утворюючого елементу:



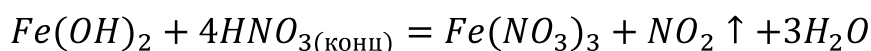
За цими принципами кислоти можливо поділити на кислоти-відновлювачі та кислот-окиснювачі.

Властивості кислот-окислювачів

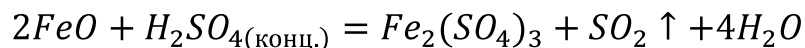
Реакція обміну. Кислоти-окиснювачі реагують із оксидами, гідроксидами та солями, до складу яких входять катіони металів, що не є окислювачами(див. розділ хімічні властивості кислот).

Реакції із гідроксидами, оксидами та солями.

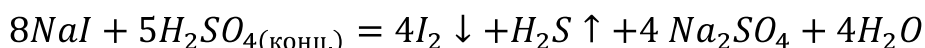
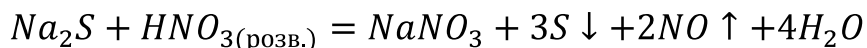
а) якщо метал, що утворює основу, може знаходитись у кількох ступенях окислення, а кислота проявляє окислювальні властивості, то ці реакції можуть відбуватись із зміною ступенів окислення елементів, наприклад:



б) аналогічно поведуть себе у реакціях із кислотам-окиснювачами та оксидами металів, що володіють перемінними ступенями окислення:



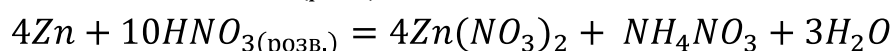
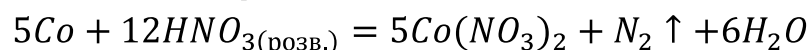
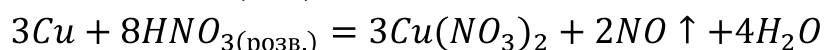
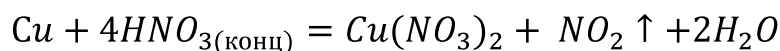
в) При реакціях кислот-окиснювачів із солями, які містять аніон, що виявляє відновлювальні властивості, відбувається його окислення:



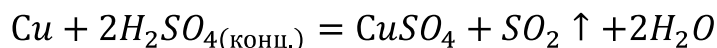
Взаємодія з металами

Нітратна та концентрована сульфатна кислота є сильними окиснювачами і тому можуть взаємодіяти з металами, які знаходяться у ряду напруг як до, так і після водню, але водень у цьому випадку не виділяється, а утворює продукти відновлення азоту та сірки, до того ж склад продуктів

залежить активності металу, концентрації кислоти і температури:

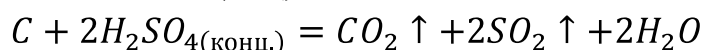
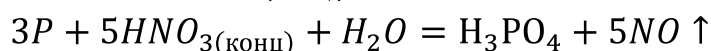
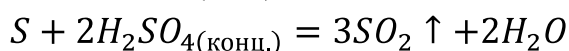
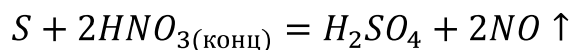


Із розведеною сульфатною кислотою мідь не реагує, але реагує із концентрованою сульфатною кислотою, однак водень при цьому не виділяється:

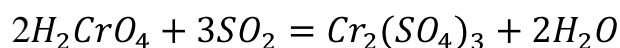


Деякі метали, знаходяться у ряду напруг до водню, наприклад Fe, Al, Cr, ці кислоти пасивують за рахунок утворення оксидної плівки, яка нерозчинна у концентрованих кислотах при звичайних умовах і тому зазначені метали не реагують із концентрованими сульфатною та нітратною кислотами.

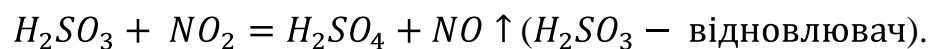
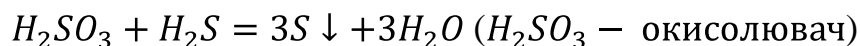
Реакція з неметалами. Концентровані нітратна та сульфатна кислоти реагують з неметалами: сіркою, фосфором, вуглецем:



Кислоти, які утворені перехідними металами у вищих ступенях окиснення, наприклад, хромова (H_2CrO_4), марганцева (HMnO_4) є сильними окислювачами:



Кислоти, у яких кислотоутворюючий елемент знаходиться у проміжному ступені окиснення можуть як окислювальні, та і відновлювальні властивості.



17.3 Основи

У цьому розділі будуть розглянуті тільки неорганічні основи з позиції електролітичної теорії.

Класифікація основ

Основи можуть бути класифіковані за наступними властивостями.

Кислотність основи – кількість груп OH^- здатних обмінятися на кислотний залишок. Наприклад, NaOH – одно кислотна основа, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – двокилотна основа. За ціми ознаками основи бувають одно-, дво- і так далі кислотними. Багатокилотні основи дисоціюють за ступенями і можуть

утворювати декілька рядів солей, наприклад, $(Mg)_2CO_3$ – гідроксо-карбонат (основний карбонат) магнію; $Mg CO_3$ – карбонат (середній карбонат) магнію.

Розчинність. Гідроксиди лужних металів, металів головної підгрупи, другої групи, починаючи з кальцію, гідроксид талію (I) $[TlOH]$ та гідроксид амонію розчинні у воді. Гідроксиди інших металів у воді практично не розчинні.

Сила основ, також як і інших електролітів, визначаються ступенем дисоціації (або константи дисоціації). Сильними основами є гідроксиди лужноземельних металів. Сильні, розчинні у воді основи називаються лугами.

Термічна стійкість основ. При нагріванні більшість основ розкладаються на оксид металу та воду. Стійкими є гідроксиди лужних металів, починаючи з натрію, вони плавляться без розкладу. Гідроксиди літію, стронцію, барію та радію розкладаються при температурі трошки вище температури плавлення, гідроксиди інших металів розкладаються до плавлення.

По відношенню до кислот та основ гідроксиди металів можна поділити на основні та амфотерні. До основних гідроксидів відносяться гідроксиди, які розчиняються тільки в кислотах і не реагують з лугами, до амфотерних – гідроксиди, які розчиняються як у кислотах, так і у лугах.

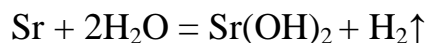
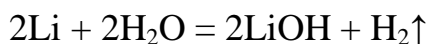
Основними є гідроксиди лужних і лужноземельних металів, а також гідроксид магнію і гідроксиди перехідних металів у нижчих ступенях окиснення, наприклад: $Cu(OH)_2$, $Mn(OH)_2$ та інші.

Амфотерними є гідроксиди $Be(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, гідроксиди перехідних металів у проміжних ступенях окиснення, наприклад, $Cu(OH)_3$, $Fe(OH)_3$.

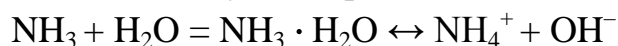
Методи одержання основ.

Основи можуть бути одержані одним із наступних методів.

Шляхом взаємодії лужних і лужноземельних металів із водою:



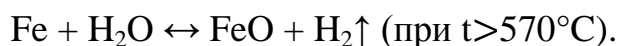
Цим же самим шляхом може бути одержаний амонію гідроксид:



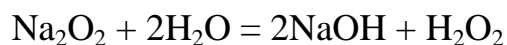
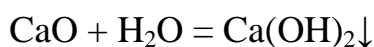
У відмінності від попередніх прикладів ця реакція відбувається без зміни ступеню окиснення.

Інші метали, які стоять у ряду електродних потенціалів до водню, також можуть реагувати із водою, але ці реакції відбуваються при високій температурі і мають зворотній характер. При цьому утворюються не гідроксиди металів, а оксиди, так як гідроксиди при цих температурах

термічно нестійкі, наприклад,



Розчиненням оксидів та пероксидів лужних і лужноземельних металів у воді:

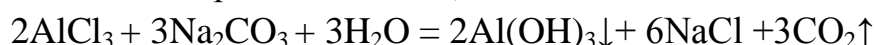


Оксиди інших металів із водою не реагують.

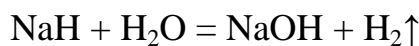
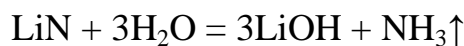
Гідролізом солей, у яких він відбувається до кінця:



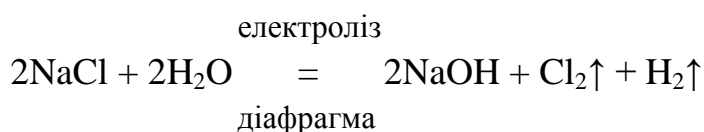
Змішуванням водних розчинів солей, які взаємно підсилюють гідроліз:



Розкладанням деяких бінарних сполук – метал-неметал (гідридів, нітритів, фосфідів та інше) водою, наприклад:

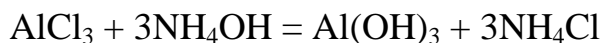
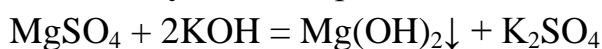


Шляхом електролізу водних розчинів хлоридів лужних і лужноземельних металів:



Для одержання гідроксидів цим методом необхідно поділити катодний та анодний простір, так як у іншому випадку буде відбуватися взаємодія хлору із лугом з утворенням інших продуктів реакції.

Найважливішим методом одержання слабких, нерозчинних у воді основ є осадження їх з розчинів солей лугами або розчином амоніаку:

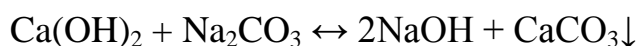


При осадженні амфотерних гідроксидів лугами повне осадження можливо досягти тільки шляхом змішування суворо еквівалентних кількостей солі та лугу. Тому для осадження амфотерних гідроксидів використовують розчин амоніаку у воді. Амоніаком неможливо осаджувати гідроксиди тих металів, які утворюють з ним комплексні катіони.

Гідроксид амоніаку не може бути отриманий таким самим методом, так як підвищення концентрації аніонів OH^- приводить до зменшення розчинності амоніаку у воді та виділенню його з розчинів у вигляді газу:

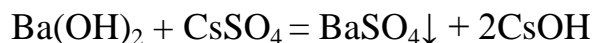


Цей же самий метод може бути застосований для одержання розчинних у воді основ:



Зміщення рівноваги у бік утворення NaOH досягається за рахунок утворення CaCO₃, який володіє меншою розчинністю, ніж Ca(OH)₂.

Для більшого зменшення рівноваги у бік утворення гідроксиду лужного металу використовують гідроксид барію і сульфат відповідного лужного металу:



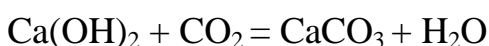
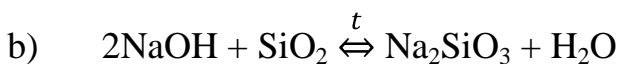
Окисленням катіону, який знаходиться у нижчому ступені окислення, до вищого:



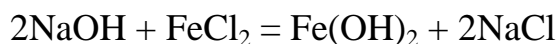
Хімічні властивості основ

Основи реагують:

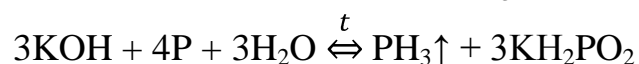
З кислотами (а), кислотними (б) та амфотерними гідроксидами (в):



Із солями (для розчинних у воді основ):



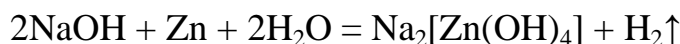
З деякими неметалами (у цих випадках, як зазвичай, відбувається реакція диспропорціонування):



Взаємодія кремнію із розчином лугу повинна відбуватися подібно реакції фосфору із лугом, але сілан, що утворюється при цьому (SiH₄) взаємодіє з водою з утворенням водню та кремнієвої кислоти, яка розчинна у лугах



З деякими металами, гідроксиди яких амфотерні:

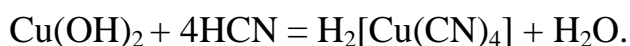


З різними речовинами, при реакціях з якими утворюються комплексні сполуки:

а) Типу катіонів:



б) Типу аніонів:



17.4 Дисоціація води. Йонний добуток води

Самим поширеним розчинником на нашій планеті є вода. Тіло середньої людини масою 70кг містить приблизно 40кг води. У тварини і рослинних організмів вода складає від 50 до 90-95%.

Внаслідок своїх аномальних властивостей вода – універсальний розчинник, чудово придатний для життєдіяльності.

Насамперед вода добре розчиняє йони й більшість полярних сполук. така властивість води пов'язана значною мірою з її високою діелектричною проникністю ($\epsilon = 78,5$). Оскільки сили тяжіння між йонами, згідно закону Кулона, змінюються обернено пропорційно величині ϵ , тяжіння між йонами зменшується приблизно у 80 разів при розчиненні йонних сполук у воді. Внаслідок більшості йонних сполук дисоціюють і відрізняються високою розчинністю у воді.

Інший багато чисельний клас речовин, добре розчинних у воді, включає такі полярні органічні сполуки, як сахара, альдегіди, кетони, спирти. Їх розчинність у воді пояснюється здатністю молекул води до утворення полярних зв'язків з полярними функціональними групами цих речовин, наприклад спиртів і сахарів або атомом оксисену карбонільної групи альдегідів і кетонів.

Внаслідок високої полярності вода викликає гідроліз речовин.

Оскільки вода складає основну частину внутрішнього середовища організмів, то вода забезпечує процеси всмоктування, пересування поживних речовин і продуктів обміну (метаболітів). Необхідно визначити, що вода є кінцевим продуктом біологічного окислення речовин, яке супроводжується виділенням великої кількості енергії – приблизно 21-29 кДж/моль.

Важливі і інші аномальні властивості води: високий поверхневий натяг, низька в'язкість, високі температури плавлення й кипіння й більш висока густина у рідкому стані, аніж у твердому.

Молекула води утворюється з двох атомів гідрогену й атома оксисену. Кут між ними складає $104,5^\circ$. Внаслідок асиметрії у розподілі електронів навколо атома оксисену центр негативного електричного заряду(неподіленої пари електронів) електронної хмари не співпадає з центром позитивного заряду атома оксисену. Це призводить до появи значного електричного дипольного моменту молекул води, який і визначає її полярні властивості й добру розчинність полярних і низьку розчинність неполярних речовин у воді.

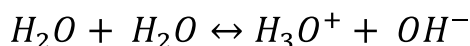
Для води характерна наявність асоціатів – груп молекул, з'єднаних водневими зв'язками.

Залежно від спорідненості до води функціональні групи ділять на

гідрофільні (що притягують воду), які легко соль ватується водою, гідрофобні(що відштовхують воду) й дифільні.

До гідрофільних груп відносяться полярні функціональні групи: гідроксильна – OH , аміно – NH_2 , тіольна – SH , карбоксильна – COOH . До гідрофобних неполярні групи, наприклад вуглеводневі радикали: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-$, C_6H_5 . До дифільних відносять речовини (амінокислоти, білки, нуклеїнові кислоти), молекули яких містять як гідрофільні групи, так і гідрофобні.

Як уже було показано, вода поводить себе як амфоліт. процес дисоціації води відповідно до теорії Бренстеда протікає за наступним рівнянням



Відбувається автоіонізація води.

Константа дисоціації води при 25°C дорівнює:

$$K_g(\text{H}_2\text{O}) = \frac{a(\text{H}^+)a(\text{OH}^-)}{a(\text{H}_2\text{O})} = 1.8 * 10^{-16} \text{ моль},$$

де $a(\text{H}^+)$, $a(\text{OH}^-)$, $a(\text{H}_2\text{O})$ - активність йонів H^+ , OH^- та води H_2O .

Ступінь дисоціації води дуже малий, тому активність гідроген – та гідроксид – йонів в чистій воді практично дорівнюють їх концентраціям. Оскільки вода присутня у великому надлишку, її концентрація може вважатися сталою й складає 55,6 моль/л ($1000:18 \text{ г/моль} = 55,6 \text{ моль/л}$). Підставивши це значення до виразу для константи дисоціації, а замість активностей гідроген – та гідроксид-йонів їх концентрації, одержують новий вираз:

$$K(\text{H}_2\text{O}) = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2, \text{ або точніше } K(\text{H}_2\text{O}) = a(\text{H}^+) \times a(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2.$$

Константа $K(\text{H}_2\text{O})$ називається йонним добутком або константою автоіонізації (автопротолізу) води. Тобто в чистій воді або будь-якому водному розчині при сталій температурі добуток концентрацій (активностей) гідроген – та гідроксид-йонів є величина стала, яка називається йонним добутком води.

Константа $K(\text{H}_2\text{O})$ залежить від температури: при підвищенні температури $K(\text{H}_2\text{O})$ зростає.

В чистій воді активності $a(\text{H}^+) = a(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-7} \text{ моль/л}$:

$$a(\text{H}^+) = a(\text{OH}^-) = \sqrt{K(\text{H}_2\text{O})} = \sqrt{10^{-14}} = 1 \times 10^{-7}.$$

Якщо до чистої води додати стільки луку, щоб концентрація гідроксид-йонів підвищилася, наприклад до 10^{-4} моль/л , то концентрація $[\text{H}^+]$ знизиться до 10^{-10} моль/л . Так що, за законом діючих мас йонний добуток води залишиться рівним $1 \times 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2$.

Навпаки, якщо до чистої води додати стільки кислоти, щоб концентрація йонів гідрогену підвищилася, наприклад, до 10^{-3} моль/л, то концентрація гідроксид-йонів знизиться до 10^{-11} моль/л, а йонний добуток води знову стане 1×10^{-14} моль²/л².

17.5 Водневий та гідроксильний показник (рН та рОН) розчинів слабких та сильних кислот і основ

Знаючи концентрацію одного з зазначених йонів: $[H^+]$ чи $[OH^-]$, завжди можна розрахувати концентрацію іншого йона. Як правило, для характеристики кислотності середовища використовують, від'ємний десятковий логарифм активності (концентрації) гідроген-йонів, який називається водневим показником рН середовища:

$$pH = -\lg a(H^+) \quad (17.1)$$

або наближено $pH = -\lg a[H^+]$.

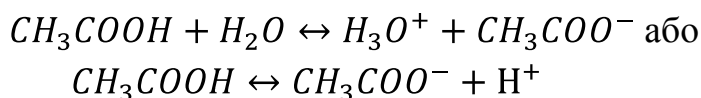
Нейтральне середовище $pH=7$, кисле $pH<7$, лужне – $pH>7$.

Реакцію середовища можна характеризувати й гідроксидним показником: $pOH = -\lg a(OH^-)$

або наближено $pOH = -\lg a [OH^-]$. (17.2)

Тоді логарифмування виразу йонного добутку води дасть $pH + pOH = 14$.

В розчинах слабких кислот (наприклад CH_3COOH) кислотно-основна рівновага має наступний вигляд:



Константа кислотної дисоціації K_a дорівнює:

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

У стані рівноваги $[H^+] = [CH_3COO^-]$, тоді $[CH_3COOH] = (C[CH_3COOH] - [H^+])$. Підставивши це у вираз для константи, одержимо $K_a = [H^+]^2 / (C[CH_3COOH] - [H^+])$. Якщо загальна концентрація кислоти із $[CH_3COOH]$ більше як 0,01, значенням $[H^+]$ у знаменнику можна зневажати і рівняння набуде вигляду:

$$K_a = [H^+]^2 / C[CH_3COOH]$$

Одержане рівняння про логарифмуємо і введемо показник р і у нашому випадку $pK_a = -\lg K_d$, де K_d – константа дисоціації оцтової кислоти.

Про логарифмуємо одержане рівняння $-\lg K_d = -\lg \frac{[H^+]^2}{[CH_3COOH]}$. Введення показника кислотності

$$pK_a = -(\lg[H^+]^2 - \lg[CH_3COOH]), \text{ тоді}$$

$$pK_a = -2\lg[H^+] + \lg[CH_3COOH]$$

$pK_a = 2pH + \lg[CH_3COOH]$. Таким чином показник кислотності

слабких кислот остаточно набуває наступний вигляд :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \lg[CH_3COOH]) \quad (17.3)$$

При виведенні рівняння для розрахунку показчика основності слабкої основи (наприклад NH_4OH) візьмемо до уваги наступне : $NH_4OH \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$. Константа дисоціації (Kg) амонію гідроксиду $Kg = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$.

У цьому випадку $[NH_4^+] = [OH^-]$, тоді $-\lg Kg = -\lg \frac{[OH^-]^2}{[NH_4OH]}$.

Показчик дисоціації слабкої основи (NH_4OH) можливо розрахувати за рівнянням $pKg = -\lg[OH^-]^2 + \lg[NH_4OH]$. Переозначення рівняння набуває наступний вигляд:

$$\begin{aligned} pKg &= 2pOH + \lg[NH_4OH] \\ pKg &= 2(14 - pH) + \lg[NH_4OH] \\ pKg &= 28 - pH + \lg[NH_4OH] \end{aligned}$$

Враховуючи вищенаведені розрахунки показчик для виведення значення pH для слабкої основи (NH_4OH) набуває наступний вигляд

$$pH = \frac{1}{2}\lg[NH_4OH] + 14 - \frac{1}{2}pKg \quad (17.4)$$

Таким чином за аналогією до Ka - константою кислоти існує й Kb - константа основи між Ka та Kb є певним зв'язком: $KaKb = 10^{-14}$

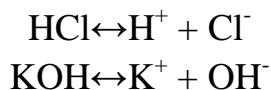
$$pKa + pKb = 14 \quad (17.5)$$

Розділ 18. Протолітичні процеси та їх направленість

18.1 Протолітичні реакції та теорія Бренстеда–Лоурі

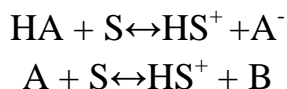
Протолітичні реакції зв'язані зі зміною концентрації протонів у розчинах. Цей тип реакцій відіграє велику роль у створенні умов проведення аналітичних реакцій, поділу йонів. Аналітику необхідно вміти не тільки розраховувати концентрацію йонів водню, але і вміти контролювати її. З іншого боку, протолітичні реакції самі є аналітичними і широко використовуються в хімічному аналізі.

Наприкінці минулого сторіччя шведський хімік Арреніус, автор теорії електролітичної дисоціації, створив теорію кислот і основ. Її в наш час називають класичною. В основу цієї теорії покладені закономірності електролітичної дисоціації речовин у водних розчинах. Кислоти – це речовини, які відщеплюють при дисоціації H^+ , а основи – OH^- .

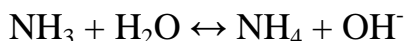


Такий розподіл на кислоти і основи засновано тільки на їх поведінці у водних розчинах. Однак ряд речовин, які не відщеплюють H^+ і OH^- , виявляють кислі (наприклад, AlBr_3 , BCl_3) і основні властивості (NH_3 , Cl^- , NO_3^-).

У 1923 р. Бренстедом і Лоурі одночасно була запропонована протолітична теорія кислот і основ. Так, згідно цієї теорії, *кислоти* – це речовини, здатні відщеплювати протони, а *основи* – приєднувати їх. Таким чином, носієм протолітичних властивостей є протон, його перенос характеризує протолітичні рівноваги. Кислотами є донори протонів, основи – їх акцептори. Важлива роль у протолітичній теорії приділяється розчиннику, що є активним компонентом протолітичної реакції А, НА – кислота, S – розчинник, В – основа.

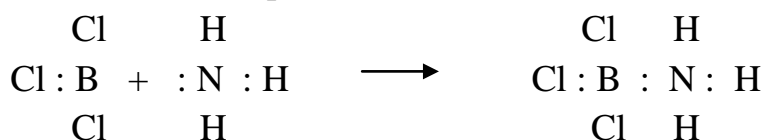


НА і A^- чи А(acid) і В(base) – це сполучені пари кислота–основа.



осн.1 к-та2 к-та1 осн.2

Кислотно-основні властивості речовин, що не містять H^+ , пояснює теорія Льюїса (1923 р.), відповідно до якої речовини – акцептори електронів виявляють кислі властивості, донори – основні:



Найбільш універсальною є запропонована в 1939 р. теорія М. М. Усановича. Відповідно до його уявлень, кислоти – речовини, здатні приєднувати аніони, електрони й відщеплювати Кt. Основи – це речовини, які відщеплюють An^- чи електрони, що приєднують Кt. Будь-яка реакція є кислотно-основна.

Поширенням теорії Бренстеда і Лоурі на апротонні розчинники зобов'язана теорія сольвосистем.

Однак кислотно-основні взаємодії охоплюють протонвміщуючі речовини. Найбільш повно ці взаємодії описує теорія Бренстеда–Лоурі.

Згідно з цією теорією кислотами є речовини, молекули або йони, що відщеплюють під час перебігу даної реакції протони. Основами є речовини, молекули або йони, що приєднують протони. Як одні, так й інші дістали загальну назву *протолітів*.

Реакція відщеплення протону зображується рівнянням:

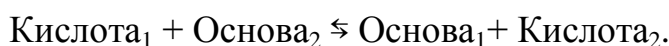


Кислота й основа такого процесу називаються сполученими. Це не кислотно-основна пара. Наприклад, йон H_3O^+ – кислота, сполучена основі H_2O , а хлорид-йон Cl^- – основа, сполучена кислоті HCl .

Вільні протони в розчинах самотійно не існують. Вони переходять від кислоти до якої-небудь основи. Тому в розчині завжди відбуваються два процеси:



і рівновагу між ними зображують рівнянням:



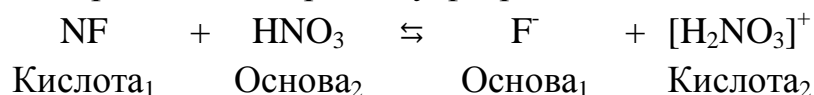
Наприклад, реакцію нейтралізації ацетатної кислоти аміаком можна зобразити так:



В цій взаємодії ацетатна кислота є кислотою (віддає протони H^+), аміак – основою (приєднує протони), йони CH_3COO^- відіграють роль основи (в цьому оборотному процесі вони можуть прийняти протони і перетворитися знову в ацетатну кислоту), а йони амонію відіграють роль кислоти (можуть віддати протони).

Аналогічно можна зобразити виявлення основних властивостей

нітратної кислоти, розчиненої в рідкому фтороводні:



Отже, з кислоти й основи завжди утворюються нові сполучені кислота й основа. Протолітична теорія розглядає реакцію нейтралізації як перехід протона кислоти до основи. Як бачимо, протолітична теорія розширила коло кислот і основ порівняно з уявленнями теорії електролітичної дисоціації: ними можуть бути також йони. Одна й та сама речовина залежно від того, з чим вона реагує, може бути або кислотою, або основою. Теорія розкрила відносність понять про кислоти й основи і показала, що продукти їх взаємодії слід розглядати як нові кислоти й основи. Протолітична теорія є сучасною й загальнішою теорією кислот і основ.

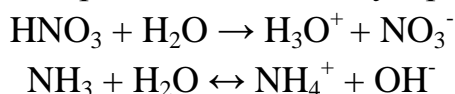
Таким чином, до переваг теорії Бренстеда–Лоурі варто віднести:

- 1) облік ролі розчинника і поширення на неводні розчинники;
- 2) розширення класу кислот і основ. По Бренстеду і Лоурі кислотами і основами можуть бути як йони, так і молекули:

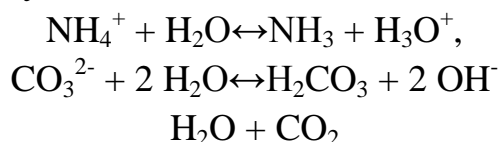
- Молекулярні кислоти – HCl , HNO_3 , CH_3COOH ;
- Катіонні кислоти – H_3O^+ , NH_4^+ , $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$;
- Аніонні кислоти – HCO_3^- , H_2PO_4^- ;
- Молекулярні основи – NH_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$;
- Катіонні основи – $[\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{n-1}]^+$
- Аніонні основи – Cl^- , NO_3^- ;

- 3) протолітична теорія уніфікувала три типи взаємодій – реакції іонізації, нейтралізації й гідролізу, спростивши математичний апарат.

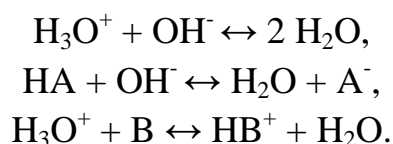
Так, реакції іонізації поширюються на молекулярні кислоти і основи:



Реакції гідролізу відрізняються від реакцій іонізації кислот і основ лише тим, що в них беруть участь йонні кислоти і основи:



Реакція нейтралізації по Бренстеду і Лоурі – це перенос протону від H_3O^+ до OH^- (сильна кислота, сильна основа), чи від H_3O^+ до молекулярної основи:



Загальне в цих трьох типах реакцій – це перенос протону, надалі ми їх

будемо називати протолітичними реакціями, їхні компоненти – протолітами. Відповідно, протолітичні реакції протікають між двома протолітами – кислотою і основою.

Загальне правило, що характеризує протолітичну реакцію: кислоти реагують, у першу чергу, з більш сильними в даних умовах основами, а основи – з найбільш сильною кислотою. Чим сильніші донорні властивості кислоти, тим більше слабким є сполучена з нею основа.

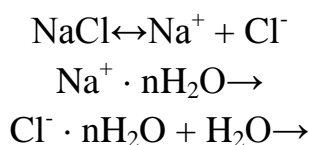
18.2 Гідроліз

У розчині реакції можуть відбуватись як з участю сильних, так і слабких та погано розчинних електролітів. У випадку взаємодії сильного зі слабким електролітом завдяки зв'язуванню йонів останнього і переведення їх в осад або молекули слабкішого електроліту зміщується його дисоціація. Оскільки новоутворені продукти містять у своєму складі компоненти сильного електроліту, то подібну взаємодію можна розглядати як реакцію розкладу під впливом слабого електроліту. Так, зокрема, сірководень може розкладати солі CuSO_4 , CdCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ та ін., які є сильними електролітами. Подібно до сірководню на солі діє і вода; в її присутності деякі солі розкладаються, тобто гідролізують.

Гідроліз – це рівноважний процес і його можна направляти в один або протилежний бік. Оскільки вода дуже слабо дисоціює, утворюючи йони водню та гідроксиду, то рівновагу цього процесу можна змістити, якщо додавати інші йони, які здатні міцно зв'язувати складові частини води. Коли джерелом інших йонів є сіль, то внаслідок взаємодії катіона солі з гідроксид-йоном або аніона з водень-йоном сіль розкладатиметься водою. Залежно від характеру аніону та катіону солі її взаємодія з водою (гідроліз) відбуватиметься по-різному.

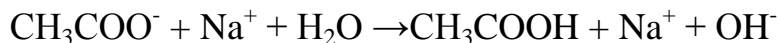
Можна навести чотири випадки взаємодії солей з водою:

1. *Солі, що складаються з аніонів сильних кислот та катіонів сильних основ* (NaCl , KNO_3 , $\text{Ba}(\text{SO}_4)_2$ та ін.), при розчиненні у воді не гідролізують, бо при цьому практично не відбувається ніякого зміщення йонної рівноваги води. З усіх наявних речовин у розчинах цих солей малодисоційованою є сама вода. Якщо сполука при іонізації у розчині утворює катіони і аніони, які слабо поляризують гідратну оболонку, гідроліз практично не відбувається і рН розчину не змінюється:



Отже, солі, що складаються з аніонів сильних кислот і катіонів сильних основ, практично гідролізу не піддаються.

2. Солі, що складаються з аніонів слабких кислот і катіонів сильних основ, легко гідролізують. При цьому солі одноосновних кислот, розкладаються з утворенням кислоти, а солі багатоосновних кислот утворюють кислі солі. Так, ацетат натрію гідролізує



Після скорочення йонів Na^+ в обох частинах рівняння, воно матиме такий вигляд:

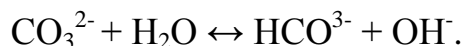


Останнє рівняння показує, що йони водню води частково зв'язуються з ацетат аніонами з утворенням молекул малодисоційованої оцтової кислоти. В той же час еквівалентна кількість гідроксид-йонів залишається вільною, обумовлюючи лужний характер розчину. Отже, йони CH_3COO^- при достатній їх кількості взаємодіють з водою, відтягуючи від неї водень і звільняючи гідроксид-йони.

Натрієва сіль двоосновної карбонатної кислоти Na_2CO_3 спочатку дисоціює, і карбонат-аніон з водою найлегше утворює аніон кислої солі NaHCO_3 :

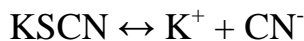


тобто



Гідроліз розчинних карбонатів обмежується лише першою стадією з утворенням кислої солі і вільних гідроксид-йонів. Солі, що складаються з аніонів слабких кислот і катіонів сильних основ, у результаті гідролізу утворюють слабку кислоту або кислі солі й вільні гідроксид-йони.

Таким чином, якщо сіль при розчиненні іонізується на слабкополярізуючі катіони і середньополярізуючі аніони, то гідроліз відбувається по аніону, обумовлюючи лужне середовище $\text{pH} > 7$.



Рівновага гідролізу встановлюється внаслідок боротьби двох протилежних процесів: боротьба двох кислот ($\text{H}_2\text{O}-a_1$ і $\text{HCN}-a_2$) за передачу протона або двох основ ($\text{CN}^- - b_2$ і $\text{OH}^- - b_1$) за його приєднання. Акцентуємо увагу на зворотність процесу.

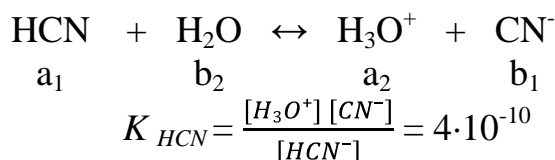
Пряма реакція: молекула води a_1 передає свій протон основі $\text{CN}^- (b_2)$. Сила, з якою вона реалізує цю тенденцію, визначається силою її як кислоти, яка кількісно оцінюється по відношенню до другої молекули води через константу іонізації:



$$K_{H_2O} = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Таким чином, зліва направо процес здійснюється із силою, яка пропорційна величині K_{H_2O} .

Зворотня реакція: Сполучена кислота, яка утворилася HCN (a_2) намагається передати свій протон сполученій основі OH (b_1). Сила, з якою молекула HCN реалізує свою тенденцію, визначається по відношенню до води через константу іонізації:



Таким чином, справа наліво процес здійснюється із силою, яка пропорційна величині K_{HCN} .

Висновки: а) гідроліз – це зворотній процес, який проходить до встановлення стану гідролітичної рівноваги; б) так як HCN – більш сильна кислота ніж H_2O , то рівновага гідролізу зміщена вліво.

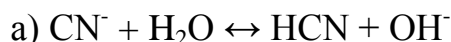
Константа гідролізу є кількісною характеристикою рівноваги:



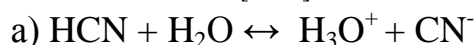
$$\text{Значення константи рівноваги } K = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-][\text{H}_2\text{O}]},$$

$$\text{константи гідролізу } K [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = K_1$$

Константа гідролізу є константою іонізації йону CN^- , який виступає у якості основи, тобто K_b (константою основності ціанід-йону). За раніше встановленою залежністю між силою основи і сполученої кислоти запишемо.



$$K_{b(\text{CN}^-)} = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = K_1$$



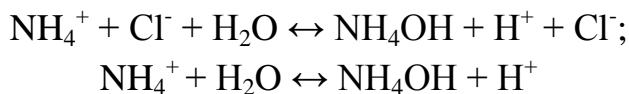
$$K_{a(\text{HCN})} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$$

А так як $K_a \cdot K_b = K_w$, то $K_b = K_w / K_a$.

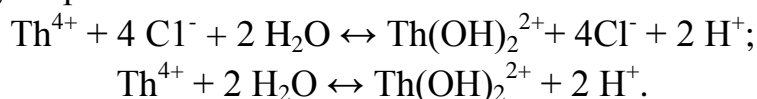
Одержана залежність кількісно характеризує процес гідролізу йону і показує, що чим слабша кислота, сполучена з гідролізуючим йоном, тим у більшому ступені проходить гідроліз солі і тим більша лужність розчину.

3. *Солі, що складаються з катіонів слабких основ і аніонів сильних кислот, гідролізують з утворенням основ (однокислотні основи) або основних солей. При розчиненні, наприклад, NH_4Cl катіони слабкої основи*

NH_4^+ зв'язують деяку кількість гідроксид-йонів води з утворенням малодисоційованого NH_4OH , залишаючи у розчині еквівалентну кількість водневих йонів,



Звільнення йонів водню визначає кислий характер розчину. У випадку багатовалентних катіонів гідроліз солей майже зовсім припиняється на перших стадіях з утворенням основних солей:



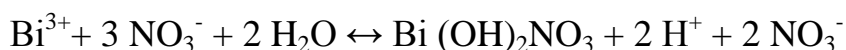
Якщо основні солі, що утворюються при гідролізі, випадають в осад, то вони записуються повністю:



тобто



або

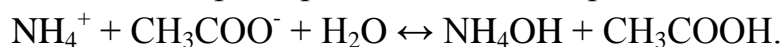


тобто



З розглянутих прикладів видно, що внаслідок гідролізу солей, які складаються з аніонів сильних кислот і катіонів слабких основ, розчин солі має кислу реакцію.

4. *Солі, що складаються з аніонів слабких кислот і катіонів слабких основ*, при гідролізі утворюють два малодисоційованих або погано розчинних електроліти. Рівновага гідролізу більше, ніж у попередніх випадках, зміщена вправо. Для подібних солей характерним є повний гідроліз:



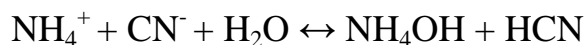
Середовище розчину в даному випадку буде нейтральним тому, що утворені кислота і основа характеризуються майже однаковим ступенем дисоціації. Отже, солі, що складаються з аніонів слабкої кислоти і катіонів слабкої основи, в результаті гідролізу утворюють слабкі основи і слабкі кислоти. Реакція розчину залежить від співвідношення ступенів дисоціації одержаних кислоти і основи.

18.3 Ступінь та константа гідролізу

При вивченні реакцій гідролізу було помічено, що різні солі гідролізують неоднаково. Враховуючи це, з кількісного боку гідроліз оцінюють з допомогою ступеня та константи гідролізу. Ступінь гідролізу показує відношення концентрації прогідролізованої солі до її загальної

концентрації у розчині; його, як і ступінь дисоціації, виражають у відсотках.

Дещо повніше характеризує гідроліз константа гідролізу (константа хімічної рівноваги, застосована до реакцій гідролізу). Для прикладу можна записати константу гідролізу ціаніду амонію. Як сіль слабкої кислоти і слабкої основи, NH_4CN розкладається водою за рахунок взаємодії аніону та катіону з молекулами води:



Константа гідролізу в цьому випадкові запишеться:

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{HCN}]}{[\text{NH}_4^+][\text{CN}^-]}$$

Оскільки досліджуваний розчин розведений, то кількість води у ньому вважають постійною і у вираз константи вона не входить. Якщо у даному розчині з концентрацією солі $0,01$ моль/л концентрація вільних ціанід-йонів дорівнює $0,0005$ г·йон/л то такою ж буде і концентрація йонів амонію. Концентрації ж NH_4OH і HCN також будуть однаковими і дорівнюватимуть $0,01 - 0,0005 = 0,0095$ моль/л. Отже, для $0,01$ -молярного розчину NH_4CN константа гідролізу дорівнюватиме:

$$K_{\Gamma} = \frac{0,0095 \cdot 0,0095}{0,0005 \cdot 0,0005} = 361$$

У випадку $0,01$ -молярного розчину KCN константа гідролізу має інше значення. Якщо рН цього розчину 11 , то $[\text{H}^+] = 10^{-11}$ г·йон/л або $[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-11}} = 0,001$ г·йон/л.

Гідроліз же солі зводиться до рівноваги: $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCN} + \text{OH}^-$, з якої видно, що $[\text{OH}^-] = [\text{HCN}]$. Для обчислення константи гідролізу $K_{\Gamma} = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}$ необхідно ще знайти концентрацію вільних ціанід-йонів $[\text{CN}^-] = 0,01 - 0,001 = 0,009$ г·йон/л.

Отже,

$$K_{\Gamma} = \frac{0,001 \cdot 0,001}{0,009} = 1,1 \cdot 10^{-5}$$

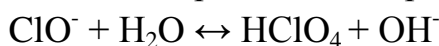
Оскільки повніший розклад характеризується більшою константою гідролізу, то із зіставлення обчислених вище значень для NH_4CN та KCN легко зробити висновок, що до води стійкішою є друга сполука.

Гідроліз відбувається тим сильніше, чим слабкіші або гірше розчинні електроліти утворюються в результаті взаємодії солі з водою. Сприяє гідролізу також збільшення кількості води, тобто розведення розчину, підвищення температури, оскільки підвищення температури збільшує ступінь дисоціації води. Тоді як ступінь гідролізу залежить від концентрації і від температури, константа гідролізу головним чином залежить від природи солі та від температури.

Якщо дана сіль здатна гідролізувати лише за однією схемою, то у

розведеному розчині константа її гідролізу практично не залежить від концентрації.

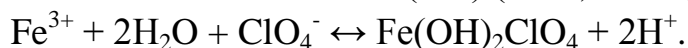
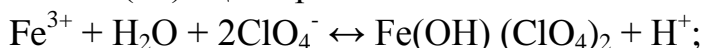
Проте гідроліз, як процес зворотний, можна поглиблювати або послаблювати. Поглиблення гідролізу здійснюється при нагріванні розчину, бо з підвищенням температури зростає константа гідролізу при розведенні концентрованих розчинів (оскільки в цьому випадку у вираз константи входить і концентрація води), а також при введенні речовин, які зв'язують хоч один з продуктів реакції. Так, гідроліз гіпохлориту лужного металу



можна посилити при допомозі зв'язування гідроксид-йонів, тобто доливанням якоїсь сильної кислоти.

Щоб знизити гідроліз, тобто змістити рівновагу в бік утворення відповідних йонів, необхідно додавати кислоти (у випадку солей слабких основ і сильних кислот) або лугу (у випадку солей сильних основ і слабких кислот).

Гідроліз солі $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ відбувається з утворенням погано розчинних гідроксоперхлоратів заліза (III). Цей процес можна записати так:



Для зміщення рівноваги вліво, а отже, зниження гідролізу, треба збільшити концентрацію йонів водню, тобто в систему вводити сильну кислоту. Коли ж до розчину доливати луг, тобто вводити гідроксид-йони, то рівновага зміститься вправо і гідроліз поглибитися.

У випадку K_2S , яка гідролізує за схемою



послабити гідроліз можна доливанням сильного лугу – джерела гідроксид-йонів. Такий висновок стає очевидним з виразу константи гідролізу:

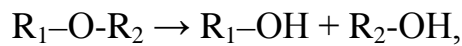
$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{HS}^-][\text{OH}^-]}{[\text{S}^{2-}]}$$

При постійності K_{Γ} збільшення $[\text{OH}^-]$ викликає часткове зменшення $[\text{HS}^-]$ і збільшення концентрації сульфід-йонів.

Деякі солі, утворені слабкими основами та кислотами, розкладаються у рідкому амоніакові, спиртах і цей процес подібно до гідролізу називають сольволизом (solvent – розчинник).

18.4 Роль гідролізу в організмі людини

Завдяки ферментативному гідролізу три основних компоненти їжі – жири, білки, вуглеводи – в шлунково-кишковому тракті розщеплюються водою на більш дрібні фрагменти. У загальному вигляді гідроліз харчових компонентів описується рівнянням:

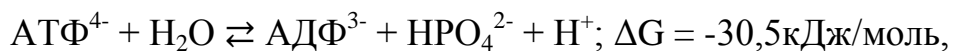


де R_1, R_2 – фрагменти біоорганічної молекули, зв'язані через кисень.

Без цього процесу не було б можливо засвоєння харчових продуктів, так як всмоктуватися в кишківнику здатні тільки відносно невеликі молекули. Наприклад, засвоєння полісахаридів і дисахаридів стає можливим лише після повного гідролізу ферментами до моносахаридів.

Для росту і нормального функціонування всім тваринам необхідна енергія. Людина отримує енергію як за рахунок багатостадійного процесу окиснення їжі, так і за рахунок гідролізу деяких складних ефірів, амідів, глікозидів. Однак головним джерелом енергії для багатьох біологічних процесів, таких як, біосинтезу білка, йонного транспорту, скорочення м'язів – є аденозинтрифосфат (АТФ).

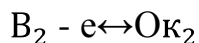
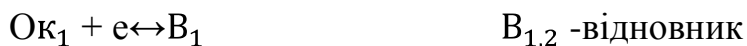
АТФ належить до біонеорганічних сполук, так як він складається з органічної частини – аденозину та пов'язаних в ланцюг фосфатних груп. Енергія, необхідна для життєдіяльності, вивільняється внаслідок гідролізу АТФ. При $pH > 7,0$ АТФ існує у вигляді аніону ATP^{4-} , так як всі фосфатні групи при цьому значенні pH іонізовані. Гідроліз АТФ записують у вигляді кислотно-основної рівноваги:



де ADP^{3-} – аніон аденозиндифосфату. Реакція супроводжується спадом енергії Гіббса. Гідроліз може йти до утворення аденозинмонофосфату (АМФ) і, нарешті, до аденозину.

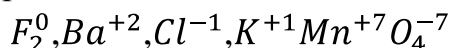
Тема 19 Реакції з перенесенням електронів

Окислювально-відновні реакції (ОВР) — це ті реакції, що протікають з переносом електронів.



ОВР супроводжуються зміною ступеню окислення (СО) величини, яка дорівнює заряду, виходячи з припущення, що молекула складається тільки з йонів, тобто повного переходу електронів в сторону більш електронегативного атому.

СО (синоніми: окислювальне число, електрохімічна валентність)-це умовна величина, оскільки абсолютна більшість сполук не є йонними. Кількісно СО атомів в сполуці характеризується числом електронів, зміщених від атому, або приєднаних до атому. Тому СО може мати позитивне (+), нульове та негативне (-) значення. СО атомів в молекулі позначають арабською цифрою (зі знаком перед цифрою), розміщеною над символом елемента. Наприклад:



Для визначення СО необхідно керуватись слідуючими правилами:

1. Фтор у всіх сполуках має СО -1, кисень -2 (крім дифториду кисню (OF_2) і пероксиду водню (H_2O_2), де СО відповідно +2 і +1). Для водню характерна СО +1 (крім гідридів), 8-елементів - +1,+2, крім He.).

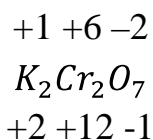
2. Метали в сполуках мають завжди позитивне значення СО, інші елементи можуть мати як позитивне, так і негативне значення СО.

3. СО атомів в простих речовинах дорівнює нулю: Ca^0, Cl_2^0 .

4. Якщо молекула утворена за рахунок ковалентного зв'язку то СО більш електронегативного атому позначається зі знаком мінус, а менш електронегативного зі знаком плюс. Наприклад: в SO_3 СО сірки +6, а кисню -2.

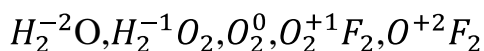
5. Враховуючи, що молекули електронейтральні, то алгебраїчна сума значень СО атомів в молекулі дорівнює нулю. Цим користуються для визначення СО елементів в молекулі. Наприклад: в SO_3 СО сірки +6, а кисню -2.

Визначити СО хрому в дихроматі калію $K_2Cr_2O_7$
Відомо, що СО К=+1, СО кисню = -2



Загальний від'ємний заряд - 14; позитивний +2. Молекула електронейтральна. Під символом хрому ставлять +12. Так, як до складу дихромату калію входить два атоми хрому, то ділять на 2. CO хрому = +6.

Знання CO елементу в тих чи інших сполуках дозволяє характеризувати хімічні властивості речовини. Так, зі сполук кисню, в яких він проявляє різні CO :



Найбільш стійкі речовини, в яких CO дорівнює -2 або 0 (H_2O та O_2), тому, що це відповідає найменшому запасу енергії.

Сполуки O_2F_2 та OF_2 - сильні окислювачі, тому що в них кисень знаходиться в позитивному CO , а тому, маючи велику спорідненість до електрону, ці сполуки будуть сильно притягувати електрони. Кисень в пероксиді водню знаходиться в проміжному CO , тому він буде або підвищувати CO до нуля (відповідні властивості), або знижувати до -2 (окислювач).

Окислення — це процес віддачі речовиною (атомом; йоном або молекулою) електронів, який супроводжується підвищенням CO .



Відновлення — це процес прийняття електронів, при цьому CO зменшується:



Розглядаючи окислення-відновлення як процес віддачі та прийняття електронів, слід зауважити, що в більшості випадків проходить зміщення (зсув) електронної хмари від одного атому чи йону до другого. Тому правильніше говорити про зміну електронної густини у відновника (збіднення електронами) та окислювача (збагачення електронами):

Окислювач в процесі реакції відновлюється, а відновник — окислюється. Окислення неможливе без одночасно протікаючого відновлення, і навпаки, відновлення однієї речовини неможливе без одночасного окислення другої. ОВР супроводжується переміщенням електронів і являється єдністю двох протилежних процесів: окислення та відновлення.

19.1 Окислювачі та відновники

Здатність хімічних елементів приймати або віддавати електрони зв'язана з будовою атомів та розташуванням їх в періодичній системі елементів Д.І. Менделєєва.

19.1.1 Окислювачі

1. Нейтральні атоми (F_2 , O_2 , Cl_2 та ін.). Окислювачами являються атоми елементів, які мають на зовнішньому рівні 7,6,5,4, електрони (p-елементи, $p^5-s^2p^5-s^2p^2$). В періодах з підвищенням порядкового номеру окислювальні властивості збільшуються. В головних підгрупах VII, VI, V, та IV груп зверху вниз окислювальні властивості зменшуються (збільшується атомний радіус).

2. Позитивно заряджені йони металів Me^{II+} . Всі катіони металів в тій чи іншій мірі проявляють окислювальні властивості. З них більш сильними є катіони металів у вищому СО.

3. Складні йони та молекули, що містять атоми металу у вищому СО ($KMn^{+7}O_4$, $K_2Cr_2O_7$, $Pb^{+4}O_2$), у якому вони намагаються перейти в стан з меншим значенням СО (Mn^{+2} , Cr^{+3} , Pb^{+2}).

4. Складні йони та молекули, що містять атоми неметалу в стані позитивного СО. До них відносяться кисневмісні кислоти, утворюючі їх оксиди та солі ($HN^{+5}O_3$, $H_2S^{+6}O_4$ (конц.), $HCl^{+5}O_3$, $NaCl^{-1}O$ та ін.). Зданого стану ці неметали стараються перейти в стан з меншим значенням СО. При цьому в залежності від відновника дані окислювачі можуть відновлюватись до різних продуктів. Наприклад $H_2S^{+6}O_4 \leftrightarrow S^{+4}, S^0, S^{-2}$.

19.1.2 Відновники.

1. Нейтральні атоми – атоми металів (всі s- (крім He), d-, f- та 10 p-елементів). В періоді зліва направо відновні властивості зменшуються (збільшується число електронів на зовнішньому рівні, збільшуються неметалічні властивості). В головних підгрупах відновні властивості зверху вниз збільшуються (збільшується радіус атома, кількість енергетичних рівнів, тому зовнішні електрони притягуються слабкіше).

2. Негативно заряджені йони неметалів (Cl^- , Br^- , I^- , S^{-2} та інші). Відновна здатність аніонів неметалів в групі при однаковому заряді збільшується зверху вниз (збільшується радіус йона).

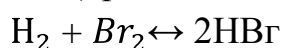
3. Позитивно заряджені йони металів у нижчому СО (Fe^{+2} , Sn^{+2} , Mn^{+2} , та інші). Катіони металів можуть бути відновниками, якщо у них є стани з вищими СО ($Sn^{+2} - 2e \leftrightarrow Sn^{+4}$, $Fe^{2+} - 1e \leftrightarrow Fe^{+3}$).

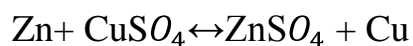
4. Складні йони та молекули, що містять атоми в стані проміжного СО (SO_3^{2-} , NO_2^- , CrO_2^- , $[Fe(CN)_6]^{4-}$).

19.2 Класифікація окислювально-відновних реакцій (ОВР)

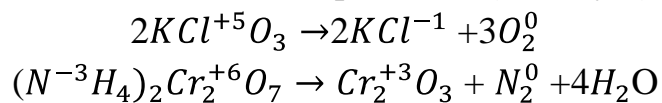
Всі ОВР ділять на 3 групи: міжмолекулярні, внутрішньомолекулярні та диспропорціювання.

1. Міжмолекулярні ОВР – реакції, в яких окислювач та відновник входять до складу різних речовин (простих або складних).

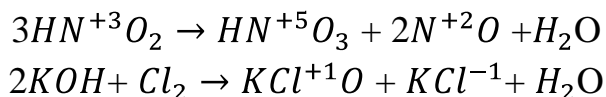




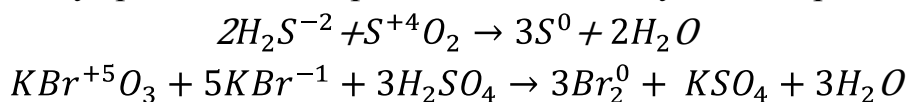
2. Внутрішньомолекулярні ОВР — ті реакції, в яких окислювач та відновник знаходяться в одній і тій же речовині (молекулі).



3. Реакції диспропорціювання (реакції дисмутації) — ті реакції, молекули або йони однієї і тієї ж речовини реагують між собою як окислювач та відновник.



Примітка: деякі автори серед міжмолекулярних ОВР окремо виділяють реакції конмутації (синпропорціювання) — ті реакції, в яких атоми одного і того ж елемента з різними СО переходять в однакову СО, наприклад:



19.3 Методи складання рівнянь ОВР

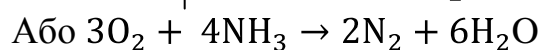
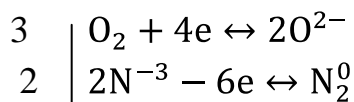
Всі хімічні рівняння протікають у відповідності з законом збереження енергії та маси речовин.

При складанні рівнянь ОВР необхідно дотримуватись такої послідовності: у вихідних речовинах спочатку записують окислювач, потім відновник і середовище (якщо це необхідно), в продуктах реакції - спочатку продукт відновлення окислювача, потім продукт окислення відновника, та інші речовини які не приймають участі в ОВР.

Застосовуючи 2 метода складання рівнянь ОВР:

- а) Метод електронного балансу;
- б) Метод напівреакції.

Метод електронного балансу оснований на порівнянні СО атомів у вихідних та кінцевих речовин, враховуючи, що число електронів, прийнятих окислювачем повинно дорівнювати числу електронів, відданих відновником.



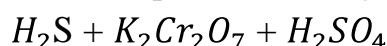
Відмінною особливістю методу напівреакцій є те, що у напівреакцію записують не тільки прості речовини та їх елементарні йони, а також молекули складних речовин та складні йони сильних електролітів. Цей метод може застосовуватись тільки для водних розчинів, при цьому враховується реакція середовища, в якому починається реакція. Окислювачі та відновники

в напівреакцію записуються у вигляді йонів (сильні електроліти) та молекул (слабі електроліти, неелектроліти, гази, осад).

Середовище	Надлишок кисню	
	Реагуючі речовини	Продукти реакції
Кисле	На кожен атом кисню $2H^+$ $MnO_4^- + 8H^+$	Подвійну кількість H_2O $Mn^{+2} + 4H_2O$
Нейтральне , лужне .	На кожен лишній атом кисню одну молекулу $H_2OMnO_4^- + 2H_2O$	Подвійну кількість OH^- $MnO_2 \downarrow + 4OH^-$
	Недостаток кисню	
Нейтральне	На кожен недостаючий атом кисню одну молекулу $H_2ONNO_2^- + H_2O$	Подвійну кількість $H^+NO_3^- + 2H^+$
Лужне	На кожен недостаючий атом кисню $2 OH^-SO_3^{2-} + 2OH^-$	Еквівалентне число H_2O $SO_4^{2-} + H_2O$

19.4 Окисно-відновлювальні реакції які протікають у кислому середовищі

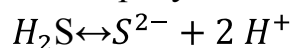
Роздивимося складання реакцій на прикладі реакції взаємодії сірководню з дихроматом калію в сірчанокиислому середовищі.



При складанні рівняння реакції умовно додержуються такої послідовності: в початкових речовинах спочатку записують відновник, а потім окислювач і середовище, якщо це необхідно; в продуктах реакції — спочатку продукт окислювання, потім продукт відновлення і інші речовини. В даному випадку, під час пропускання сірководню через розчин дихромату калію він мутніє, так як виділяється елементарна сірка із сірководню. Сірководень, слабкий електроліт, записують в вигляді молекули.

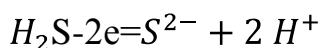


Так як реакція середовища кисла, два йони водню, які входять в молекулу сірководню переносять в праву частину рівняння:

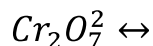


Потім урівнюють спільний заряд лівої і правої частини рівняння шляхом віднімання електронів від відновника. Спільний заряд правої

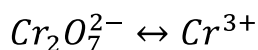
частини рівняння +2, лівої – 0, тому треба відняти два електрони і замінити стрілку на знак дорівнює:



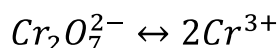
Окислювачем в даному випадку являється дихромат калію. Сильний електроліт, тому в напівреакції записують дихромат аніон:



Виходячи з властивостей дихромату калію, потрібно знати, що дихромат аніон в кислому розчині відновлюється до Cr^{3+} :



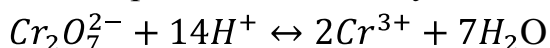
Потім потрібно урівнювати безкисневі йони, тобто в даному випадку йони хрому:



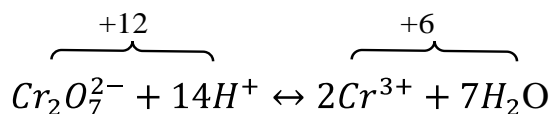
Після цього урівнюють кількість атомів кисню. В кислому середовищі керуються наступним положенням: в ту частину рівняння напівреакції, де маються надлишкові йони кисню додають протони (H^+). На кожний надлишковий кисень додають два протони. В даному випадку в лівій частині сім йонів кисню, в правій немає жодного. Тому, потрібно прибавити в ліву частину напівреакції 14 протонів:



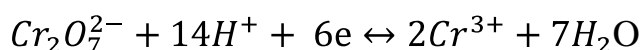
В другу частину рівняння дописують стільки молекул води, скільки утворюється з добавлених протонів і з надлишку йонів кисню. Тому в праву частину рівняння необхідно прибавити 7 молекул води.



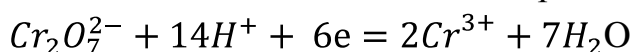
Наступним етапом являється зрівнювання зарядів правої та лівої частини рівняння напівреакції шляхом додавання електронів в ліву частину рівняння:



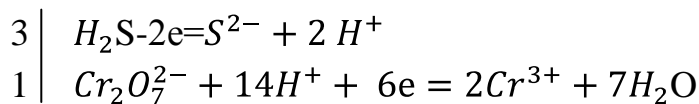
В правій частині рівняння спільний заряд дорівнює +6 (два йони Cr^{3+} , молекули води нейтральні). Спільний заряд лівої частини дорівнює +12 ($Cr_2O_7^{2-}$ та $14H^+$). Значить, потрібно в ліву частину рівняння напівреакції додати 6 електронів:



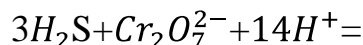
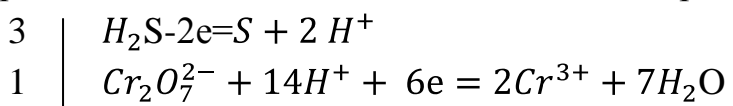
Після цього можна замінити знак \leftrightarrow на знак дорівнює:



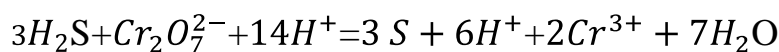
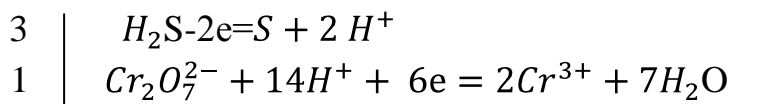
Потім підбирають множники шляхом підбирання найменшого кратного для числа відданих і прийнятих електронів, щоб кількість відданих відновником електронів була рівна кількості електронів, прийнятих окислювачем.



Під рівнянням реакції проводять риску і додають ліву частину рівняння напівреакції окислення із лівою частиною напівреакції відновлення:

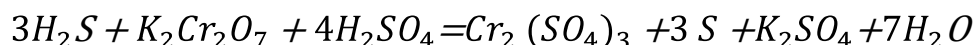


Аналогічно сумують праву частину рівняння напівреакції:



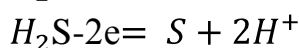
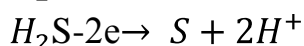
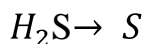
Потім скорочують однакові молекули та йони. В даному випадку в лівій частині рівняння напівреакції $14H^+$, в правій $6H^+$.

Їх потрібно скоротити з урахуванням множників, тоді в лівій частині залишається $8H^+$. Після цього переносимо коефіцієнти в молекулярне рівняння:

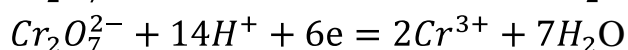
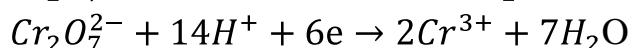
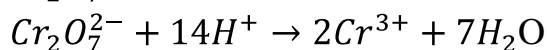
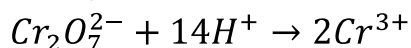
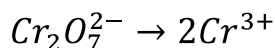
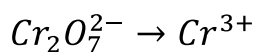


На основі викладеного можна скласти послідовність запису напівреакції для відновника та окиснювача, тобто алгоритм:

Для відновника:

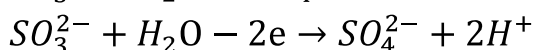
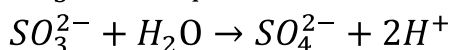
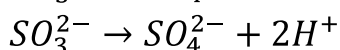
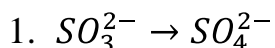


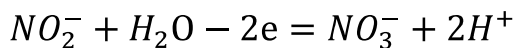
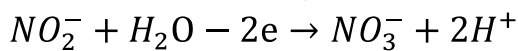
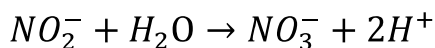
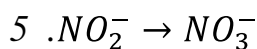
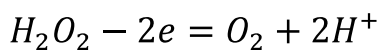
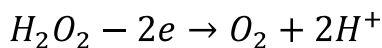
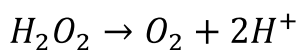
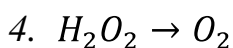
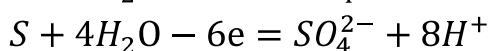
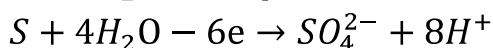
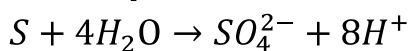
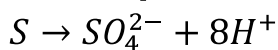
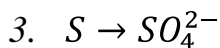
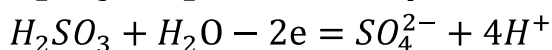
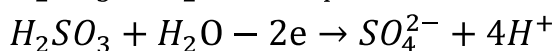
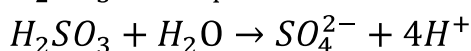
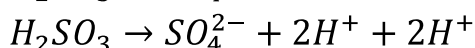
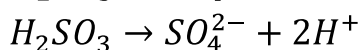
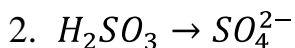
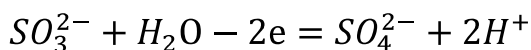
Для окиснювача:



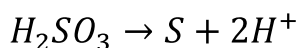
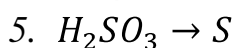
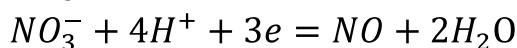
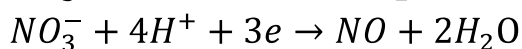
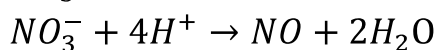
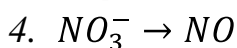
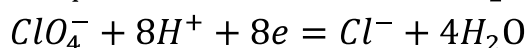
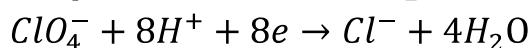
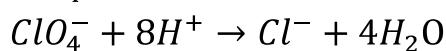
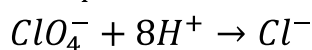
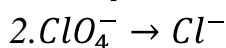
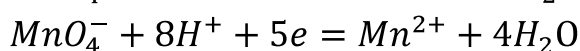
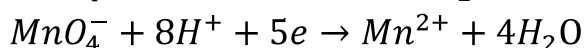
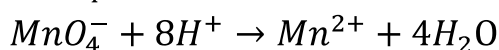
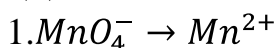
Нижче приведені деякі алгоритми для відновників та окиснювачів.

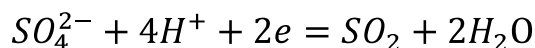
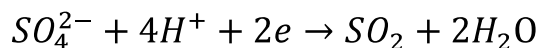
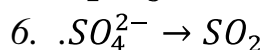
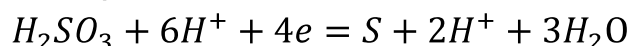
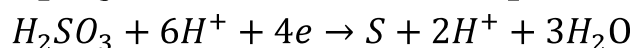
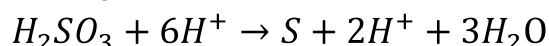
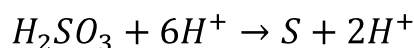
Для відновників:



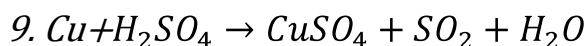
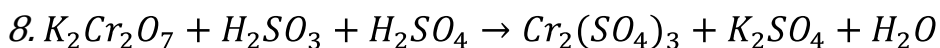
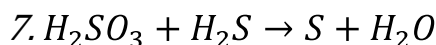
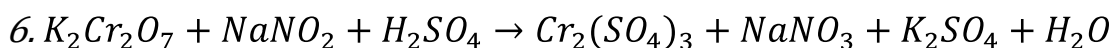
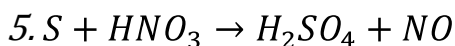
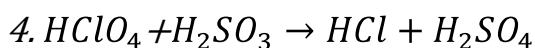
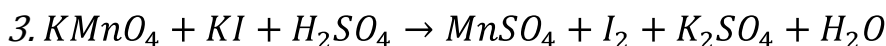
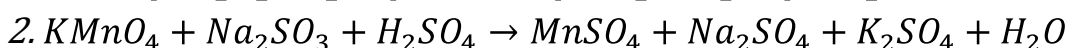
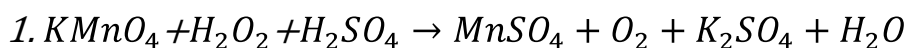


Для окиснювачів:



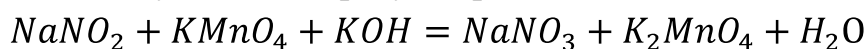


Користуючись приведеними вище алгоритмами, скласти методом напівреакцій слідуючі рівняння реакцій:

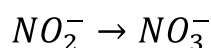


19.5 Окислювально-відновні реакції які протікають в лужному середовищі

При написанні хімізму напівреакції в даному випадку треба врахувати, що надлишковими в лужному середовищі являються йони гідроксогрупи (OH^-). Тому в напівреакцію записуються йони гідроксогрупи або молекули води. Наприклад, треба розписати методом напівреакції взаємодію перманганату калію з нітритом натрію в присутності гідроксиду калію з утворенням манганату калію, нітрату натрію і води:



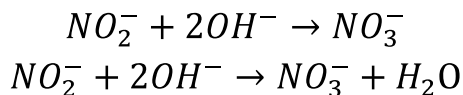
В даному випадку відновником являється нітрит натрію і окислюється до нітрату натрію. Нітрит і нітрат натрію являються сильними електролітами, тому в напівреакцію записуємо нітрит-аніон і продукт його окислення – нітрат-аніон:



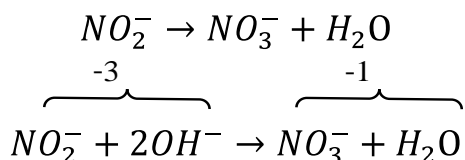
Як видно, в лівій частині рівняння є два йони кисню, в правій - три. В лужному середовищі для зрівнювання йонів кисню лівої і правої частини рівняння треба ознайомитись із наступними положеннями: в ту частину рівняння, де є недостача йонів кисню добавляють гідроксид-йон. Необхідно запам'ятати, що в лужному середовищі на кожний недостаючий йон кисню добавляють два гідроксид-аніони, в другу частину рівняння переносять

стільки молекул води, скільки може утворитись із добавлених гідроксид-йонів.

В даному випадку в лівій частині рівняння недостає одного йону кисню, значить добавляють два гідроксид-йони, в праву частину рівняння переносять молекулу води.

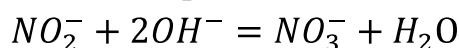


Можна урівнювати йони кисню лівої і правої частини рівняння, розмірковуючи таким чином, і отримаємо такі ж результати: у ту частину напівреакції, де є надлишок йонів кисню добавляють воду. Причому, на кожен лишній йон кисню добавляють молекулу води, а в другу частину рівняння переносять стільки гідроксид-йонів, скільки утворюється із добавлених молекул води надлишку йонів кисню:

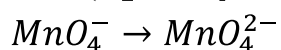


Заряд лівої і правої частини рівняння напівреакції урівнюють аналогічно, як і для реакцій, що протікають в кислому середовищі. Загальний заряд лівої частини рівняння дорівнює -1, а правої частини -3. Необхідно відняти два електрони від відновника. $NO_2^- + 2OH^- - 2e \rightarrow NO_3^- + H_2O$

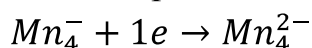
Замінюють стрілку на знак дорівнює



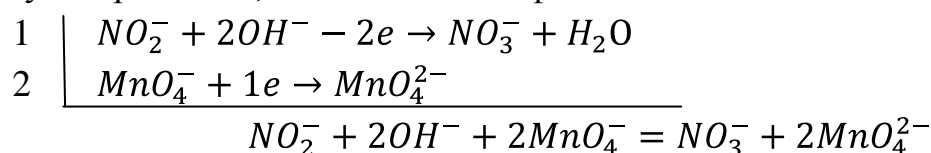
Окисником у даному випадку являється перманганат калію ($KMnO_4$) і відновлюється до манганату калію (K_2MnO_4)



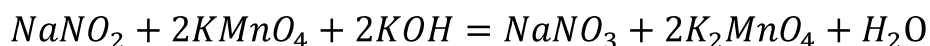
Тут необхідно урівняти тільки заряд, тоді як кількість йонів марганцю і кисню однакова в обох частинах напівреакції:



Підбирають коефіцієнти для кількості відданих і приєднаних електронів і сумують рівняння, множачи на коефіцієнти:



Одноименних йонів в лівій і правій частині рівняння немає. Переносять коефіцієнти в молекулярні рівняння.



Нижче показані алгоритми для відновників і окисників в напівреакціях, які протікають в лужному середовищі.

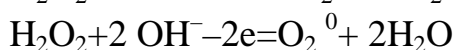
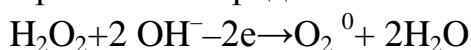
Для відновників:

- $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$
 $\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$
 $\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^- - 2e \rightarrow \text{MnO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^- - 2e = \text{MnO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$
 $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$
 $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- - 2e \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- - 2e = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Br}_2 \rightarrow \text{BrO}_3^-$
 $\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{BrO}_3^-$
 $\text{Br}_2 + 12\text{OH}^- \rightarrow 2\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O}$
 $\text{Br}_2 + 12\text{OH}^- - 10e \rightarrow 2\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O}$
 $\text{Br}_2 + 12\text{OH}^- - 10e = 2\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2$

В даній напівреакції кисню однаково у правій і лівій частині.

В лівій частині рівняння є два протони, так як середовище лужне, необхідно для зв'язування протонів у ліву частину напівреакції додати два гідроксид-йони: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2$, а в праву частину рівняння перенести дві молекули води: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2^0 + 2\text{H}_2\text{O}$

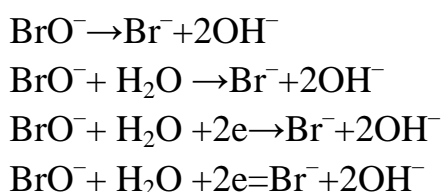
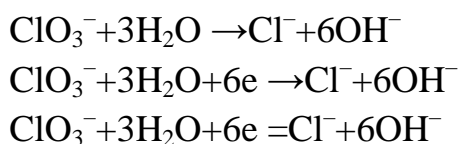
Урівнюють заряд :



- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}_4^{2-}$
 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{FeO}_4^{2-}$
 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 10\text{OH}^- \rightarrow 2\text{FeO}_4^{2-}$
 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 10\text{OH}^- - 6e \rightarrow 2\text{FeO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$
 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 10\text{OH}^- - 6e = 2\text{FeO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$

Для окислювачів:

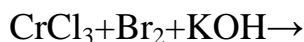
- $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$
 $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$
 $\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$
 $\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$
 $\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$
- $\text{ClO}_3^- \rightarrow \text{Cl}^-$
 $\text{ClO}_3^- \rightarrow \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$



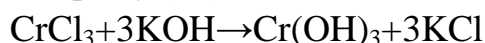
Користуючись приведеним алгоритмом, скласти наступні рівняння реакції:

1. $\text{MnO}_2 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
2. $\text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KBrO}_3 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$
3. $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
4. $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
5. $\text{MnO}_2 + \text{KNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
6. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{FeO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$

Реакцію взаємодії брому з хлоридом хрому (III) треба розглядати окремо:



При додаванні еквівалентної кількості лугу до розчину хлориду хрому (III) випадає в осад гідроксид хрому (III):



Гідроксид хрому (III) має амфотерні властивості і при додаванні надлишку лугу розчиняється з утворенням гексагідроксо (III) хромату калію $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$



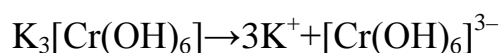
Бром також взаємодіє з розчином лугу, при цьому утворюється гіпобромит калію (KBrO) і бромід калію (KBr):



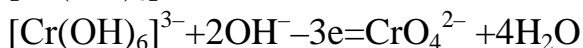
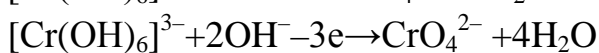
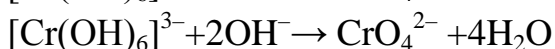
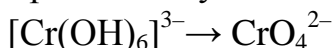
Гіпобромит калію являється сильним окисником і окислює гексагідроксо (III) хромат калію до хромату калію, тому реакцію між хлоридом хрому (III) і бромом в лужному середовищі треба записувати так:



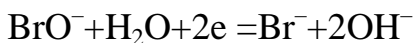
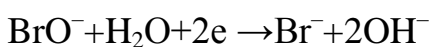
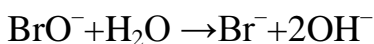
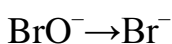
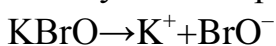
Алгоритм для гексагідроксо (III) хромату калію, який, як сильний електроліт, дисоціює як комплексна сполука на внутрішню і зовнішню сферу:



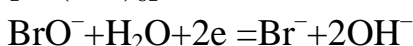
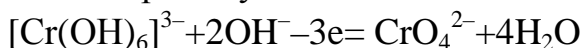
Треба записувати:



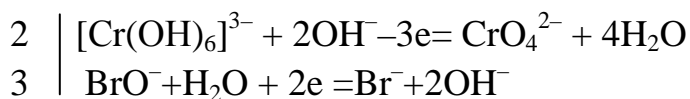
Записуємо алгоритм для гіпобромиту калію:



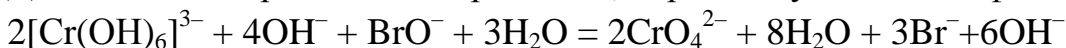
Випишуємо кінцеві рівняння алгоритму для гексагідроксо (III) хромату калію то гіпобромиту калію:



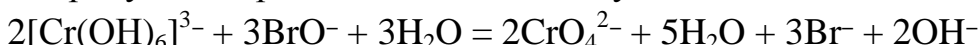
Зрівнюємо кількість відданих і прийнятих електронів.



Додаємо ліві і праві частини рівняння, перемножуючи на коефіцієнти



Скорочуємо гідроксо-аніони та молекули води.



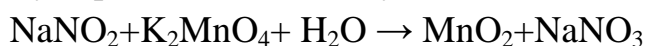
Записуємо молекулярне рівняння реакції:



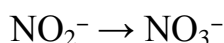
19.6 Реакції окислення-відновлення, які протікають в нейтральному середовищі

При складанні цього типу реакцій треба враховувати ту ситуацію, що в нейтральному середовищі концентрація гідроксид-йонів ($\text{H}^+ = \text{OH}^-$), тому на початку реакції середовище нейтральне, тому в молекулярному рівнянні і при складанні схеми налів реакцій для відновника і окисника в ліву частину рівняння дописують тільки воду.

Наприклад: реакція між перманганатом калію і нітритом натрію, яка протікає в нейтральному середовищі, по наступній схемі:



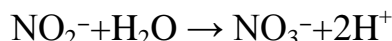
Відновником являється нітрит-йон (NO_2^-) і окислюється до нітрат-йону (NO_3^-):



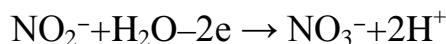
В лівій частині схеми напівреакції два йони кисню, в правій – три. На кожен йон кисню, якого недостає, додають молекулу води.



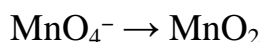
Зараз в лівій і в правій частині схеми рівняння йонів кисню однаково, тобто по три. Два йони водню із молекули води, яку додали, переносять в праву частину схеми напівреакції:



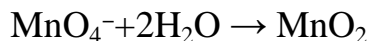
Підраховують заряд правої і лівої частини рівняння, він відповідно дорівнює +1 і -1. Звідси випливає, що необхідно відняти два електрони від відновника:



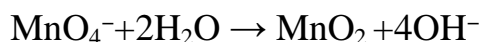
Окисником являється перманганат-йон, який в нейтральному середовищі відновлюється до диоксиду марганцю (MnO_2)



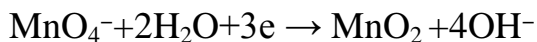
В даному випадку в лівій частині схеми напівреакції чотири йони кисню, в правій – два. На кожний надлишковий йон кисню добавляють молекулу води:



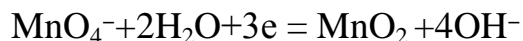
Зараз в лівій частині схеми напівреакції загальна кількість йонів кисню дорівнює шести, в правій два. Для їх урівнювання в праву частину рівняння переносять гідроксид-йони, які утворюються із добавлених молекул води і двох надлишкових йонів кисню, в даному випадку із двох молекул води і двох надлишкових йонів кисню утворюються чотири гідроксид-йони.



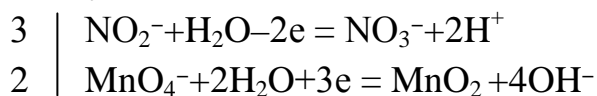
Зараз кількість всіх йонів в обох частинах схеми напівреакції рівна. Для урівнювання заряду необхідно в ліву частину рівняння додати три електрони:



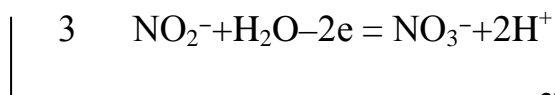
Замінюють стрілку на знак дорівнює.

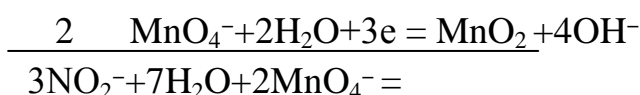


Підставляють коефіцієнти, щоб кількість відданих і приєднаних електронів була однаковою.

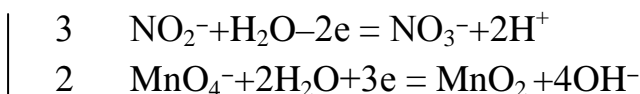


Додають в ліву частину схеми напівреакції відновника і окисника, множачи на відповідні коефіцієнти:

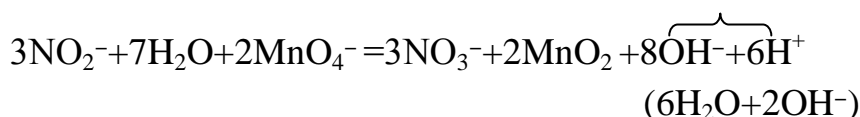




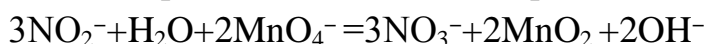
Аналогічно додають праву частину схеми напівреакції:



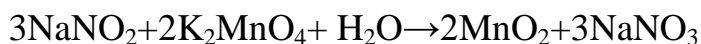
Як видно із йонного рівняння, в правій частині рівняння є 6H^+ і 8OH^- , які утворюють шість молекул води і два гідроксид-йона зостануться в надлишку:



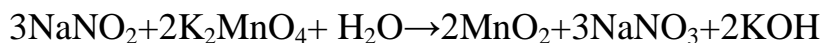
Молекули води лівої і правої частини йонного рівняння скорочують:



Розставляють коефіцієнти в молекулярному рівнянні:



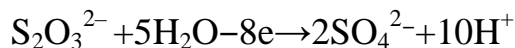
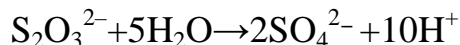
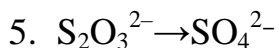
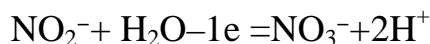
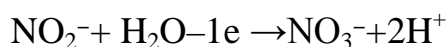
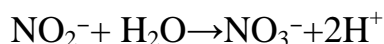
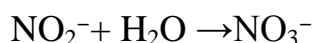
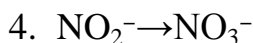
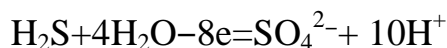
Йони калію в окислювально-відновних процесах не приймали участь, а в першій частині йонного рівняння є два гідроксид - йони, відповідно, в праву частину молекулярного рівняння необхідно додати дві молекули гідроксиду калію:



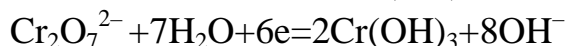
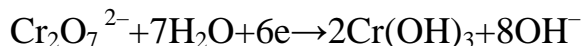
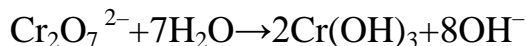
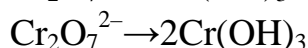
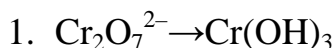
Нижче показані алгоритми відновників і окисників реакцій, які протікають в нейтральному середовищі.

Для відновників:

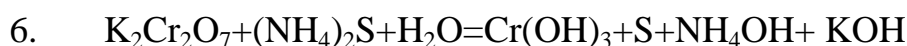
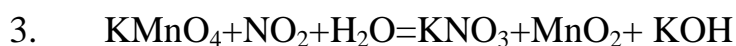
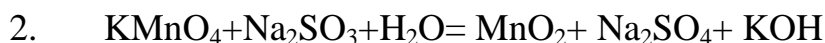
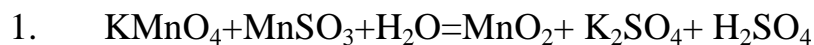
- $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_2$
 $\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2$
 $\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$
 $\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$
 $\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e} = \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$
- $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$
 $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$
 $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$
 $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} - 2\text{e} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$
 $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} - 2\text{e} = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$
- $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$
 $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$
 $\text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 8\text{H}^+$
 $\text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} - 8\text{e} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+$



Для окисників:



Користуючись приведеними алгоритмами скласти методом напівреакцій наступні рівняння реакцій:

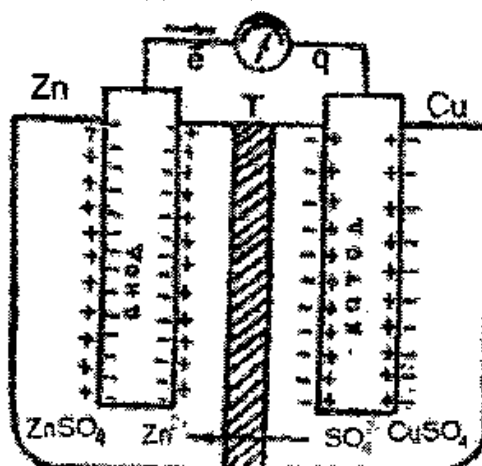


В ОВР перехід електронів від відновника до окислювача відбувався безпосередньо при контакті частинок з перетворенням енергії хімічної реакції в теплову. Але ці реакції можна проводити в таких умовах, коли процес окислення та відновлення просторово розділені, тобто відновник віддає електрони окислювачу через провідник електрики, в результаті чого утворюється електричний струм.

19.7 Електродні потенціали - міра окислювально-відновних властивостей речовин

Енергія хімічної реакції перетворюється в електричну в гальванічних елементах. Простий гальванічний елемент можна скласти з двох металів, занурених в розчини їх солей; розчини містяться в посудині, розділеній

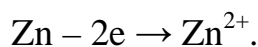
напівпроникною перегородкою (діафрагмою), що не допускає змішання розчинів. Як приклад, розглянемо мідно–цинковий елемент (див. малюнок):



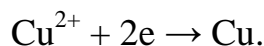
Ліва частина посудини, розділена діафрагмою, заповнена розчином $ZnSO_4$, права — розчином $CuSO_4$. В розчин $ZnSO_4$ занурена цинкова пластинка, а в розчин $CuSO_4$ — мідна. В результаті взаємодії між електродом (пластинкою) і розчином електрод отримує електричний заряд. Різниця потенціалів, виникаюча на межі метал-розчин електроліту, називають електродним потенціалом, його величина і знак (+ або –) залежать від природи металу та розчину, в якому він знаходиться.

В даному прикладі цинкова пластинка заряджається негативно, а мідна – позитивно. Якщо обидві пластинки з'єднати електричним провідником, то електрони з цинкової пластинки будуть переходити на мідну, в колі з'являється електричний струм, яким можна виміряти гальванометром.

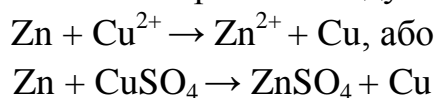
Зменшення числа електронів в цинку компенсується переходом в розчин катіонів цинку, тобто розчиненням цинкового електроду (процес окислення):



Збільшення числа електронів у міді компенсується розрядженням йонів міді, що містяться в розчині, та осадження міді на мідному електроді (процес відновлення):



Пориста перегородка (діафрагма) дозволяє йонам солі переміщуватись з одного розчину в другий. В елементі протікає наступна реакція:



Для кількісної характеристики ОВР користуються величинами електродних потенціалів, тобто різницею потенціалів між металом та розчином його солі. Оскільки безпосередньо виміряти електродний потенціал

неможливо, тому визначають по відношенню до так званого нормального водневого електроду, потенціал якого прийнято за нуль.

Знаючи величину електродних потенціалів, можна визначити електрорушійну силу (ЕРС), що дорівнює різниці потенціалів окислювача та відновника.

$$ЕРС = E_{ок.} - E_{від.}$$

Кожний гальванічний елемент має (при відомих концентраціях реагуючих речовин) відповідну ЕРС, яка визначається різницею потенціалів складаючих його напівелементів.

В кожній окислювально-відновній парі розділяють окислену форму, утворену елементом, що знаходиться у вищому СО, та відновлену форму, утворену елементом в нищому СО. Окислена форма окислювально-відновної пари являється окислювачем, а відновлена – відновником. Окислювально-відновні потенціали залежать не лише від природи окислювача та відновника, а також від їх концентрацій, температури, тиску.

Окислювально-відновний потенціал (E) в залежності від співвідношення між концентраціями окислювача та відновника і температури вираховують по рівнянню Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[OK]}{[відн.]};$$

E_0 – стандартний потенціал;

R – універсальна газова постійна. 8,314 Дж/кмоль;

T – температура, К;

n – число електронів, приймаючих участь в напівреакції;

F – число Фарадея, 96484,6 Кл/моль.

Якщо в формулу підставити числові значення констант і перейти від натуральних логарифмів до десяткових, то при $t=18^\circ\text{C}$ получимо:

$$E = E_0 + \frac{0,058}{n} \ln \frac{[OK]}{[відн.]},$$

а при $t=25^\circ\text{C}$:

$$E = E_0 + \frac{0,058}{n} \ln \frac{[OK]}{[відн.]}$$

Крім концентрації окислювача та відновника величина реального окислювально-відновного потенціалу залежить від концентрації H^+ . Наприклад, в концентрації відновлення MnO_4^- в кислому середовищі:



$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^2}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Знаючи окислювально-відновні потенціали можна визначити напрямок протікання ОВР. Відомо, що гальванічний елемент працює при умові, якщо різниця потенціалів позитивна величина (>0). Значить, ОВР може протікати в даному напрямі, якщо електрорушійна сила більше 0. Наприклад: визначити, чи буде проходити пряма реакція:



$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ В}$$

$$E_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = +0,54 \text{ В}$$

$$EPC = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0,77 - 0,54 = 0,23 \text{ В}$$

$EPC > 0$, пряма реакція буде протікати.



$$EPC = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = 0,77 - 1,06 = -0,29 \text{ В}$$

Пряма реакція протікати не буде.

ОВР протікають в сторону утворення слабких окислювачів та відновників з сильніших. З усіх можливих при даних умовах ОВР в першу чергу протікає та, що має найбільшу EPC.

Стандартні електронні потенціали багатьох окислювально-відновних систем визначені та вказані в таблиці. При користуванні таблицею окислювально-відновних потенціалів необхідно керуватись слідуючим:

a) метали та йони з потенціалами меншими, ніж потенціал водню ($E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,00 \text{ В}$), витісняють водень з кислот, а метали та йони з потенціалами, більшими 0, не витісняють;

б) метали та йони з потенціалом менше потенціалу якого-небудь другого металу (чи йону) витісняють останнього з його солей або відновляють катіон до іншого ступеню окислення;

в) найсильніші відновники – атоми лужних та лужноземельних металів, найслабкіші відновники – благородні метали та йони галогенів (за винятком Г):

г) найсильніші окислювачі - молекули галогенів (F_2 , Cl_2), йони металів у вищому СО, складні йони та молекули, що містять атоми неметалу в стані позитивного СО, а також йони благородних металів.

Таблиця стандартних окислювально-відновних потенціалів дозволяє:

a) по знаку та величині потенціалу встановити, які властивості (окислювальні чи відновні) будуть проявляти атоми, молекули або йони в хімічних реакціях;

б) визначити зміну стандартного потенціалу в залежності від характеру середовища;

в) встановити, яка із сполук, утворюваних даним елементом, буде найсильнішим відновником або окислювачем;

г) визначити можливість протікання окислювально-відновної реакції в даному напрямку.

Комбінуючи дані таблиці окислювально-відновних потенціалів можна розрахувати електрорушійну силу (або константу рівноваги) приблизно для 85000 реакції.

Тема 20. Реакції комплексоутворення. Координаційні сполуки

Величезна кількість біологічних процесів є реакціями комплексоутворення – фотосинтез зеленого листа, тобто утворення хлорофілу; перенесення кисню кров'ю в живих організмах, багато ферментативних біопроцесів. Хлорофіл і гемоглобін, вітамін В₁₂ – це приклади широко відомих комплексних сполук Магнію, Заліза, Кобальту. Найбільшу схильність до комплексоутворення проявляють d-елементи періодичної системи Д.І.Менделєєва. Переважна більшість цих металів, їх йонів входять до складу живих організмів і рослин.

В живому організмі комплексні сполуки виконують різні функції накопичення і перенесення енергії та речовин, участі в окислювально-відновних процесах. У медичній та фармацевтичній практиках комплексні сполуки застосовують для лікування артритів, злоякісних утворень, для виведення солей важких металів з організму. Останнім часом отримані нові лікарські засоби з групи комплексів, які використовуються для розчинення каменів у нирках, сечовому міхурі.

Комплексні сполуки використовують також в хімічному аналізі для виявлення і розділення елементів, розчинення опадів, кількісного визначення методом комплексометрії. Утворення комплексів має велике значення для зменшення жорсткості води. У зв'язку з великим значенням комплексних сполук необхідно розглянути основні положення теорії комплексних сполук, їх класифікацію, номенклатуру, хімічні властивості, властивості і поведінку їх у водних розчинах.

20.1 Координаційна теорія А. Вернера. Склад комплексних сполук

У 1893 році швейцарський хімік А.Вернер систематизував відомі на той час дані, створив координаційну теорію.

Основні положення теорії наступні:

I. Більшість елементів проявляють два типи валентності:

- головну валентність: за рахунок цієї валентності утворюються сполуки першого порядку, наприклад: HCl, H₂O, SO₂, SO₃, H₂SO₄ і так далі

- побічну валентність: насичення побічної валентності лежить в основі утворення сполук вищого порядку, наприклад: NH₄Br, [Co(NH₃)₆]Cl₃, [Al(H₂O)₆]Cl₃. Такі сполуки називаються комплексними сполуками.

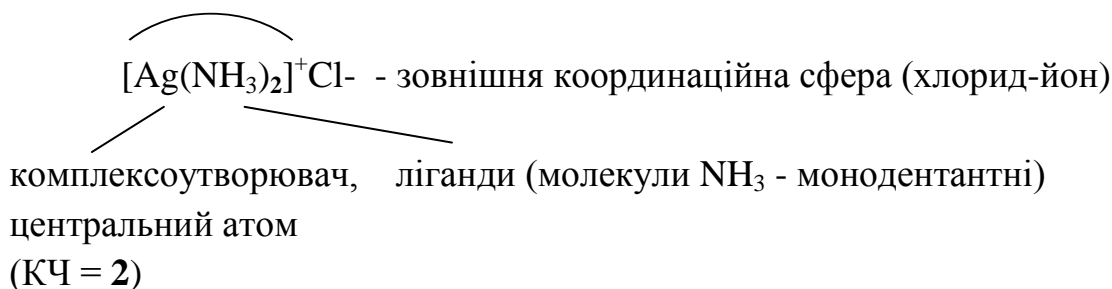
II. Кожен елемент (особливо d-елементи) прагне наситити як головну, так і побічну валентності.

III. Комплексні сполуки мають центричну будову, тобто всі групи, які входять до їхнього складу, певним чином розподілені навколо атома (йона) – комплексоутворювача (центрального атома).

Комплексними сполуками називаються хімічні сполуки, до складу кристалічної решітки яких входять складні частинки, що складаються з центрального атома (йона) і що оточують його лігандов (молекули або йони; від лат. ligare – зв'язувати).

Схема будови комплексних сполук з комплексним йоном

внутрішня координаційна сфера
комплекс, комплексний катіон



внутрішня координаційна сфера
комплекс, комплексний аніон

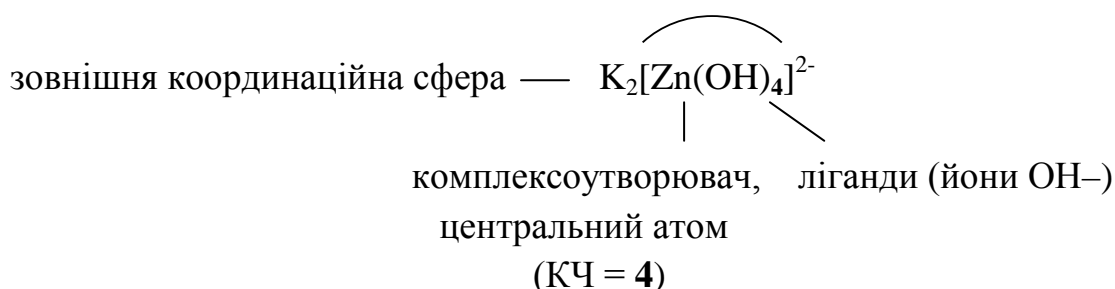
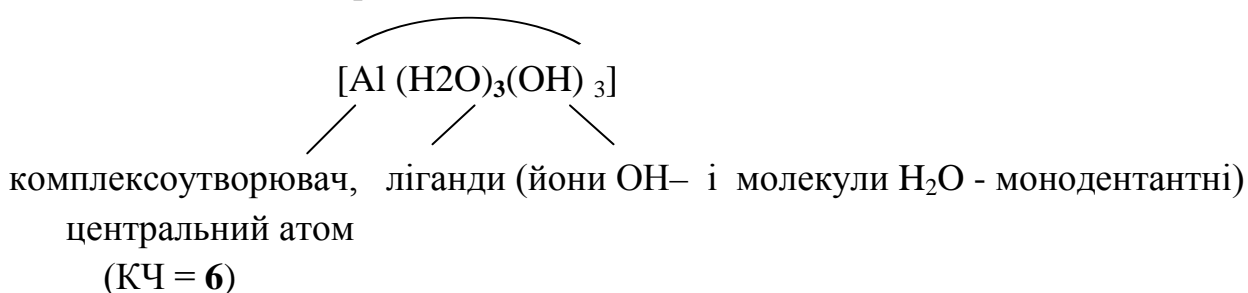


Схема будови нейтрального комплексу (комплексу без зовнішньої сфери)

внутрішня координаційна сфера
нейтральний комплекс



Комплексоутворювачем можуть бути атоми практично всіх елементів періодичної системи Д.І. Менделєєва або їх йони. Частіше всіх комплексують є d- і f-елементи (елементи побічних підгруп періодичної системи, наприклад Zn, Cu, Fe, Cr, Mn і тому подібне) і їх катіони. Лужноземельні метали і неметали (наприклад, B, Si, P, As) – менш активні комплексують.

Комплексоутворювач характеризується координаційним числом (КЧ) – числом, яке показує, скільки простих (монодентантних) лігандов

координується навколо центрального атома, або можна сказати інакше, КЧ – це число зв'язків, за допомогою яких ліганди з'єднуються з комплексоутворювачем. Воно залежить від природи комплексоутворювача і лігандов і, як правило, в два рази більше абсолютного значення його ступеня окислення. Найбільш характерне КЧ рівне 2, 4, 6.

Таблиця 20.1

Можливі значення КЧ для деяких комплексоутворювачей:

Координаційне число, КЧ	2	4	4 або 6	6
Комплексоутворювачі	Ag + Au + Cu +	Au 3+ Hg 2+ Pb 2+ Pt 2+ Sn 2+	Cd 2+ Co 2+ Cu 2+ Ni 2+ Zn 2+ Sc3+	Al 3+ Co 3+ Cr 3+ Fe 2+ Fe 3+ Mn 2+ Ni 3+ Pd 4+ Pt 4+ Sn 4+

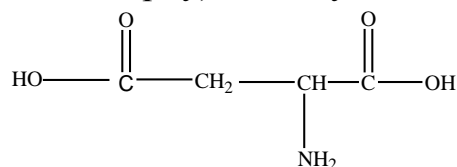
Класифікація лігандів:

Ліганди можуть займати в координаційній сфері одне або декілька місць, тобто з'єднуватися з центральним атомом за допомогою однієї або декількох зв'язків.

Розрізняють моно-, бі-, три- і полідентантні ліганди (dentatus – що має зуби). Прикладами монодентантних (простих, одновалентних) лігандів є молекули: NH₃, H₂O, CO, NO, однозарядні йони: OH⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻ і ін. Монодентантні ліганди з'єднуються з комплексоутворювачем за допомогою одного зв'язку.

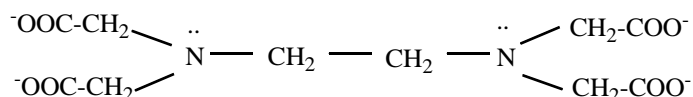
Бідентантні ліганди, наприклад аніони двоосновних кислот: SO₄²⁻, SO₃²⁻, CO₃²⁻, C₂O₄²⁻, молекула етилендіаміну NH₂-CH₂-CH₂-NH₂ (скорочено en) і більшість амінокислот утворюють з комплексоутворювачем два зв'язки.

До тридентантних можна віднести аспарагінову (2-амінобутандіову, аміноянтарну) кислоту:



До полідентантних відносяться поліамінополікарбонові кислоти,

наприклад едетат-йон, аніон ЕДТА (етилендіамінтетраацетатної, або етилендіамінтетраоцетової) кислоти:



Бі- і полідентантні ліганди утворюють з атомом (йоном) – комплексотворювачем циклічні комплекси, які також називаються хелатними, або хелатами (від греч. *chelate* – клішня), оскільки структура цих сполук нагадує клішні рака, якими ліганди як би захоплюють йони металів.

При цьому замкнутий цикл може утворюватися за рахунок координаційних зв'язків (рис. а), йонних зв'язків (рис. б) або змішаних зв'язків, тобто за рахунок координаційних і йонних зв'язків одночасно (рис. в). У останньому випадку сполуки називаються внутрішньоконкомплексним.

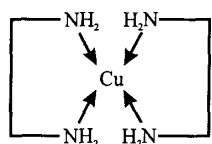


рис. а

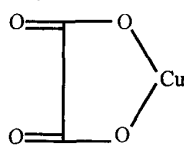


рис. б

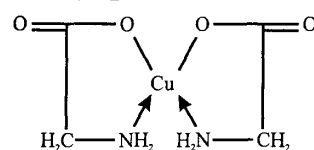


рис. в

Приведені схеми сполук декілька умовні, оскільки ризиками прийнято показувати в графічних формулах ковалентні зв'язки (загальні електронні пари між атомами, що з'єднуються), йонний же зв'язок – це електростатичне тяжіння між зарядженими частинками.

Хелатні комплекси мають велике біологічне значення.

20.2 Хімічний зв'язок в комплексних сполуках

Будова, фізико-хімічні і біологічні властивості комплексних сполук залежать від природи і сили хімічного зв'язку між комплексотворювачем і лігандами. Пояснив їх властивості і структуру А.Вернером та ввів поняття про головну і побічну валентність.

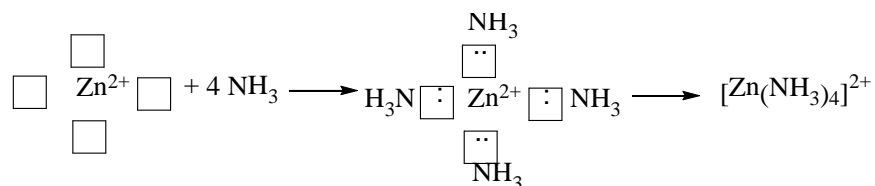
Утворення комплексних сполук відбувається за допомогою методу валентних зв'язків (МВЗ), теорії кристалічного поля (ТКП) і методу молекулярних орбіталей (ММО).

20.3 Метод валентних зв'язків (МВЗ)

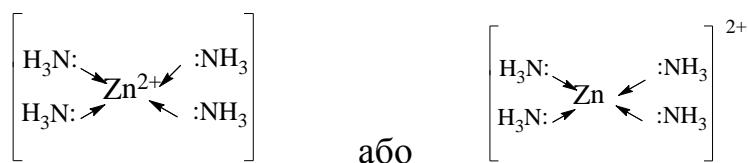
По методу валентних зв'язків утворення комплексних сполук відбувається за допомогою координаційних зв'язків (ковалентні зв'язки, утворені донорно-акцепторним способом) між комплексотворювачем і лігандами. Атом, що входить до складу молекули ліганда, є донором. Ліганд віддає неподілену пару електронів центральному атому (йону), який має певну кількість вільних атомних орбіталей, і виступає в ролі акцептора.

Нижче представлений механізм утворення комплексного йона на

прикладі $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



Щодо йону Цинку Zn^{2+} (акцептор) з електронною конфігурацією $3d^{10}$, то він має чотири вільні атомні орбіталі, які в свою чергу займають чотири молекули аміаку в процесі комплексоутворення. Атом Нітрогену, що має вільну пару електронів, виступає донором. Йон Цинку і чотири молекули аміаку утворюють комплексний катіон за допомогою чотирьох рівноцінних ковалентних зв'язків, утворених донорно-акцепторним способом. Такі зв'язки називаються *координаційними*. У графічних формулах комплексів ці зв'язки позначають стрілками, направленими від донора до акцептора:



Отже йон Zn^{2+} характеризується координаційним числом, рівним 4.

У утворенні координаційного зв'язку можуть брати участь ns -, np -, $(n-1)d$ - або nd -атомні орбіталі центрального атома, які піддаються гібридизації.

Гібридизація – це процес утворення з атомних орбіталей різної симетрії орбіталей однакової геометричної форми, рівноцінних по енергії. Так, за участю s - і p -орбіталей можливі три типи гібридизації sp -, sp^2 -, sp^3 -гібридизація; за участю d -орбіталей: sp^2d -, d^2sp^3 -, sp^3d^2 -гібридизація і ін.

Щоб встановити тип гібридизації атомних орбіталей і властивостей освічених сполук розглянемо механізм утворення комплексних йонів на прикладі $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{CrF}_6]^{3-}$.

В процесі утворення комплексу атоми Нітрогену шести молекул NH_3 (донори) віддають свої вільні електронні пари акцептору – йону Cr^{3+} . За для того, щоб ці шість пар електронів могли розміститися навколо йона Cr^{3+} , на його орбіталях відбувається перегрупування електронів таким чином, що два d -електрона злучаються, звільняючи дві орбіталі на $3d$ -підрівні. Вільні місця на $3d$ -, $4s$ -, $4p$ -підрівнях займають шість пар електронів атомів Нітрогену молекул NH_3

Таким чином, в результаті d^2sp^3 -гібридизації атомних орбіталей йона Cr^{3+} утворюється шість рівноцінних зв'язків центрального атома з лігандами,

направлених в просторі до вершини октаедра. Всі електрони даного комплексного йона є спареними, тому він володіє діамагнітними властивостями і відноситься до низькоспінових комплексів.

Щодо аніону $[\text{CrF}_6]^{3-}$, то комплексоутворювач Cr^{3+} не містить на d-підрівні електронних пар. Його вільні атомні орбіталі займають шість йонів F^- , які мають вільні пари електронів. Ці пари електронів займають одну 4s-, три 4p- і дві 4d-орбіталі зовнішнього електронного рівня, що обумовлює sp^3d^2 -гібридизацію. В результаті утворюється октаедр.

20.4 Теорія кристалічного поля (ТКП)

Основні принципи ТКП в тому, що між комплексоутворювачем і лігандами відбувається електростатична взаємодія, як при утворенні йонного зв'язку. Також треба враховувати вплив електростатичного поля лігандів на енергетику електронів центрального атома.

ТКП розглянемо на прикладі ціанідних комплексів Цинку і Феруму: $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ і $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Комплексний йон $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ має будову (sp^3 -гібридизація атомних орбіталей) тетраедра, а інший йон $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ має октаедричну будову (d^2sp^3 -гібридизація).

В результаті координації лігандів навколо комплексоутворювача, утворюється електростатичне поле, під дією якого відбувається розщеплювання орбіталей на два підрівні - з високим і низьким значенням енергії. Енергія розщеплювання біля одного і того ж центрального атома визначається природою лігандів. Спостерігається залежність: чим сильніше електростатичне поле утворюють ліганди, тим більше величина енергії розщеплювання. По здатності викликати розщеплювання енергетичних рівнів ліганди розміщують в такий ряд:



Також, в сильному полі лігандів разом з розщеплюванням d-орбіталей може відбуватися і спаровування електронів, які у вільному стані займають рівноцінні атомні орбіталі (відповідно до правила Гунда).

ТКП дає можливість пояснити причину появи фарбування деяких комплексів. Наприклад, розглянемо, чому комплексна сполука $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ – безбарвна, а червона кров'яна сіль $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ забарвлена.

Відомо, що речовина поглинає тільки ті кванти світла, енергія яких рівна енергії відповідних електронних переходів. Спектр поглинання і пов'язане з ним фарбування комплексів обумовлені переходом електронів з d-орбіталей, що має нижчу енергію, на d-орбіталі з вищою енергією. При поглинанні кванта світлової енергії йоном $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ можливий перехід електронів з d_ϵ - на d_γ -орбіталі, і тому він має характерне помаранчево-

червоне фарбування.

У комплексі $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ переходу електронів з d_{γ} - на d_{ϵ} -орбіталь неможливий, оскільки електронна конфігурація йона Zn^{2+} стійка (d -орбіталь з конфігурацією $3d^{10}$ - завершена). Тому дана речовина не поглинає енергію світлового випромінювання в діапазоні видимих хвиль і, отже, не забарвлено.

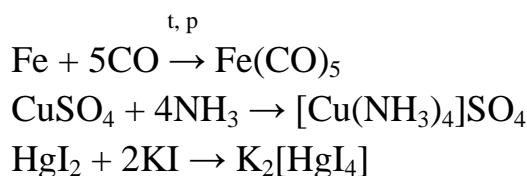
20.5 Метод молекулярних орбіталей (ММО)

Базується на уявленні про освіту молекулярних орбіталей МО шляхом комбінації атомних орбіталей АО комплексоутворювача і лігандів. Застосування цього методу для пояснення будови і властивостей комплексних сполук вимагає широкого розгляду теоретичних аспектів.

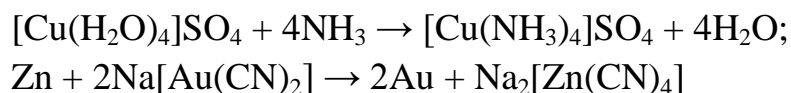
20.6 Способи отримання комплексних сполук

Комплексні сполуки утворюються за допомогою звичайних хімічних реакцій.

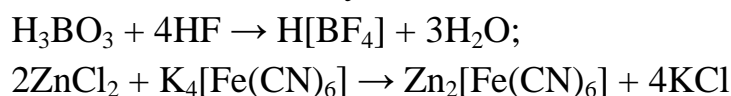
1. Реакція приєднання:



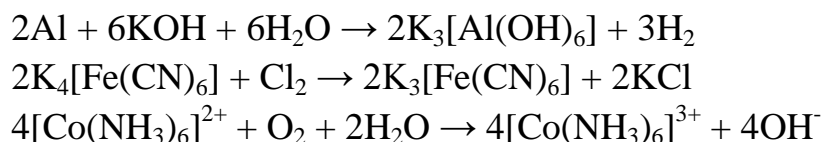
2. Реакція заміщення:



3. Реакція обміну:



4. Окислювально-відновні реакції:



20.7 Класифікація комплексних сполук

В даний час існує декілька класифікацій комплексних сполук.

1. Класифікація за природою лігандів:

Основою такої класифікації є природа лігандів, пов'язаних з комплексоутворювачем:

Ацидокомплекси (від лат. *acidum* - кислота) – лігандами є залишки

кислот: CN^- , Cl^- , Br^- , I^- , наприклад $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, залишки багатьох органічних кислот: оксалат- йон $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, залишки амінополікарбонічних кислот і т.д.;

Аміакати – лігандами є молекули аміаку NH_3 , наприклад $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$;

Аквакомплекси, як ліганди виступають молекули води: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$;

Гідроксокомплекси: ліганди – гідроксид-йони: $\text{K}_3[\text{Co}(\text{OH})_6]$;
Карбоніли металів: ліганди – молекули CO : $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$.

До складу внутрішньої сфери можуть входити одночасно залишки кислот і нейтральні групи, наприклад: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$. Такі комплекси називаються зміщаними.

Таблиця 20.2

Найбільш поширені ліганди:

Типи ліганд	Хімічна формула	Назва ліганд
Негативні йони	CH_3COO^-	ацетато-
	F^- , Cl^- , Br^- , I^-	фторо-, хлоро- бромо-, йодо-
	OH^-	гідроксо-
	CN^-	циано-
	SCN^-	родано-, тіоцианато-
	NO_2^-	нітро-
	NO_3^-	нітрато-
	SO_4^{2-}	сульфато-
	SO_3^{2-}	сульфіто-
	S^{2-}	тіо-, сульфідо-
	S_2^{2-}	дісульфідо-
	O_2^{2-}	пероксо-
Позитивні йони	NH_4^+	аммоній-
	OH_3^+	гідроксоній-
Нейтральні молекули	NH_3	амін-
	CO	карбоніл-
	H_2O	аква-
	NO	нітрозіл-
	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	триметіламін-

Хелатотворні	$C_2O_4^{2-}$	оксалато-
	$NH_2-CH_2-COO^-$	гліцинато-
	$NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$	етілендіамін- (скорочено en)

2. По характеру електричного заряду розрізняють комплекси:

- катіонні: $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$; $[Ag(NH_3)_2]^+$;
- аніонні: $[Al(OH)_6]^{3-}$; $[Fe(CN)_6]^{3-}$;
- нейтральні: карбоніли металів $[Fe(CO)_5]$.

20.8 Номенклатура комплексних сполук

Назви комплексних сполук складаються за наступним принципом:

1. У сполуках з комплексним катіоном спочатку називають зовнішню сферу сполуки; потім комплекс (внутрішню сферу): перераховують ліганди, указуючи їх число грецькими приставками-числівниками, називають центральний атом, указуючи в дужках римськими цифрами його ступінь окислення.

Наприклад:

$[Ag(NH_3)_2]Cl$ хлорид діамінсрібла (I);

$[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ гідроксид тетрамінміді (II);

$[Al(H_2O)_5OH]Cl_2$ хлорид гідроксопентаакваалюмінія (III);

$[Pt(H_2O)_3OH]NO_3$ нітрат гідроксотриакваплатини (II);

$[Co(NH_3)_4CO_3]Cl$ хлорид карбонатотетрамінкобальта (III);

$[Al(H_2O)_6]Cl_3$ хлорид гексаакваалюмінія (III).

Грецькі приставки-числівники:

1 — моно-;

2 — ді-;

3 — три-;

4 — тетра-;

5 — пента-;

6 — гекса-;

7 — гепта-;

8 — окта-;

9 — нона-.

2. У сполуках з комплексним аніоном спочатку називають комплекс: перераховують ліганди, указуючи їх число грецькими приставками-числівниками, називають латинську назву центрального атома, додаючи до нього закінчення **-ат**; потім називають зовнішню сферу сполуки в родовому відмінку.

Наприклад:

$K_4[Fe(CN)_6]$ гексацианоферрат (II) калія;

$K_3[Fe(CN)_6]$ гексацианоферрат (III) калія;

$K[Ag(CN)_2]$ діціаноаргентат (I) калія;

$NH_4[BF_4]$ тетрафтороборат амонія

$Na_3[Cr(OH)_6]$ гексагідроксохромат (III) натрію;

$K_2[HgI_4]$ тетраїодомеркурат (II) калія.

3. Нейтральні комплекси (комплексні сполуки, що не мають зовнішньої координаційної сфери): називають, перераховуючи справа наліво ліганди, указуючи їх число грецькими приставками-числівниками; потім називають атом (йон)-комплексоутворювач в називному відмінку.

Ступінь окислення центрального атома не вказується, оскільки вона безпомилково визначається виходячи з електронейтральності комплексу, заряду і числа ліганд.

Наприклад:

$[Ni(CO)_4]$ тетракарбонілнікель;

$[Cr(C_6H_6)_2]$ дібензолхром;

$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ діхлородіамінплатина.

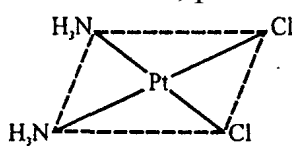
20.9 Ізомерія комплексних сполук

Ізомерія – це явище, коли речовини мають однаковий якісний і кількісний склад, але володіють різною будовою, а, означає, і різними властивостями.

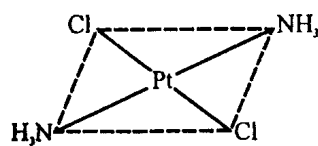
Розрізняють геометричну, гідратну, іонізаційну, координаційну і ін. види ізомерії комплексних сполук.

Геометрична (просторова) ізомерія характерна для комплексних сполук з різними (неоднорідними) лігандами. У геометричних ізомерах спостерігається різне розміщення неоднорідних лігандів в комплексі, що має квадратно-площинну або октаедричну будову.

Наприклад, для комплексу складу $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, що має плоскочватратну будову, існує два геометричні ізомери (*цис*- і *транс*-ізомери), що і пояснює відмінність їх властивостей (різне фарбування, дипольний момент, реакційна здатність):



цис-ізомер

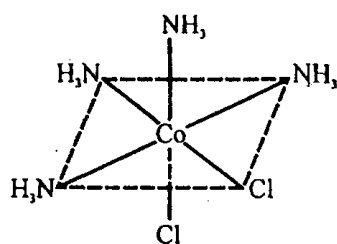


транс-ізомер

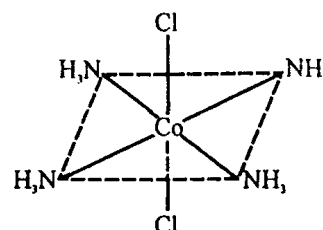
цис- (cis) позначає по одну сторону, поряд; а *транс*- (trans) – по різні сторони.

Для комплексу $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ октаедричної будови геометричні

ізомери схематично можна показати:



цис-ізомер



транс-ізомер

Ізомерами гідратними називаються речовини, що мають однаковий склад, але зв'язки катіона металу, що розрізняються по характеру, з молекулами води. Наприклад, кристалогідрату $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ відповідає чотири ізомери: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Всі ізомери мають різне фарбування. Так,

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ фіолетовий;

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ясно-зелений;

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ темно-зелений.

Іонізаційними ізомерами називаються речовини, що мають однаковий склад, але дисоціюючі у водному розчині на різні йони. Ці ізомери також відрізняються фарбуванням:

$[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ червоно-фіолетовий;

$[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4 \rightarrow [\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$;

$[\text{CoSO}_4(\text{NH}_3)_6]\text{Br}$ червоний;

$[\text{CoSO}_4(\text{NH}_3)_6]\text{Br} \rightarrow [\text{CoSO}_4(\text{NH}_3)_6]^+ + \text{Br}^-$.

Координаційна ізомерія виражається в різній координації двох типів ліганд відносно двох різних комплексоутворювачів. Суть цього виду ізомерії можна показати на наступних прикладах:

$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ і $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$;

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ і $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]^-$.

Тобто даний вид ізомерії можливий для сполук, що складаються з двох або більшого числа комплексів, причому комплексоутворювачі обмінюються своїми лігандами.

20.10 Властивості комплексних сполук

Комплексні сполуки беруть участь в різних хімічних реакціях – заміщення, обміну, ізомеризації, в окислювально-відновних процесах.

Стійкість комплексних сполук в розчинах

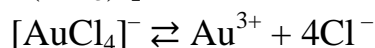
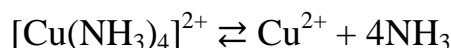
Нейтральні комплекси (комплексні сполуки, що не мають зовнішньої

координаційної сфери) – неелектроліти, тобто не дисоціюють у водних розчинах на йони.

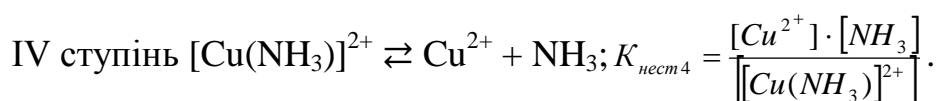
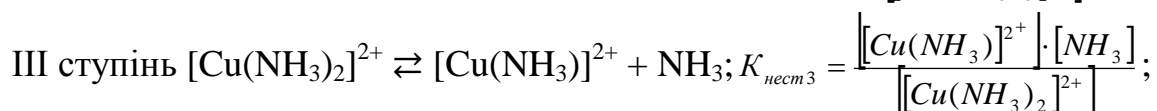
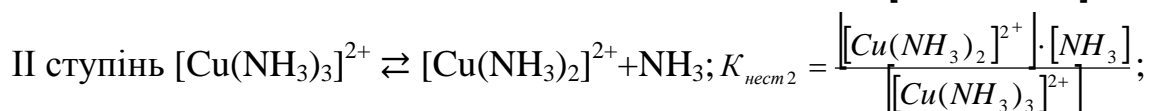
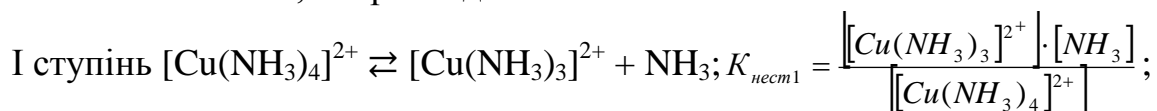
Комплексні сполуки з комплексним йоном (катіоном або аніоном) дисоціюють у водних розчинах на внутрішню і зовнішню сфери. Така дисоціація комплексних сполук називається первинною, вона відбувається практично повністю. Тобто комплексні сполуки, що мають зовнішню координаційну сферу, дисоціюють у водних розчинах як сильні електроліти. Наприклад, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ дисоціюють як прості солі:



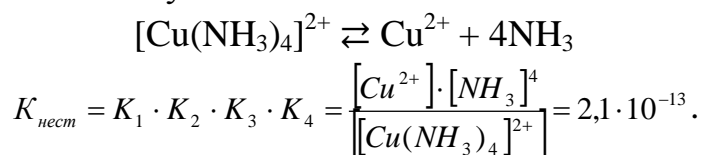
У свою чергу комплексний йон також здібний до дисоціації як електроліт, але слабкої або середньої сили, тобто дисоціює оборотно (вторинна дисоціація):



Вторинна дисоціація відбувається ступінчасто. Число ступенів залежить від числа лігандів в комплексі. Кожен ступінь дисоціації комплексного йона характеризується константою рівноваги, яку називають ступінчастою константою дисоціації комплексного йона, або ступінчастою константою нестійкості, наприклад:



Добуток ступінчастих констант нестійкості дає вираз загальної константи нестійкості комплексного йона, яка відповідає загальному рівнянню дисоціації комплексу:

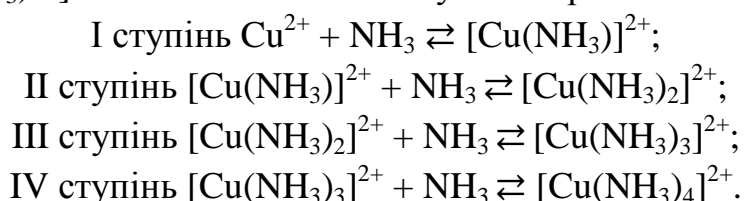


Значення констант нестійкості, або констант дисоціації комплексних йонів використовують для характеристики стійкості комплексів у водних розчинах. Чим менше значення константи нестійкості комплексного йона, тим він стійкіший (менш схильний до дисоціації).

У новій хімічній і біохімічній літературі частіше використовують величину, зворотною константі дисоціації (нестійкості) комплексу, яку називають константою утворення комплексу, або константою стійкості, і позначають β або $K_{ст}$:

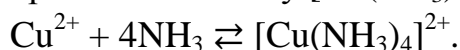
$$K_{ст} = \beta = \frac{1}{K_{нест}} \quad (20.1)$$

Константа стійкості характеризує рівноважний процес утворення комплексу, який також відбувається ступінчасто. Наприклад, утворення комплексу $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ можна показати наступними рівняннями:



Кожному ступеню відповідає певне значення $K_{ст}$ (або β).

Загальне рівняння утворення комплексу $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



Математичний вираз загальної константи утворення (стійкості) комплексу, як і у разі загальної константи нестійкості, можна представити формулою:

$$K_{ст} = \frac{1}{K_{нест}} = \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \beta_3 \cdot \beta_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4} = \frac{1}{2,1 \cdot 10^{-13}} = 4,8 \cdot 10^{12},$$

де $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cu}^{2+}]$, $[\text{NH}_3]^4$ – рівноважні молярні концентрації комплексного йона, комплексоутворювача і лігандів відповідно.

Чим більше значення константи стійкості, тим стійкіше комплексний йон в розчині.

Таблиця 20.3

Константи нестійкості деяких комплексних йонів у водних розчинах при 25⁰С

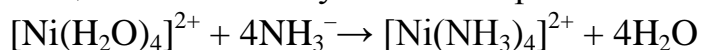
Схема дисоціації комплексного йона	Константа нестійкості, $K_{нест}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$	$9,3 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NO}_2^-$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$1,1 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	$1,1 \cdot 10^{-21}$
$[\text{HgCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$8,5 \cdot 10^{-16}$
$[\text{HgBr}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{Br}^-$	$1,0 \cdot 10^{-21}$
$[\text{HgI}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^-$	$1,5 \cdot 10^{-30}$
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$4,0 \cdot 10^{-42}$

$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$7,6 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$7,8 \cdot 10^{-18}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$2,1 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$5,0 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$1,9 \cdot 10^{-9}$

З даних таблиці видно, що найбільш стійким в розчині є йон $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, а менш стійкий йон $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$.

Значення $K_{\text{нест}}$ (або $K_{\text{ст}}$) є основою для реакції заміщення лігандів в комплексній сполуці. Ліганд, утворюючий стійкіші комплекси, здатний заміщати інші ліганди, значення $K_{\text{нест}}$ комплексів яких більше (або відповідно, $K_{\text{ст}}$ менший).

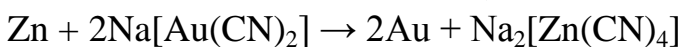
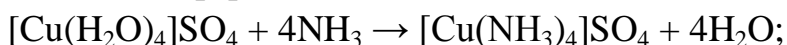
Так, наприклад, відбувається руйнування аміаком аквакомплексу нікелю з утворенням міцнішого аміакату нікелю по рівнянню:



Також при введенні в розчин комплексної сполуки $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ нітратної кислоти йони Гідрогена кислоти, з'єднуючись з молекулами аміаку, утворюють міцніший йон амонія, що можна показати рівнянням: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{AgCl} \downarrow + 2[\text{NH}_4]\text{NO}_3$ (як правило, комплексний йон амонія показують спрощено NH_4^+).

Як наголошувалося вище, комплексні сполуки беруть участь в різних хімічних реакціях – заміщення, обміну, ізомеризації, в окислювально-відновних процесах. Приведемо декілька прикладів:

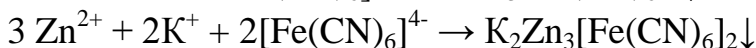
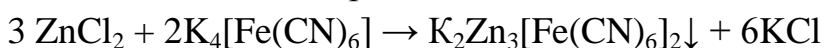
1. Реакції заміщення лігандів в комплексі, йонів зовнішньої координаційної сфери:



2. Реакції обміну

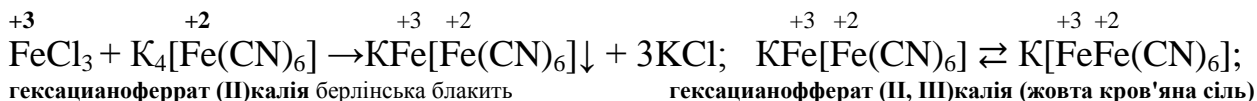
Реакції обміну за участю комплексних сполук часто знаходять застосування в аналітичній хімії для якісного виявлення деяких йонів.

Наприклад, якісною (тобто що дозволяє відкрити, визначити) є реакція на катіон Zn^{2+} з гексацианоферратом (II) калія (жовтою кров'яною сіллю). В результаті реакції утворюється білий осад гексацианоферрата (II) калія-цинку, що можна показати рівнянням:

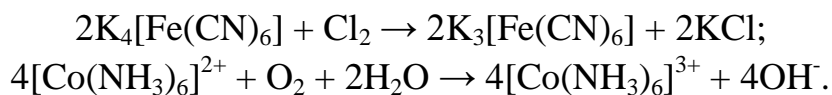


Реакціями утворення турнбулевої сині і берлінської блакиті

відкривають катіони Fe^{2+} і Fe^{3+} відповідно. Доведено, що берлінська блакить і турнбулева синь ідентичні по складу, в результаті реакції вони виявляються як темно-сині осідання:



3. Окислювально-відновні реакції:



20.11 Застосування в медицині комплексних сполук

Комплексні сполуки знаходять застосування в медичній практиці як протимікробні, протипухлинні і вітамінні препарати, збагачені мікроелементами. Наприклад, сполуки Аурума з давніх часів застосовували для лікування прокази. Зараз комплекси цього елементу застосовують для лікування ревматоїдних артритів, наприклад хризолан $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ і деякі комплекси Аурума з органічними лігандами (кризанол, санакризин). Ці сполуки інгібують гідролітичні ферменти, які ушкоджують суглоби. Деякі біологічно активні препарати Аурума застосовують для лікування туберкульозу.

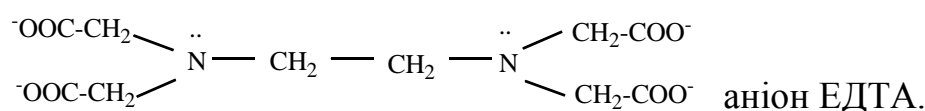
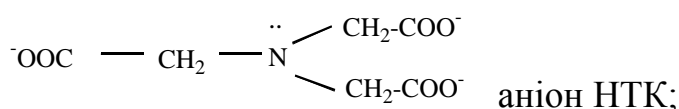
Комплексні сполуки Цинку широко використовуються в дерматології як протимікробні засоби, а карбоніли Феруму, зокрема ферроцерон (натрієва сіль карбоксибензоїл-ферроцена) належить до нових медичних препаратів для лікування залізодефіцитної анемії.

Серед комплексних сполук Платини має значення електронейтральний комплекс *цис-дихлордіамінплатина* $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. У 1969 р. була виявлена протипухлинна активність цієї сполуки і доведено, що в ураженою злоякісною пухлиною клітці *цис-дихлордіамінплатина* зв'язується з молекулами ДНК, інгібую їх синтез. Цікаво, що *транс-ізомер* цієї сполуки не проявляє ніякої біологічної активності.

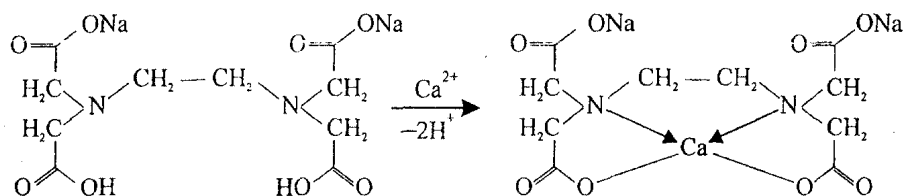
Придбало глобальні масштаби забруднення навколишнього середовища шкідливими викидами промисловості і автотранспорту.

Наприклад, надходження в біосферу таких токсичних елементів як свинець, кадмій і ртуть зросло в 200 разів. Це привело до почастищення випадків отруєння йонами важких металів. Тому актуальною є проблема створення ефективних лікарських препаратів, які можуть зв'язувати йони токсичних металів і виводити їх з організму. З цією метою широко використовують комплексоны, які характеризуються високою виборчою здатністю зв'язувати йони металів. Ефективність дії цих сполук залежить від стійкості комплексів, утворених токсичним металом і біолігандами і металом з комплексоном.

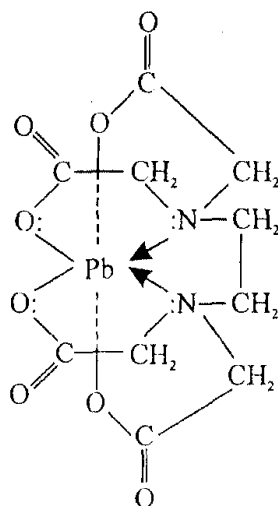
Комплексоны – це полідентантні ліганди, до яких відносяться поліамінополікарбонові кислоти. Важливими комплексонами є нітрилацетатна (НТК) і етилендіамінтетраацетатна (ЕДТА) кислоти:



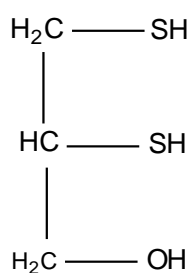
Солі ЕДТА, особливо натрієва сіль цієї кислоти $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$, або едетат натрію, Трилон Б, комплексон III, хелатон III, знаходить широке застосування в аналітичній хімії для кількісного визначення солей багатовалентних металів методом комплексонометрії (трилонометрії). У медичній практиці едетат натрію застосовується при отруєнні сполуками кальцію (CaC_2 , Ca(OH)_2 , CaO) і іншими металами. Наприклад, Трилон Б, зв'язуючи йони Ca^{2+} , утворює тетацин $\text{Na}_2\text{CaЭДТА}$, як видно з даного рівняння:



Препарати на основі едетата натрію (Трилону Б) застосовують і при отруєнні солями важких металів для скріплення і виведення їх з організму. Механізм дії таких препаратів ґрунтується на здатності едетата натрію утворювати хелатні комплекси з металами. Наприклад, з йонами пльумбума Pb^{2+} комплекс, що утворюється, має наступну будову:

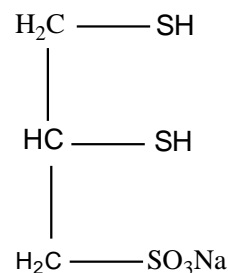


Високою здібністю до утворення хелатів з важкими металами характеризується складний фосфорорганічний препарат фітин, а також сполуки з групи дітіолів – БАЛ, унітіол і ін.



БАЛ

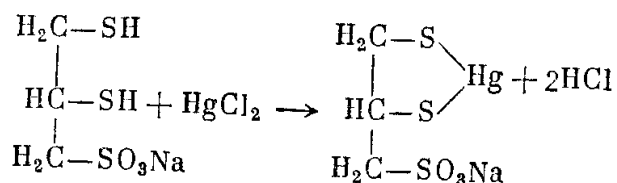
2,3-дімеркаптопропанол-1



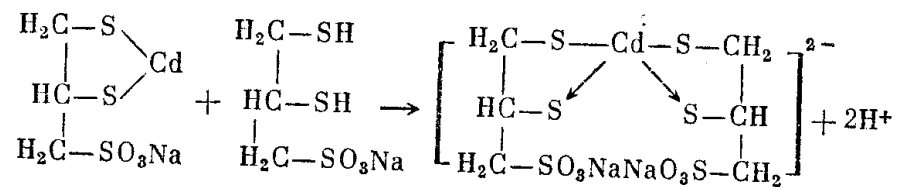
Унітіол (Unithiolum)

2,3-дімеркаптопропансульфонат натрію

Антидотні властивості унітіола обумовлені здатністю утворювати міцні комплекси з токсичними металами і виводити їх з організму з сечею. Реакцію детоксикації двовалентного металу унітіолом можна показати на прикладі взаємодії унітіола з сулемою:



Певною мірою ця реакція може вважатися загальною схемою детоксикації дітіолами солей і інших отруйних сполук двовалентних металів (наприклад, оксидів). Такого типу комплекси утворюються при взаємодії еквівалентних кількостей унітіола і йонів металу. Проте ртуть, кадмій і інші елементи можуть давати і укрупнені комплекси, якщо сполука «унітіол-метал» вступає в реакцію з додатковою молекулою антидоту.



Перевагою унітіола перед іншими комплексоутворювачами є низька токсичність, хороша переносимість, стійкість у водних розчинах. Унітіол не впливає на метаболізм біометалів, не перерозподіляє токсичні метали в організмі отруєних тварин, може застосовуватися в комбінації з іншими комплексоутворювачами і лікарськими засобами.

Перспективним препаратом, який знайшов широке застосування в медицині при отруєнні радіонуклідами, є пентацин $\text{CaNa}_3\text{ДТПА}$ – похідне діетилентриамінпентаацетатної кислоти.

Таким чином, комплекси широко застосовують в медичній практиці для лікування металнадлишкових або металодефіцитних станів, пов'язаних з порушенням обміну біометалів в організмі.

Науковий пошук, впровадження в медичну практику і застосування лікарських засобів, дія яких ґрунтується на утворенні хелатів між йонами металів і комплексонами, називають хелатотерапией.

ЛІТЕРАТУРА

- 1) Азимов А. Язык науки. Пер с англ.- М.: Мир, 1985.- 280 с.
- 2) Андрій Матвійович Голуб. – К.:Видавничий центр «Київський університет», 1998. – 118 с.
- 3) Балезин С.А. и др. Выдающиеся русские ученые-физики. Учпед- гид, 1953. – с. 77-82.
- 4) Бахтамов Р. Володар Окси – світу.- К.: Веселка, 1969.- 204 с.
- 5) Бахтамов Р. Фигуры не имеет...- М.: Знание, 1977.- 160 с.
- 6) Белезин С.А., Разумовский Г.С., Филько А.И. Практикум по неорганической химии. – М.: Учпедгиз МП РСФСР, 1962.- 320 с.
- 7) Білодід О.І., Голуб О.А., Корнілов А.М., Корнілов М.Ю., Кутров Г.П., Нерознак С.В., Цимбал Н.А. Вступ до хімічної номенклатури. –К.: Школяр, 1997. - 48 с.
- 8) Блюменталь Г., Энгельс З., Фитц И. и др. Аноганикум. – Пер. с нем. - М.: Мир, 1984. - Т.1. - 670 с.; Т.2. - 632 с.
- 9) Василега – Дерибас М. Він був революціонером і воїном у житті та науці (про Станіслава Каниціаро) // Біологія і хімія в школі, 2009, №4. - с. 1, 44.
- 10) Василега – Дерибас М. Елементи з «полум'яним серцем»// Пульсар, №7,8 (43), 2002.- с. 13,14.
- 11) Василега – Дерибас М. Речовини – «недоторки» // Біологія і хімія в школі, 3/2007. - с.53 - 55.
- 12) Василега – Дерибас М. Савченко – Лазоренко Р. Добриво, вибухівка, паливо, джерело «веселощів» і холоду (про NH_4NO_3) // Біологія і хімія в школі, 2008, №1. - с.51 - 53.
- 13) Василега – Дерибас М. Сіль Бога Сонця Амона - Ра // Біологія і хімія в школі, 2009, №5. - с.41.
- 14) Василега – Дерибас М. Хімія в Україні: подорож у минуле // Біологія і хімія в школі, 1997, №2. - с.41 - 45.
- 15) Василега – Дерибас М. Хімія. Біологія.- Шкільний світ, №17 (269), березень 2003.- с. 16 – 18.
- 16) Василега – Дерибас М., Бериславський М., Фалендиш Є., Лещук Р., Грищук Б. Апостол правди і науки (До 150 – річчя від дня народження Івана Горбачевського) // Хімія. Шкільний світ, №31 (355), червень 2004. - с.1 - 8.
- 17) Василега – Дерибас М., Савченко – Лазоренко Р. Всюдисущий галоген, якому немає ціни (про Йод) // Біологія і хімія в школі, 1/2006. - с.45 - 48.
- 18) Василега – Дерибас Н., Тютюнник В. Х – лучи – задача с одним неизвестным: Если просветить Рентгена насквозь, выяснится, что он ничего не открывал // Москва: Парадокс, 2001, №9. - с.84 - 86.

- 19) Василега М., Ясінський В., Смілянець М. Еквіваленти та маси еквівалентів речовин. – К.: Перше вересня (Бібліотечка «Першого вересня»): Хімія. Біологія, №33 (93), вересень 2000. - с.1 - 22.
- 20) Василега М.Д. Окислювально – відновні реакції. Київ: Рад. школа, 1987. – 152 с.
- 21) Вовкотруб М.П., Макаренко В.М. Мінеральні добрива.- К: Рад. Шк., 1982.- 128 с.
- 22) Войткевич Г.В., Федорова Н.Е. Химические элементы в Солнечной системе.- М.: Знание, 1973.- 59 с.
- 23) Глазачева М.В. Новая керамика.- М.: Знание, 1977.- 64 с.
- 24) Глинка Н.Л. Общая химия. – М., 1984. – 580 с.
- 25) Годмен А. Иллюстрированный химический словарь. Пер с англ.- М.: Мир, 1988.- 272 с.
- 26) Головацький Іван. Наукові праці, документи і матеріали професора Івана Горбачевського (До 150 – річчя від його народження). - Львів: Наукове товариство ім. Шевченка. Наукове видання, 2005. – 291 с.
- 27) Головня В.А., Федоров І.А. Основные понятия химии комплексных соединений. - М.: Изд – во АН СССР, 1961. - 136 с.
- 28) Голуб А.М. Загальна та неорганічна хімія. – Київ: Видавництво Київського університета, 1968. – 442 с.
- 29) Голуб А.М. Металлы атомного века. – М.: Знание (Народный университет), 1964, №11. - 80 с.
- 30) Голуб А.М. Основні поняття хімії // Викладання хімії в школі. – К.: Рад. шк., 1969, випуск 4. - с.13 - 32.
- 31) Голуб А.М. Передумови відкриття, наукова суть та розвиток періодичного закону Д.І. Менделєєва // Викладання хімії в школі. – К.: Рад. шк., 1970, випуск 6. - с.14 - 29.
- 32) Голуб А.М. Рідкісноземельні елементи.- К.: Вид – во Київського ун-ту ім. Т. Шевченка, 1965.- 224 с.
- 33) Джуа М. История химии. Пер с итальян. Г.В.Быкова.- М.: Мир, 1966.
- 34) Добровольский В.В. Химия Земли.- М.: Просвещение, 1988.- 184 с.
- 35) Желдаков А. Чому температурний коефіцієнт швидкості хімічної реакції змінюється з температурою// Хімія. Біологія (Шкільний світ), №1 (181), січень 2002.- с.6.
- 36) Желиговская Н.Н., Черняев И.И. Химия комплексных соединений . - М.: Высшая школа, 1966. - 388 с.
- 37) Іван Пулюй. Збірник праць. За загальною редакцією професора Василя Шендеровського. – К.:Видавництво «Рада», 1996. – 712 с.
- 38) Каданер Л.І., Лисенко Г.Г. Корозія і захист металів. – К.: Рад. шк., 1968. - 124 с.

- 39) Коновалов В.Н. Техника безопасности при работах по химии.- М.: Просвещение, 1973.- 128 с.
- 40) Кудрявцев Л.А. Составление химических уравнений. – М., 1986. – 240 с.
- 41) Кукушкин Ю.Н. Соединения высшего порядка. – Л.: Химия, 1991. - 112 с.
- 42) Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Ключова Р.Г. Загальна та неорганічна хімія. Підручник. – Вінниця: Нова книга, 2003. – 465 с.
- 43) Манолов К.Р., Василега – Дерибас Н.Д., Тютюнник В.М., Орел В.П., Пулюй И.П. // Нобелистика, науковедение, информатика. Материалы 5 Международной встречи – конференции лауреатов Нобелевских премий и нобелистов, Талевоб, 17 – 20 ноября 1998. Талевоб: Изд-во ТГУ им. Г.Р. Державина, изд-во МИНЦ, 1998. - с. 51 – 64.
- 44) Несмеянов Ан.Н. Химия «горячих» атомов.- М.: Знание, Серия «Химия», № 4, 1976.- 59 с.
- 45) Никеров А.Э. Жаропрочные соединения и их роль в новой технике.- М.: Знание, 1966.- 63 с.
- 46) Овчаренко Ф.Д., Алексеев О.Л. Світ непомічених гігантів.- Київ: Рад. шк., 1981.-103 с.
- 47) Писаржевский Л.Л. Люди русской науки. М,ОГИЗ. – с. 378-389.
- 48) Полищук В.Р. Как разглядеть молекулу.- М.: Химия, 1979.- 384 с.
- 49) Р. Дж. Тейлер. Происхождение химических элементов. Пер. с англ. – М.: Мир, 1975.- 232 с.
- 50) Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Пер с румын. – Т.1. (Химия металлов). – 560 с. – М.: Мир, 1971.
- 51) Сиборг Г.Т. и Вэлленс И.Г. Элементы вселенной. Пер. с англ.- М.: Наука, 1966 – 264 с.
- 52) Слейбо У., Персонс Т. «Общая химия». – М., Мир. – 1979. – 550 с.
- 53) Телегус В.С. Методичні вказівки до вивчення основних понять і законів хімії у світлі сучасної матеріалістичної філософії (Для студентів природничих факультетів). – Львів: Вид-во Львівського ун-ту ім. І. Франка, 1985.- 15 с.
- 54) Телегус В.С., Черкашин Є.Є. Контрольні завдання з курсу неорганічної хімії.- Львів: Вид-во Львівського ун-ту ім. І. Франка, 1972.- 25 с.
- 55) Терни Т. Механизмы реакций окисления - восстановления. – Пер. с англ. - М.: Мир, 1968. - 239 с.
- 56) Толстогузов В.Б. Неорганические полимеры.- М.: Наука, 1967.- 192 с.
- 57) Тоуб М. Механизмы неорганических реакций. – Пер. с англ. - М.: Мир, 1975. - 277 с.
- 58) Фиалков Ю.А. Не только в воде. – Л.: Химия, 1989. - 88 с.
- 59) Фигуровский Н.А. История химии.- М.: Просвещение, 1979.- 312 с.

- 60) Фигуровский Н.А. Открытие элементов и происхождение их названий.- М.: Наука, 1970.- 208 с.
- 61) Фигуровский Н.А. Очерк общей истории химии.- М.: Наука, 1969.- 456 с.
- 62) Филлипов Ю.В., Вобликова В.А. Озонный щит Земли. – М.: Знание (Новое в жизни, науке, технике, Серия «Химия», №8), 1980. - 64 с.
- 63) Финкельштейн Д.Н. Инертные газы.- М.: Наука, 1979.- 200 с.
- 64) Финкельштейн Д.Н. Чистое вещество.- М.: Наука, 1965.- 168 с.
- 65) Хомченко Г. П., Севастьянова К.И. Окислительно – восстановительные реакции. – М.: Просвещение, 1989. - 142 с.
- 66) Цікаво про хімічні елементи та їх сполуки. Бібліотека «Шкільного світу». – К.: Редакції загальнопедагогічних газет, 2004. - 128 с.
- 67) Цього немає в підручнику. ВИДАТНІ ХІМІКИ. Бібліотека «Шкільного світу». – К.: Редакції загальнопедагогічних газет, 2003. - 112 с.
- 68) Штрубе В. Пути развития химии (В двух томах). Пер. с нем. – М.: Мир, 1984.- Т.1.- 240 с.; Т.2.- 280 с.

Додатки

Додаток А1

Основні одиниці

Найменування величин	Одиниця виміру в системі СІ	Вживані позасистемні одиниці
Довжина Деякі часткові одиниці метру	Метр (м) Сантиметр (см) 10^{-2} Міліметр (мм) 10^{-3} Нанометр (нм) 10^{-9}	Мікрон (мк) = 10^{-6} м Ангстрем (А) = 10^{-10} м = 0,1 нм
Маса Деякі часткові одиниці кілограма	Кілограм (кг) Грам (г) 10^{-3} Міліграм (мг) 10^{-6} Мікрограм (мкг) 10^{-7}	Моль, грам-атом, грам еквівалент, гама (γ) $\gamma = 10^{-9}$ кг = 1 мкг
Час	Секунда (с)	

Додаток А2

Похідні одиниці

Найменування величин	Одиниці виміру в системі СІ	Вживані позасистемні одиниці
Площа Часткові одиниці	Квадратний метр (м ²) Квадратний дециметр, Квадратний сантиметр, та інші.	1 барн = 10^{-26} м ²
Об'єм Часткові одиниці	Кубічний метр (м ³) Кубічний дециметр, Кубічний сантиметр	1 літр = 1,000028 дм ³
Щільність	Кілограм на кубічний метр (кг/м ³)	Тонна на кубічний метр
Кількість руху (імпульс)	кілограмметр секундну	
Момент кількості руху	(кг·м/с)	
Сила	Кілограмметр у квадраті в секунду (кг·м ² /с)	1 дина = 10^{-5} н
Тиск	Ньютон (н) Ньютон на квадратний метр (н·м ²)	1 атмосфера (фізич.) = 101 325 н/м ² , дина /см
Кількість теплоти хімічної реакції (фазового)	джоуль (дж)	1 між. калорія = 4,1868 дж

перетворення) Внутрішня енергія Ентальпія	джоуль (дж) джоуль (дж)	Між. Калорія або кілокалорія
Енергія Гібса (ізобарний потенціал)	джоуль (дж)	
Робота	джоуль (дж)	
Теплота горіння палива: ➤ Об'ємна	джоуль на кубічний метр	1 ерг = 10^{-7} дж 1 електрон-вольт = $=1,602 \cdot 10^{-19}$ дж
➤ Мольна		
Теплоємність системи	джоуль на моль	калорія на градус
Електричний потенціал	джоуль на градус вольт (в)	

Додаток АЗ

Позначення фізико-хімічних величин, рекомендованих ІЮПАК

Назва величини	Позначення
Відносна атомна маса (маса атома, масове число)	A_r
Відносна молекулярна маса (маса молекули)	M_r
Молярна маса (маса моля)	M
Число Авогадро	N
Мольна частка	наприклад: $\frac{n_A}{n_l} = \frac{x}{n_A}$ (або y_A)
Концентрація(маса/об'єм)	наприклад: $C_{B1}, [B]$
Енергія Гібса (ізобарний потенціал)	$G \equiv H-TS$
Йонна сила	I
Стехіометричний коефіцієнт	ν
Окислювальне число (ступінь окислення) ¹	наприклад: $Pb_2^{II} Pb^{IV} O_4$
Нейтрон	n
Електрон	$e, \text{іноді} - \bar{e}$
Дейтрон (дейтон)	d
Фотон	γ
ЕДС	E
Збуджені стани	наприклад: H^*
Заряди йонів	наприклад: Cl^-, Ca^{2+}, PO_4^{3-}
Позначення маси і заряду ядра атома	наприклад: ${}^{14}_7N$

Способи вираження концентрації розчину

Концентрація	Позначення	Кількість, маса або об'єм речовини			Спосіб вираження концентрації або розмірності
		Розчиненого	Розчину	Розчинника	
<i>Молярна</i>	C_B	x моль	$m^3, л$	до $1 m^3, 1 л$	моль/ m^3 , моль/л
<i>Молярна концентрація еквівалентів</i>	$C_{ек}(B)$	x моль екв	$m^3, л$	до $1 m^3, 1 л$	моль екв/ m^3 , моль екв/л
<i>Моляльність</i>	$C_m(B)$	x моль	-	1 кг	моль/кг
<i>Масова</i>	ρ_B	x кг	$m^3, л$	до $1 m^3, 1 л$	кг/ m^3 , кг/л
<i>Титр</i>	T_B	x г	мл, cm^2	до 1 мл	г/мл, г/ cm^3
<i>Молярна частка*</i>	x_B	x моль	$(x+y)$ моль	y моль	$x/(x+y)$
<i>Масова частка*</i>	ω_B	x кг	$(x+y)$ кг	y кг	$x/(x+y)$
<i>Об'ємна частка*</i>	φ_B	$x m^3$	$(x+y) m^3$	$y m^3$	$x/(x+y)$

*Молярна, масова і об'ємна частки можуть бути виражені в % (множенням на 100), проміле, ‰ (множенням на 1000), в частинах на мільйон, ppm (множенням на 10^6) і в частинах на мільярд, ppb (множенням на 10^9)

Константи дисоціації по кислотному і основному типу для деяких гідроксидів амфотерного характеру

Формула гідроксиду	Константа дисоціації по основному типу	Константа дисоціації по кислотному типу
$Pb(OH)_2$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-16}$
$Al(OH)_3$	$8 \cdot 10^{-25}$	$4 \cdot 10^{-13}$
$In(OH)_3$	$1,3 \cdot 10^{-34}$	$1 \cdot 10^{-16}$
$Ga(OH)_3$	$1,6 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-11}$
$As(OH)_3$	$1,10^{-14}$	$5,7 \cdot 10^{-9}$

*Необхідно звернути увагу на переважання дисоціації по кислотному типу у гідроксидів алюмінію, індію, миш'яку і по основному – у гідроксиду свинцю. «Істинно амфотерним» являється гідроксид галію (по А.П.Крешкову)

**Водневі показники у водних розчинах деяких електролітів
(за Д. Батлером)**

Формула електроліту	Концентрація в моль/л	Значення рН
Ca(OH) ₂	насих.	12, 39
Ba(OH) ₂	10 ⁻³	11,3
CH ₃ COOH	10 ⁻²	3,38
NH ₄ OH	10 ⁻²	10,62
NH ₄ HCO ₃	10 ⁻¹	7,73
(NH ₄) ₂ CO ₃	5·10 ⁻²	9,16
(NH ₄) ₂ HPO ₄	10 ⁻¹	8,08
Hg(NO ₃) ₂	10 ⁻²	2,39

Константи дисоціації деяких слабких електронів (при 298 К)

Речовина	K _д	Речовина	K _д
HCOOH	K=1,7·10 ⁻⁴	H ₃ BO ₄	K ₁ =5,8·10 ⁻¹⁰
CH ₃ COOH	K=1,7·10 ⁻⁵		K ₂ =1,8·10 ⁻¹³
HCN	K=7,9·10 ⁻¹⁰		K ₃ =1,6·10 ⁻¹⁴
H ₂ CO ₃	K ₁ =4,45·10 ⁻⁷	H ₂ O	K=1,8·10 ⁻¹⁶
	K ₂ =4,8·10 ⁻¹¹	NH ₄ OH	K=1,79·10 ⁻⁵
HF	K=6,61·10 ⁻⁴	Al(OH) ₃	K ₃ =1,38·10 ⁻⁹
HNO ₂	K=4·10 ⁻⁴	Zn(OH) ₂	K ₁ =4,4·10 ⁻⁵
H ₂ SO ₃	K ₁ =1,7·10 ⁻²		K ₂ =1,5·10 ⁻⁹
	K ₂ =6,3·10 ⁻⁸	Cd(OH) ₂ **	K ₂ =5·10 ⁻³
H ₂ S	K ₁ =1,1·10 ⁻⁷	Fe(OH) ₂	K ₂ =1,3·10 ⁻⁴
H ₂ SiO ₃	K ₂ =1·10 ⁻¹⁴	Fe(OH) ₃	K ₂ =1,82·10 ⁻¹¹
	K ₁ =1,3·10 ⁻¹⁰		K ₃ =1,35·10 ⁻¹²
H ₃ PO ₄	K ₂ =2·10 ⁻¹²	Cu(OH) ₂	K ₂ =3,4·10 ⁻⁷
	K ₁ =7,5·10 ⁻³	Ni(OH) ₂	K ₂ =2,5·10 ⁻⁵
	K ₂ =6,31·10 ⁻⁸	Cr(OH) ₃	K ₃ =1·10 ⁻¹⁰
HAIO ₂	K ₃ =1,3·10 ⁻¹²	Ag(OH)	K=1,1·10 ⁻⁴
	K=6·10 ⁻¹³	Pb(OH) ₂	K ₁ =9,6·10 ⁻⁴
			K ₂ =3·10 ⁻⁸

* K_д визначена при 180 °С** K_д визначена при 130 °С

Добуток розчинності важкорозчинних у воді сполук (при 25 °С)

Речовина	ДР	Речовина	ДР
AgCl	1,56·10 ⁻¹⁰	NiS*	1,1·10 ⁻²⁷
AgBr	4,4·10 ⁻¹³	PbCl ₂	2,12·10 ⁻⁵
AgI	9,7·10 ⁻¹⁷	PbI ₂	9,8·10 ⁻⁹

Ag ₂ SO ₄	7,7·10 ⁻⁵	PbSO ₄	1,6·10 ⁻⁸
Ag ₂ S	1,6·10 ⁻⁴⁹	PbS	3,6·10 ⁻²⁹
BaCO ₃	8,1·10 ⁻⁹	ZnS	7,4·10 ⁻²⁷
BaSO ₄	1,08·10 ⁻¹⁰	AgOH	1,93·10 ⁻⁸
MgCO ₃	1,0·10 ⁻⁵	Al(OH) ₃	5,1·10 ⁻³³
CaCO ₃	4,8·10 ⁻⁹	Cr(OH) ₃	6,7·10 ⁻³¹
CaSO ₄	6,1·10 ⁻⁵	Cu(OH) ^{2*}	5,0·10 ⁻¹⁹
Ca ₃ (PO ₄) ₂	1,0·10 ⁻²⁵	Fe(OH) ²	1,65·10 ⁻¹⁵
CdS	1,2·10 ⁻²⁸	Fe(OH) ₃	3,8·10 ⁻³⁸
CuS	4,0·10 ⁻³⁸	Mg(OH) ²	5,5·10 ⁻¹²
FeS	3,710 ⁻¹⁹	Ni(OH) ²	1,610 ⁻¹⁴
Fe ₂ S ₃ *	1,010 ⁻⁸⁸	Pb(OH) ²	1,010 ⁻¹⁵
Mn	2,010 ⁻¹⁵	Zn(OH) ²	1,310 ⁻¹⁷

*ДР визначено при 20 °С

Додаток А9

Стандартні ентальпії утворення ΔH°_{298} , деяких речовин при 298К(25°С)

Речовина	ΔH°_{298} , кДж/моль	Речовина	ΔH°_{298} , кДж/моль
AgBr (к)	-99,16	AuF (к)	-74,3
AgCl (к)	-126,8	AuF ₃ (к)	-348,53
AgF (к)	-202,9	Au(OH) ₃ (к)	-418,4
AgI (к)	-64,2	B ₂ H ₆ (г)	31,4
Ag ₂ O (к)	-30,56	B ₂ O ₃ (к)	-1264,0
Ag ₂ CO ₃ (к)	-506,1	BaO (к)	-558,1
AgNO ₃ (к)	-120,7	BaCO ₃ (к)	-1202,0
AlCl ₃ (к)	-697,4	BeO (к)	-598,7
Al ₂ O ₃ (к)	-1676,0	BeCO ₃ (к)	-981,57
Al(OH) ₃ (к)	-1275,7	BiCl ₃ (г)	-270,7
Al ₂ (SO ₄) ₃ (к)	-3434,0	BiCl ₃ (к)	-379,1
As (к)	0	Br ₂ (г)	30,92
As ₂ O ₃ (к)	-656,8	C (алмаз)	1,897
As ₂ O ₅ (к)	-918,0	CCl ₄ (ж)	-135,4
AuCl ₃ (к)	-118,4	CH ₄ (г)	-74,9
C ₂ H ₂ (г)	226,8	Cl ₂ O (г)	76,6
C ₂ H ₄ (г)	52,3	ClO ₂ (г)	105,0
C ₂ H ₆ (г)	-89,7	Cl ₂ O ₇ (ж)	251,0
C ₆ H ₆ (ж)	82,9	Cr ₂ O ₃ (к)	-1440,6
CO (г)	-110,5	Cr(CO) ₆ (к)	-1075,62
CO ₂ (г)	-393,5	Cs ₂ O (к)	-317,6
CS ₂ (г)	115,3	CsOH (к)	-406,5
CS ₂ (ж)	87,8	Cu ₂ O (к)	-167,36
COCl ₂ (г)	-223,0	CuO (к)	-162,0
CH ₃ OH (ж)	-238,7	CuCl ₂ (к)	-205,9

C ₂ H ₅ OH (ж)	-277,6	CuF ₂ (κ)	-530,9
C ₂ H ₅ OH (г)	-234,80	CuI ₂ (κ)	-21,34
CH ₃ COOH (ж)	-484,9	Cu ₂ S (κ)	-82,01
C ₆ H ₁₂ O ₆ (глюкоза)	-1274,45	CuS (κ)	-48,5
CaC ₂ (κ)	-62,7	Cu(OH) ₂ (κ)	-443,9
CaCl ₂ (κ)	-785,8	CuCO ₃ (κ)	-594,96
CaF ₂ (κ)	-1214,6	Cu(NO ₃) ₂ (κ)	-307,11
Ca ₃ N ₂ (κ)	-431,8	CuSO ₄ (κ)	-771,1
CaO (κ)	-635,5	FeCl ₂ (κ)	-341,0
Ca(BiH) ₂ (κ)	-986,6	FeO (κ)	-264,8
CaCO ₃ (κ)	-1207,0	FeCl ₃ (κ)	-405,0
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (κ)	-4125,0	Fe ₂ O ₃ (κ)	-822,2
CaSO ₄ (κ)	-1424,0	Fe ₃ O ₄ (κ)	-1117,1
CaSiO ₃ (κ)	-1579,0	Fe(OH) ₃ (κ)	-824,25
FeCO ₃ (κ)	-744,75	HgCl ₂ (κ)	-230,12
FeSO ₄ (κ)	-922,57	Hg ₂ Cl ₂ (κ)	-264,85
GeO (κ)	-305,4	I ₂ (г)	62,24
GeO ₂ (κ)	-539,74	KCl (κ)	-435,9
HBr (г)	-36,3	KH (κ)	-56,9
HCl (г)	-92,3	K ₂ O (κ)	-361,5
HCl (ж)	-167,5	KClO ₃ (κ)	-391,2
HF (г)	-270,7	KNO ₂ (κ)	-370,28
HI (г)	26,6	KNO ₃ (κ)	-492,71
HN ₃ (ж)	294,0	KOH (κ)	-425,93
H ₂ O (г)	-241,8	K ₂ CO ₃ (κ)	-1146,1
H ₂ O (ж)	-285,8	K ₂ SO ₄ (κ)	-1433,44
H ₂ O ₂ (ж)	-187,36	KHSO ₄ (κ)	-1158,1
H ₂ S (г)	-21,0	Li ₂ O (κ)	-595,8
H ₂ S (ж)	-39,33	MgCl ₂ (κ)	-641,1
H ₂ Se (г)	85,77	Mg ₃ N ₂ (κ)	-461,1
H ₂ Te (г)	154,39	MgO (κ)	-601,8
HCN (г)	135,0	MgCO ₃ (κ)	-1096,21
HClO (ж)	-116,4	Mg(OH) ₂ (κ)	-924,66
HIO (ж)	-158,9	MnO (κ)	-385,1
HNO ₃ (ж)	-173,0	MnO ₂ (κ)	-521,5
HPO ₃ (ж)	-982,4	MnCO ₃ (κ)	-881,7
H ₃ PO ₄ (ж)	-1271,94	MnSO ₄ (κ)	-1063,74
H ₂ SO ₄ (ж)	-811,3	N ₂ O (г)	82,0
NO (г)	90,3	PbO ₂ (κ)	-276,6
N ₂ O ₃ (г)	83,3	PbS (κ)	-94,28
NO ₂ (г)	33,5	PbSO ₄ (κ)	-918,1
N ₂ O ₄ (г)	9,6	Rb ₂ O (κ)	-330,12
N ₂ O ₅ (κ)	-42,7	RbOH (κ)	-413,80

NH ₃ (г)	-46,2	S(моно-клинна)	0,38
NH ₄ Cl (к)	-315,39	SO ₂ (г)	-296,9
NH ₄ OH (ж)	-366,69	SO ₃ (г)	-395,8
NH ₄ NO ₂ (к)	-256	SiCl ₄ (ж)	-687,8
NH ₄ NO ₃ (к)	-365,4	SiH ₄ (г)	34,7
NaCl (к)	-410,0	SiO ₂ (кварц)	-910,9
Na ₂ O (к)	-430,6	SnO (к)	-286,0
NaOH (к)	-426,6	SnO ₂ (к)	-580,8
Na ₂ CO ₃ (к)	-1129,0	SrO (к)	-590,4
Na ₂ SO ₄ (к)	-1384,0	SrCO ₃ (к)	-1221,3
Na ₂ SiO ₃ (к)	-1518,0	TiCl ₄ (ж)	-804,2
NiO (к)	-239,7	TiO ₂ (к)	-943,9
OF ₂ (г)	25,1	WO ₃ (к)	-842,7
P (червоний)	-18,41	ZnO (к)	-350,6
PCl ₃ (г)	-277,0	ZnS (к)	-201,0
PCl ₅ (г)	-369,45	ZnSO ₄ (к)	-978,2
P ₂ O ₃ (к)	-820,0		
P ₂ O ₅ (к)	-1492,0		
PbO (к)	-219,3		

Додаток А10

Стандартні ентропії S^0_{298} і енергії Гіббса ΔG^0_{298} утворення деяких речовин при 298 К(25°C)

Речовина	ΔG^0_{298} , кДж/моль	S^0_{298} , Дж/(моль·К)	Речовина	ΔG^0_{298} , кДж/моль	S^0_{298} , Дж/(моль·К)
Ag (к)	0	42,69	HCl (ж)	131,2	55,2
AgBr (к)	-95,94	107,1	HF (г)	-272,8	178,7
AgCl (к)	-109,7	96,07	HI (г)	1,8	206,5
AgF (к)	-184,9	83,7	HN ₃ (ж)	238,8	328,0
AgI (к)	-66,3	114,2	H ₂ O (г)	-228,6	188,7
Ag ₂ O (к)	-10,82	121,7	H ₂ O (ж)	-237,3	70,1
Ag ₂ CO ₃ (к)	-437,1	167,4	H ₂ O ₂ (ж)	-117,57	105,86
AgNO ₃ (к)	-32,2	140,9	H ₂ S (г)	-33,8	205,7
Al (к)	0	28,31	H ₂ S (ж)	-27,36	122,2
AlCl ₃ (к)	-636,8	167,0	H ₂ Se (г)	71,13	221,3
Al ₂ O ₃ (к)	-1582,0	50,9	H ₂ Te (г)	138,48	234,3
Al(OH) ₃ (к)	-1139,72	71,1	HCN (г)	125,5	113,1
Al ₂ (SO ₄) ₃ (к)	-3091,9	239,2	HClO (ж)	80,0	129,7
As (к)	0	35,1	HIO (ж)	-98,7	24,32
As ₂ O ₃ (к)	-575,0	107,1	HNO ₃ (ж)	-79,91	156,16
As ₂ O ₅ (к)	-772,4	105,4	HPO ₃ (ж)	-902,91	150,6

Au (κ)	0	47,65	H ₃ PO ₄ (ж)	-1147,25	200,83
AuCl ₃ (κ)	-48,53	146,4	H ₂ SO ₄ (ж)	-724,0	156,9
AuF (κ)	-58,6	96,4	Hg (κ)	0	76,1
AuF ₃ (κ)	-297,48	114,2	HgCl ₂ (κ)	-185,77	144,35
Au(OH) ₃ (κ)	-289,95	121,3	Hg ₂ Cl ₂ (κ)	-210,66	185,81
B (κ)	0	5,87	I ₂ (Γ)	19,4	260,58
B ₂ H ₆ (Γ)	82,8	232,9	I ₂ (κ)	0	116,73
B ₂ O ₃ (κ)	-1184,0	53,85	K (κ)	0	64,35
Ba (κ)	0	64,9	KCl (κ)	-408,0	82,6
BaO (κ)	-528,4	70,3	KH (κ)	-38,49	67,95
BaCO ₃ (κ)	-1138,8	112,1	K ₂ O (κ)	-193,3	87,0
Be (κ)	0	9,54	KClO ₃ (κ)	-289,9	143,0
BeO (κ)	-581,6	14,1	KNO ₂ (κ)	-281,58	117,17
BeCO ₃ (κ)	-944,75	199,4	KNO ₃ (κ)	-393,13	123,93
Bi (κ)	0	56,9	KOH (κ)	-374,47	59,41
BiCl ₃ (Γ)	-260,2	356,9	K ₂ CO ₃ (κ)	-1059,8	156,32
BiCl ₃ (κ)	-318,9	189,5	K ₂ SO ₄ (κ)	-1316,37	175,73
Br ₂ (Γ)	3,14	245,35	KHSO ₄ (κ)	-1043,49	187,89
Br ₂ (ж)	0	152,2	Li (κ)	0	28,03
C (алмаз)	2,866	2,38	Li ₂ O (κ)	-560,2	37,9
C (графит)	0	5,7	Mg (κ)	0	32,55
CCl ₄ (ж)	-64,6	214,4	MgCl ₂ (κ)	-591,6	89,9
CH ₄ (Γ)	-50,8	186,2	Mg ₃ N ₂ (κ)	-400,9	87,9
C ₂ H ₂ (Γ)	209,2	200,8	MgO (κ)	-569,6	26,9
C ₂ H ₄ (Γ)	68,1	219,4	MgCO ₃ (κ)	-1029,3	65,69
C ₂ H ₆ (Γ)	-32,9	229,5	Mg(OH) ₂ (κ)	-833,7	63,14
C ₆ H ₆ (ж)	129,7	269,2	MnO (κ)	-363,3	61,5
CO (Γ)	-137,1	197,5	MnO ₂ (κ)	-466,7	53,1
CO ₂ (Γ)	-394,4	213,7	MnCO ₃ (κ)	-811,4	109,5
CS ₂ (Γ)	65,1	237,8	MnSO ₄ (κ)	-955,96	112,13
CS ₂ (ж)	63,6	151,0	N ₂ (Γ)	0	191,5
COCl ₂ (Γ)	-210,5	289,2	N ₂ O (Γ)	104,1	219,9
CH ₃ OH (ж)	-166,31	126,7	NO (Γ)	86,6	210,6
C ₂ H ₅ OH (ж)	-174,8	160,7	N ₂ O ₃ (Γ)	140,5	307,0
C ₂ H ₅ OH (Γ)	-167,96	281,38	NO ₂ (Γ)	51,5	240,2
CH ₃ COOH(ж)	-392,46	159,8	N ₂ O ₄ (Γ)	98,4	303,8
C ₆ H ₁₂ O ₆	-910,56	212,13	N ₂ O ₅ (κ)	114,1	178
Ca (κ)	0	41,62	NH ₃ (Γ)	-16,7	192,6

CaC ₂ (κ)	-67,8	70,3	NH ₄ Cl (κ)	-343,64	94,56
CaCl ₂ (κ)	-750,2	113,8	NH ₄ OH (ж)	-263,8	179,9
CaF ₂ (κ)	-1161,9	68,9	NH ₄ NO ₂ (κ)	-	-
Ca ₃ N ₂ (κ)	-368,6	105	NH ₄ NO ₃ (κ)	-183,8	151
CaO (κ)	-604,2	39,7	Na (κ)	0	51,42
Ca(BiH) ₂ (κ)	-896,8	76,1	NaCl (κ)	-384,0	72,36
CaCO ₃ (κ)	-1127,7	88,7	Na ₂ O (κ)	-376,6	71,1
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (κ)	-3899,5	240,9	NaOH (κ)	-377,0	64,18
CaSO ₄ (κ)	-1320,3	106,7	Na ₂ CO ₃ (κ)	-1047,7	136,0
CaSiO ₃ (κ)	-1495,4	87,45	Na ₂ SO ₄ (κ)	-1266,8	149,4
Cl ₂ (Γ)	0	222,9	Na ₂ SiO ₃ (κ)	-1426,7	113,8
Cl ₂ O (Γ)	94,2	266,2	NiO (κ)	-211,6	38,0
ClO ₂ (Γ)	122,3	257,0	O ₂ (Γ)	0	205,0
Cl ₂ O ₇ (ж)	-	-	OF ₂ (Γ)	42,5	247,0
Cr (κ)	0	23,76	P (червоний)	-13,81	22,8
Cr ₂ O ₃ (κ)	-1050,0	81,2	PCl ₃ (Γ)	-286,27	311,7
Cr(CO) ₆ (κ)	-982,0	359,4	PCl ₅ (Γ)	-324,55	362,9
Cs (κ)	0	84,35	P ₂ O ₃ (κ)	-	173,5
Cs ₂ O (κ)	-274,5	123,8	P ₂ O ₅ (κ)	-1348,8	114,5
CsOH (κ)	-355,2	77,8	Pb (κ)	0	64,9
Cu (κ)	0	33,3	PbO (κ)	-189,1	66,1
Cu ₂ O (κ)	-146,36	93,93	PbO ₂ (κ)	-218,3	74,9
CuO (κ)	-129,9	42,6	PbS (κ)	-92,68	91,20
CuCl ₂ (κ)	-166,1	113,0	PbSO ₄ (κ)	-811,24	147,28
CuF ₂ (κ)	-485,3	84,5	Rb (κ)	0	76,2
CuI ₂ (κ)	-23,85	159,0	Rb ₂ O (κ)	-290,79	109,6
Cu ₂ S (κ)	-86,19	119,24	RbOH (κ)	-364,43	70,7
CuS (κ)	-48,95	66,5	S (моноклінна)	0,188	32,6
Cu(OH) ₂ (κ)	-356,9	79,5	S (ромбічна)	0	31,88
CuCO ₃ (κ)	-517,98	87,9	SO ₂ (Γ)	-300,2	248,1
Cu(NO ₃) ₂ (κ)	-114,22	193	SO ₃ (Γ)	-371,2	256,7
CuSO ₄ (κ)	-661,91	133,3	SiCl ₄ (ж)	-	239,7
Fe (κ)	0	27,15	SiH ₄ (Γ)	57,2	204,6
FeCl ₂ (κ)	-302,08	119,66	SiO ₂ (кварц)	-856,7	41,8
FeO (κ)	-244,3	60,8	SnO (κ)	-256,9	56,5
FeCl ₃ (κ)	-336,39	130,1	SnO ₂ (κ)	-519,3	52,3
Fe ₂ O ₃ (κ)	-740,3	87,4	SrO (κ)	-559,8	54,4

Fe ₃ O ₄ (к)	-1014,2	146,2	SrCO ₃ (к)	-1137,6	97,1
Fe(OH) ₃ (к)	-694,54	96,23	Ti (к)	0	30,6
FeCO ₃ (к)	-637,88	92,9	TiCl ₄ (ж)	-737,4	252,4
FeSO ₄ (к)	-829,69	107,51	TiO ₂ (к)	-888,6	50,3
GeO (к)	-276,1	50,2	WO ₃ (к)	-763,9	75,9
GeO ₂ (к)	-531,4	52,3	Zn (к)	0	41,59
H ₂ (г)	0	130,5	ZnO (к)	-320,7	43,6
HBr (г)	-53,3	198,6	ZnS (к)	-198,32	57,7
HCl (г)	-95,2	186,8	ZnSO ₄ (к)	-871,75	124,6

Додаток А11

Стандартні окислювально-відновні потенціали E⁰ по відношенню до нормального водневого електроду.

(t = 25°C)

Вищий ступінь окислення	ne	Нищий ступінь окислення	E ⁰ , В
F ₂	2e	2F ⁻	+2,77
O ₃ + 2H ⁺	2e	O ₂ + H ₂ O	+2,07
S ₂ O ₈ ²⁻	2e	2SO ₄ ²⁻	+2,00
H ₂ O ₂ + 2H ⁺	2e	2H ₂ O	+1,77
MnO ₄ ⁻ + 4H ⁺	3e	MnO ₂ + 2H ₂ O	+1,69
MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺	5e	Mn ²⁺ + 4H ₂ O	+1,51
3HCl + HNO ₃ («Царська водка»)	3e	3Cl ⁻ + NO ₂ + 2H ₂ O	+1,50
HClO + H ⁺	2e	Cl ⁻ + H ₂ O	+1,49
PbO ₂ + 4H ⁺	2e	Pb ²⁺ + 2H ₂ O	+1,46
ClO ₃ + 6H ⁺	6e	Cl ⁻ + 3H ₂ O	+1,45
BrO ₃ + 6H ⁺	6e	Br ⁻ + 3H ₂ O	+1,44
Cl ₂	2e	2Cl ⁻	+1,36
Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺	6e	2Cl ³⁺ + 7H ₂ O	+1,33
2NO ₃ ⁻ + 12H ⁺	10e	N ₂ + 6H ₂ O	+1,24
MnO ₂ + 4H ⁺	2e	Mn ²⁺ + 2H ₂ O	+1,23
IO ₃ ⁻ + 6H ⁺	6e	I ⁻ + 3H ₂ O	+1,09
Br ₂	2e	2Br ⁻	+1,07
HNO ₂ + H ⁺	e	NO + H ₂ O	+1,00
NO ₃ ⁻ + 4H ⁺	3e	NO + 2H ₂ O	+0,96
ClO ⁻ + H ₂ O	2e	Cl ⁻ + 2OH ⁻	+0,89
NO ₃ ⁻ + 10H ⁺	8e	NH ₄ ⁺ + 3H ₂ O	+0,87
Hg ²⁺	2e	Hg	+0,85

Ag^+	e	Ag	+0,80
Fe^{3+}	e	Fe^{2+}	+0,77
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	2e	H_2O_2	+0,68
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	6e	$\text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	+0,62
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	3e	$\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,60
MnO_4^-	e	MnO_4^{2-}	+0,56
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+$	2e	$\text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,56
I_2	2e	2I^-	+0,54
Cu^{2+}	2e	Cu	+0,35
$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+$	8e	$\text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,31
$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	6e	$\text{I}^- + 6\text{OH}^-$	+0,26
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	2e	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,20
$\text{S} + 3\text{H}^+$	2e	H_2S	+0,14
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	2e	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,09
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	2e	$\text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
2H^+	2e	H_2	0,00
$\text{NO}_3^- + 7\text{H}_2\text{O}$	8e	$\text{NH}_4\text{OH} + 9\text{OH}^-$	-0,12
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}$	3e	$\text{NO} + 4\text{OH}^-$	-0,14
$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+$	2e	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_3$	-0,49
S	2e	S^{2-}	-0,51
Zn^{2+}	2e	Zn	-0,76
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	2e	$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
Al^{3+}	3e	Al	-1,67
Na^+	e	Na	-2,7
Ca^{2+}	2e	Ca	-2,87
K^+	e	K	-2,92
I^+	e	I	-3,04

Додаток А12

Константи іонізації

Електроліт	K
HNO_2	$4 \cdot 10^{-4}$
NH_4OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
H_3PO_3	$5,8 \cdot 10^{-10}$
H_2SiO_3	$K_1 2,2 \cdot 10^{-10}$
	$K_2 1,6 \cdot 10^{-12}$
H_2SO_3	$K_1 1,6 \cdot 10^{-12}$
	$K_2 6,3 \cdot 10^{-8}$
H_2S	$K_1 6 \cdot 10^{-8}$

	$K_2 1 \cdot 10^{-14}$
H_2CO_3	$K_1 4,5 \cdot 10^{-7}$
	$K_2 4,7 \cdot 10^{-11}$
CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-3}$
H_3PO_4	$K_1 7,5 \cdot 10^{-3}$
	$K_2 6,3 \cdot 10^{-8}$
	$K_3 1,3 \cdot 10^{-12}$
HCN	$7,9 \cdot 10^{-10}$

Предметний покажчик

- Автокаталіз 290
Адсорбент 22
Азид оводень 51
Азот 24
Аквакомплекси 391
Акцептор 165
Алмаз 35 , 43 , 48 , 247 , 410
Алюміній 24 , 46 , 86 , 110 , 157 ,
233 , 322
Аміак 156 , 160 , 174 , 190 , 314
Амоніак 51
Аніони 54 , 59 , 87 , 148 , 194 , 318
Апатит(и) 43
Аргон 116 , 140
Аргентум 46 , 47 , 51 , 54 , 64
Арсен 17 , 45 , 114
Арсин 174
Астат 116
Атом 31 , 33
Аурум 46 , 132 , 398
Барій 15 , 136 , 321
Берилій 84 , 108 , 132
Бісмут 40 , 46 , 163
Бор 113 , 165
Бром 13 , 375
Валентність 164
Ванадій 120
Виродження 185
Вода
-Кристалізаційна 59
Відновлення 82
Відновники 367
Вода 223
Водень 46 , 48
Газ(и)
-Інертні 45
-Чадний 45 , 60
Галій 110
Галогени 45
Гелій 46 , 104
Гель 193
Германій 114 , 182
Гідроген 104 , 116
Горіння 257
Графіт 24
Густина 25
Деревина 300
Диполь 155 , 156
Дистиляція 21
Діаграма
-Стану 244 , 246
Діаліз 21
Діоксид карбону 60
Добуток
-Активності 331 , 333
- Розчинності 214,329

Донор 165
Евтектика 243
Еквівалент 82
Електроліти 199
Електрон 140 , 176
Електронегативність атома 147
Емульсія 193
Енергія
 - Активації 298
 - Гіббса 280
Ентальпія 251
Ентропія 265
Закони хімії
 -Авогадро 169
 -Вант-Гоффа 223
 -Гесса 260
 -збереження мас 66
 - Рауля 219
 -Фарадея 381
Залізо 24 , 76
Золі 238
Золото 25 , 47
Йод 25 , 47
Йон(и) 35
Ізобари 34
Ізомерія 394
Ізотон 34
Ізотоп 32
Інгібітор 291
Індій 111
 -комплексний 324
 -негативний 147
Кадмій 142
Калій 106
Кальцій 108
Каталіз 287
Катіон 35
Кварц 413
Кисень 17,24
Кислоти 54
 - Азотна 63
 - Гіпобромідна 205
 - гіпохлоритна 55
 - тіосульфатна 63
 - хлоратна 233
 -хлоритна 55
Кобальт 122
Ковалентність 74
Комплекси 400
Константа 154
 -Генрі 218
 - гідролізу 361
 -нестійкості 395
 -фізичні 23
Концентрація газів 222
Корозія 288
Кремній 46
Кислота(и)
 -Бензойна 206
 - Гіпобромідна 206

- Карбонатна 206
- Мурашина 206
- Нітритна 206
-Оцтова 206
-сульфатна 58
- сульфїтна 206
-Фосфатна 207
-Фтороводнева 206
- Цианїдна 207
-Щавелевая 207
Криптон 177
Кристалогїдрати 59
Ксенон 177
Купрум 47
Лантаногїди 45
Лїганди 54
 -монодентатні 385
Лїтїй 106
Магнїй 108
Манган 47
Матерїя 13
Меркурїй 47
Метан 51
Мїдь 47
Молїбден 122
Моль 71
Моляльнїсть 409
Момент
 -дипольний 155
 -орбітальний 95
Натрїй 25 , 106
Нейтрон 34
Неон 116
Нїкель 47 , 121
Нуклон 13 , 45
Озон 35
Олово 24
Осмос 265
Основи 346
Перїоди 145
Ртуть 25 , 47
Перманганати 46
Перхлорати 45 , 55
Платина 24 , 393
Позитрон 80
Потенціал 379
Принцип
 -Пулї 97
Протїй 44
Протон 33
Радикали 35
Радон 44
Розчин (и)
 -ненасиченї 194
 -перенасиченї 194
 -твердї 243
Розчиннїсть 195 , 222
Рубїдїй 106
Свинець 17 , 24
Селен 114

Сила	- Питома 480
-основ 347	Теплота
-кислот 235	-Розкладання 261
Система(и)	-Утворення 116
-гідрофобні 351	Титан 121
-гідрофільні 351	Титр 409
-дисперсні 191	Тритій 44 , 133
- періодична 322	Уран 126
Сіль (солі) 53	Ферум 47 , 62
- Бертолетова 289	Формула(и)
- жовта кров'яна 398	- Бальмера 129
- змішані 323	- Больцмана 185
- кислі 58	Електронна
- комплексні 323	-Аргону 116
- основні 323	- Берилію 84
- подвійні 323	- Бору 110
- червона кров'яна 389	- Ванадію 120
Сірка 25	- Калію 106
Срібло 25 , 47	- Кальцію 108
Станум 47	-Карбону 113
Стехіометрія 78	- Магнію 108
Стронцій 108	-Натрію 106
Сульфати 341	- Титану 120
Сульфур 47 ,58	-Цинку 142
Суспензія 190	Фосген 345
Телур 114	Фотон 408
Теорії 31	Францій 107
-атомно-молекулярна 31	Фтор 47
-фаз 241	Хімічна рівновага 307
Теплоємність 408	Хімічний елемент 17

Хімія 12

Хлор 133

Хром 120

Царська водка 415

Цезій 107

Цинк 24

Чавун 26

Число

-Авогадро 71

- Квантове 94

-Магнітне 101

-Масове 34

-Нуклонне 45

-Протонне 142

Шеніти 60

Ядро 127