

Міністерство охорони здоров'я України
Запорізький державний медичний університет

Кафедра токсикологічної та неорганічної хімії



НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Підручник для студентів вищих навчальних закладів
фармацевтичного профілю

Запоріжжя 2016

УДК 54(075.8)

ББК 24я73

З-14

Рекомендовано Міністерством охорони здоров'я України як підручник для студентів фармацевтичних факультетів вищих навчальних закладів МОЗ України (Лист МОЗ України від 05.04.2016 р. № 23-01-09/141)

Авторський колектив:

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

Рецензенти:

Ветютнева Н.О. доктор фармацевтичних наук, професор, завідувач кафедри контролю якості і стандартизації лікарських засобів Національної медичної академії післядипломної освіти ім. П. Л. Шупика.

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

Відповідальні редактори: Панасенко О. І. – доктор фармацевтичних наук, професор, завідувач кафедри токсикологічної та неорганічної хімії Запорізького державного медичного університету; Андрійко О. О. – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії Київського НТУ «Київська політехніка»; Василега-Дерибас М. Д. – член Наукового товариства ім. Т. Шевченка у Львові (секція природознавства і медицини. Хімічна комісія) та Української Національної комісії з хімічної термінології і номенклатури.

Загальна хімія: Підручник/ Панасенко О. І., Голуб А. М., Андрійко О. О., Василега-Дерибас М. Д., Панасенко Т.В. та ін. – Запоріжжя 2016. - 462с.

Підручник укладено 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 парфумерно-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 978-966-417-152-2

©Панасенко О.І., Голуб А.М., Андрійко О.О.
Запорізький державний медичний
університет, 2016

Всі права застережені!

ЗМІСТ

Передмова	9
Вступ	13
Тема 1. Хімія в системі природничих наук. Історія розвитку хімії.	
Атомно-молекулярне вчення.....	16
1.1 Термін «хімія»	16
1.2 Наука хімія та її предмет і явища фізичні та фізико-хімічні	17
1.3 Метод хімії.....	20
1.4 Значення хімії для розвитку медицини і фармації	22
1.5 Хімічний елемент, проста речовина і хімічна сполука; хімічні сполуки—прості і складні речовини.....	23
1.6 Умовні позначення степеня чистоти (класифікація речовин за чистотою).....	28
1.7 Теоретичні основи очищення речовин	29
1.8 Фізичні константи, як спосіб ідентифікації речовин	32
1.9 Основні етапи передісторії хімії.....	36
1.10 Зародження хімічної атомістики	37
1.11 Атомно-молекулярне вчення	39
1.12 Атомно-молекулярна теорія; Атоми і молекули	40
1.13 Значення атомно-молекулярної теорії	43
1.14 Поняття про атом і молекулу	44
1.15 Визначення молекулярних мас	45
1.16 Відносна атомна і молекулярна маси. Масова частка елемента	48
1.17 Кристалічний стан речовин і формульна маса.....	50
Тема 2. Класифікація та номенклатура неорганічних сполук	55
2.1. Назви і символи хімічних елементів.....	55
2.2 Назви простих речовин.....	58
2.3 Загальні правила номенклатури ІЮПАК щодо складних речовин	60
2.4 Назви бінарних сполук	61
2.5 Бінарні гідрогенові сполуки.....	62
2.6 Бінарні оксигенові сполуки - оксиди, пероксиди. Супероксиди (оксогеніди) та озоніди	63
2.7 Бінарні галогеніди	64
2.8 Назви складніших сполук	64
2.9 Гідроксиди металів	65
2.10 Кислоти і середні солі.....	65
2.11 Кислі солі	71
2.12. Основні солі	72
2.13 Подвійні солі.....	72
2.14. Кристалогідрати	73
2.15 Хімічні формули.....	78
Тема 3. Основні закони хімії	79
3.1 Закон збереження маси і енергії	79
3.2 Закон сталості складу	82
3.3 Закон кратних відношень	82

3.4 Закон об'ємних відношень	85
3.5 Закон Авогадро.....	86
3.5.1 Молярний об'єм газів	87
3.5.2 Зв'язок між густиною газу і його молекулярною масою	94
3.6 Приведення газів до нормальних умов, рівняння Клапейрона-Менделєєва	95
3.7 Хімічні формули та їхні типи.	98
3.8 Хімічні рівняння.....	100
3.8.1 Класифікація хімічних реакцій.....	101
3.9 Стехіометрія	102
3.10 Розрахунки за хімічними формулами та рівняннями.....	103
Тема 4. Поняття еквівалента речовин	104
4.1 Історичний екскурс	104
4.2. Визначення еквівалента.....	106
4.3. Еквівалент в окисно-відновних реакціях.....	107
4.4. Приклади розв'язання задач	111
Тема 5. Будова атома	117
5.1 Основні етапи і діалектика розвитку вчення про будову атома	117
5.2 Принцип Паулі	120
5.3 Принцип найменшої енергії	120
5.4 Правила Клечковського.....	121
5.4.1 Перше правило (принцип найменшої енергії)	121
5.4.2 Друге правило	121
5.5 Правило Гунда.....	123
5.6 Спінова теорія валентності	126
5.7 s-Елементи (елементи головних підгруп I і II груп, а також Гідроген та Гелій).	127
5.8 sp-Елементи	133
5.9 sd-Елементи	141
5.9 sdf-Елементи	146
5.10 Будова ядра	150
5.11 Атомні спектри.....	151
5.12 Корпускулярно-хвильовий дуалізм мікрочастинок. Рівняння Луї де Бройля.....	153
5.13 Природна радіоактивність.....	154
5.14 Штучна радіоактивність	155
5.15 Радіоактивні препарати	157
Тема 6. Періодичний закон Д. І. Менделєєва.....	159
6.1 Перші спроби систематики хімічних елементів	159
6.2 Д. І. Менделєєв і відкриття періодичного закону.....	162
6.3 Електронна будова атомів і періодична система елементів Д. І. Менделєєва	164
6.4 Значення Періодичного закону і Періодичної системи хімічних елементів Д. І. Менделєєва	167
6.5 Періодичність властивостей хімічних елементів	169

6.6 Спорідненість атома до електрона. Електронегативність атома.....	171
6.7 Атомні та йонні радіуси	173
Тема 7. Природа хімічного зв'язку і будова хімічних сполук	175
7.1 Хімічний зв'язок і валентність	175
7.2 Енергія хімічного зв'язку	176
7.3 Довжина хімічного зв'язку	186
7.4 Електричний момент диполя і спрямованість зв'язку	188
7.5 Іонний зв'язок	189
7.6 Ковалентний зв'язок.....	192
7.7 Поняття про квантову хімію	193
7.8 Метод валентних зв'язків (МВЗ)	194
7.9 Валентність і МВЗ.....	197
7.10 Насичуваність ковалентного зв'язку	200
7.11 Поляризація хімічного зв'язку	200
7.12 Спрямованість ковалентного зв'язку	203
7.13 Кратність хімічного зв'язку.....	207
7.14 Про зв'язки з надлишком і дефіцитом валентних електронів	209
7.15 Поняття про метод молекулярних орбіталей (ММО)	210
7.16 Порівняння МВЗ і ММО	213
7.17 Металічний зв'язок.....	214
7.18 Хімічний зв'язок в твердих неорганічних речовинах.....	218
7.19 Електростатична міжмолекулярна взаємодія	219
7.20 Поняття про водневий і міжмолекулярний зв'язки	220
Тема 8. Вчення про розчини.....	222
8.1 Визначення розчину.....	222
8.2 Типи розчинів	223
Тема 9. Способи вираження складу розчинів.....	231
9.1 Парціальні мольні величини	231
9.2 Класифікація розчинів.....	232
9.3 Недоліки простого фізичного трактування розчинів	232
9.4 Розчин електролітів. Теорія електролітичної дисоціації	233
9.5 Іонні реакції	236
9.6 Іонні рівноваги	238
9.7 Поняття про активності	240
9.8 Гідратація (сольватація) в розчинах. Розвиток поглядів Д. І. Менделєєва	241
9.9 Теплоти розчинення, енергія гідратації (сольватації)	243
9.10 Вплив іонів на структуру води	245
9.11 Крайні випадки взаємодії іона і води.....	246
9.12 Добуток розчинності, іонний добуток. Константа дисоціації.....	246
9.13 Протолітична теорія кислот і основ	249
9.14 Кислоти і основи Льюїса.....	250
Тема 10. Колігативні властивості розчинів	252
10.1 Закон Генрі. Закон розподілу.....	252
10.2 Закон Рауля	253

10.3	Склад пари сумішей.....	253
10.4	Температура замерзання і кипіння розчинів.....	254
10.5	Розчинність речовин в рідинах.....	256
10.6	Осмотичний тиск. Закон Вант-Гоффа.....	257
10.7	Визначення рН, індикатори.....	258
10.8	Вибір індикатора.....	261
10.9	Буферні дії.....	262
10.10	Гідроліз.....	262
10.11	Константа гідролізу.....	264
10.12.	Утворення комплексних сполук за гідролізу.....	266
10.13.	Типи кислот.....	268
10.14	Сила кислот.....	269
10.15	Колоїдні системи.....	271
10.16	Стабільність колоїдних систем.....	273
10.17	Коагуляція колоїдних систем.....	274
10.18	Основні уявлення теорії фаз.....	275
Тема 11. Основні поняття хімічної термодинаміки. Перший закон		
термодинаміки. Термохімія		282
11.1	Внутрішня енергія. Ентальпія.....	285
11.2	Стандартні ентальпії утворення речовин.....	290
11.3	Стандартні ентальпії згоряння речовин.....	291
11.4	Стандартна ентальпія розчинення та гідратації (сольватації).....	291
11.5	Стандартні ентальпії фазових перетворень.....	294
11.6	Закон Лавуазьє-Лапласа.....	295
11.7	Закон Гесса.....	296
Тема 12. Другий закон термодинаміки. Спрямованість хімічних		
процесів.....		300
12.1	Ентропія.....	300
12.2	Ентропія та імовірність.....	301
12.3	Характеристичні функції. Рівняння Гіббса - Гельмгольца.....	306
12.4	Енергія Гіббса.....	314
Тема 13. Швидкість та механізми хімічних реакцій. Каталіз.....		321
13.1	Поняття про механізми реакції.....	323
13.2	Чинники, що впливають на швидкість хімічних реакцій в гомогенних та гетерогенних системах.....	326
13.3	Теорія зіткнень.....	331
13.4	Каталіз.....	335
13.5	Швидкість гетерогенних реакцій.....	340
Тема 14 Хімічна рівновага		342
14.1	Умови незворотності хімічних реакцій.....	342
14.2	Застосування закону діючих мас до врівноважених систем.....	344
14.3	Зрушення хімічної рівноваги. Принцип Ле-Шательє.....	346
14.4	Зрушення хімічної рівноваги.....	347
Тема 15. Теорія сильних і слабких електролітів.....		352
15.1	Основні положення.....	352

15.2 Механізм електролітичної дисоціації	353
15.3 Ступінь дисоціації. Фактори, що впливають на ступінь дисоціації ...	354
15.4 Властивості основ, кислот та солей у світлі теорії електролітичної дисоціації	356
15.5 Теорія розчинів сильних електролітів Дебая і Хюккеля.....	361
15.6 Константа дисоціації.....	362
Тема 16. Рівновага в розчинах малорозчинних електролітів	365
16.1 Рівновага між розчином і осадом малорозчинних електролітів. Добуток розчинності (ДР).....	365
16.2 Умови утворення та розчинення осадів.....	367
16.2.1 Розчинність речовини.....	367
16.2.2 Умови утворення осаду	368
16.2.3 Послідовність осадження	368
16.2.4 Умови, що впливають на розчинність	369
Тема 17. Теорії кислот і основ. Дисоціація води, рН.....	372
17.1 Теорія кислот і основ(Арреніуса, Бренстеда-Лоурі, Льюїса).....	372
17.1.1 Кислоти та основи.....	372
17.2 Кислоти. Класифікація кислот.....	374
17.3 Основи.....	383
17.4 Дисоціація води. Йонний добуток води	386
17.5 Водневий та гідроксильний показник (рН та рОН) розчинів слабких та сильних кислот і основ	388
Розділ 18. Протолітичні процеси та їхня спрямованість.....	391
18.1 Протолітичні реакції та теорія Бренстеда-Лоурі	391
18.2 Гідроліз.....	394
18.3 Ступінь та константа гідролізу	398
18.4 Роль гідролізу в організмі людини	400
Тема 19 Реакції з перенесенням електронів.....	401
19.1 Окиснювачі та відновники	402
19.1.1 Окиснювачі	402
19.1.2 Відновники.	403
19.2 Класифікація окиснювально-відновних реакцій (ОВР).....	403
19.3 Методи складання рівнянь ОВР	404
19.4 Окисно-відновлювальні реакції, які протікають у кислому середовищі.....	405
19.5 Окиснювально-відновні реакції, які протікають в лужному середовищі.....	409
19.6 Реакції окиснення-відновлення, які протікають в нейтральному середовищі	414
19.7 Електродні потенціали - міра окиснювально-відновних властивостей речовин.....	417
Тема 20. Реакції комплексоутворення. Координаційні сполуки	421
20.1 Координаційна теорія А. Вернера. Склад комплексних сполук	421
20.2 Хімічний зв'язок в комплексних сполуках	424
20.3 Метод валентних зв'язків (МВЗ)	424

20.4 Теорія кристалічного поля (ТКП)	426
20.5 Метод молекулярних орбіталей (ММО).....	428
20.6 Способи отримання комплексних сполук	428
20.7 Класифікація комплексних сполук	429
20.8 Номенклатура комплексних сполук.....	430
20.9 Ізомерія комплексних сполук	431
20.10 Властивості комплексних сполук.....	433
20.11 Застосування в медицині комплексних сполук	436
ЛІТЕРАТУРА.....	457
Додатки.....	440

*Медик без достатнього знання
хімії не може бути*
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 був адаптованим до потреб фармації як модель університетського курсу: окремі розділи загальної хімії, хімії елементів, аналітичної, органічної, фізичної та колоїдної хімії.

З 2010 – 2011 навчального року до навчального 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 парфумерно-косметичних засобів» (освітньо-кваліфікаційний рівень - спеціаліст) вивчення загальної хімії та хімії елементів здійснюється впродовж 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 та в інших вишах України.

Підручник (загальна хімія) складається з 20 розділів. В першій частині

підручника викладені наступні розділи : 1. Хімія в системі природничих 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. Спрямованість 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.

Загальна проблема викладання неорганічної хімії на першому курсі у вищих навчальних закладах полягає у виборі матеріалу, що в першу чергу має бути засвоєний студентом для успішного опанування решти хімічних дисциплін, які будуть вивчатися в межах обраної спеціальності. Адже очевидно, що неможливо однаковою мірою розглянути властивості речовин, утворених більш ніж сотнею елементів Періодичної системи. Тому, звичайно, фактичний лекційний матеріал, наприклад, для майбутніх інженерів-металургів, інженерів-біотехнологів, екологів чи фармацевтів має відрізнятися. Очевидно, що критерієм відбору будуть ті хімічні явища і процеси, з якими стикатиметься інженер тієї чи тієї спеціальності в своїй майбутній практичній роботі. Хімія процесів, що відбуваються під час добування металів із руд, безумовно, важлива для майбутніх металургів, однак навряд чи варто її ґрунтовно вивчати майбутнім біотехнологам чи фармацевтам або медикам. Натомість, біотехнологи, біологи, фармацевти, медики мають краще засвоїти хімію неметалів, біометалів, властивості комплексних сполук *sd*-металів, що відіграють вирішальну роль у роботі біологічних каталізаторів – ферментів тощо.

Отже, проблема вибору матеріалу існує і вона має розв'язуватися з урахуванням специфіки конкретної спеціальності. Однак очевидно, що є базові знання та уявлення, які мають бути засвоєні всіма студентами, незалежно від спеціальності, для розуміння логіки науки, що називається

неорганічна хімія. На перший погляд, ця обставина суперечить проблемі вибору. Здається, що існує лише один спосіб подолання цієї суперечності – необхідно розглядати *загальні* властивості всіх елементів окремих груп Періодичної системи, що впливають з їхньої електронної будови, а вже фактичні реакції сполук вибирати з урахуванням майбутньої спеціалізації.

Важлива також проблема співвідношення між теоріями хімічних процесів і явищ та фактами, що зазвичай встановлюються експериментально і розглядаються як сукупність конкретних реакцій та властивостей речовин. За ставленням до цієї проблеми хіміки-неорганіки, яким доводиться викладати свій предмет, розділилися на два «табори». Одні вважають, що експериментальний факт незаперечний, а теорії старіють і змінюються, тому курс неорганічної хімії має бути насамперед викладенням цих фактів. Другі заперечують – по-перше, і факти можуть переглядатися (наприклад, ще недавно вважали, що найважчий метал – осмій, а зараз таким вважають іридій; ще донедавна нараховували лише дві алотропні модифікації вуглецю, алмаз і графіт, а зараз вже відомі й інші – карбін, фулерени, нанотрубки, графен), а по-друге, фактичний матеріал накопичується надзвичайно швидко, щомісяця публікуються сотні нових статей і цей потік інформації неможливо та й непотрібно відстежувати – тому слід звертати увагу більше на теоретичні питання, зокрема, на зв'язок структури і реакційної здатності сполук, а факти розглядати тільки як ілюстрацію до цих теоретичних положень. Таку суперечку ведуть уже кілька поколінь хіміків, без особливих наслідків як для однієї, так і для другої думки.

Кожен з цих поглядів має свої недоліки і свої переваги. Недооцінювання теорії призведе до перетворення курсу неорганічної хімії на сукупність мало пов'язаних між собою реакцій і тверджень, які слід запам'ятовувати механічно. Безумовно, це викликатиме відразу в найдопитливіших студентів. З другого боку, нехтування фактичним матеріалом приводить до анекдотичних ситуацій, коли студент, наприклад, плутає манган з магнієм, вважає хлорид аргентуму зеленкуватим їдким газом (ці приклади описані в спогадах хіміків).

Порядок викладення матеріалу узгоджено з виконанням лабораторного практикуму, необхідного для засвоєння курсу.

Користування навчальним посібником вимагатиме від читача попередніх мінімальних знань загальних теоретичних основ: будови атома, хімічного зв'язку, елементів хімічної термодинаміки і кінетики, хімічної рівноваги, властивостей розчинів, окисно-відновного потенціалу.

Отже, навчальний посібник призначено насамперед для студентів першого курсу вищих навчальних закладів, чиї майбутні спеціальності

пов'язані з фармацією, біотехнологією, екологією, охороною довкілля. На думку авторів, він може також бути корисним для викладачів хімії середніх шкіл, технікумів, коледжів, ліцеїв, гімназій та самостійної підготовки учнів до незалежного тестування з хімії та вступу до вишів України.

Звичайно, навчальний посібник має і певні недоліки. Напевно, не всі хіміки погодяться з вибором матеріалу і дорікатимуть авторам в суб'єктивності. Тут нічого не вдієш – автори є вченими-хіміками зі своїми науковими уподобаннями, що опосередковано вплинули і на вибір, і на викладення матеріалу, але будь-яку конструктивну критику буде прийнято з 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 XVI сторіччя. Від алхіміків сучасна наука успадкувала виключно цінний метод праці – експеримент (дослід).

Реформу алхімії почав з XVI сторіччя Т. Парацельс. В результаті виник новий напрямок – застосування хімії в медицині та фармації – ятрохімія (грец. ятрос – лікар).

Філіп Авреол Теофраст Бомбаст фон Гогенгайм (Парацельс) (1493-1541) –швейцарський медик і хімік, реформатор медицини. Він вважав, що для лікування хвороб можуть служити лише ліки, виготовленні хімічним способом. Рекомендуючи нові засоби зцілення, він тим самим вказував на нові шляхи прикладання хімії, головне призначення якої вчений бачив у обслуговуванні медицини. Парацельс, на противагу своїм попередникам, висунув хімічну теорію функції організмів, згідно якої усі захворювання спричиняються розладом хімічних процесів у живій речовині. Дослідник вплинув на розвиток медицини і хімії, запліднивши своїм вченням фармацію, яка у ті часи ледь животіла... Він спрямував увагу і інтерес лікарів на хімічні засоби лікування і тим самим спонукав їх серйозно зайнятися хімією. Сталось так, що саме від часів Парацельса ученими - хіміками ставали вихідці із середовищ медиків і фармацевтів -лікарські і аптекарські учні.

Лікарями за освітою були такі корифеї хімічної науки, як Арнольд де Вілланова, Асканіо Собреро, першовідкривач Бісмуту Георг Агрікола (Бауер), Теофраст Парацельс, Андреас Лібавій, Йоганн ван Гельмонт, Отто Тахеніус, Джон Мейоу, Ніколя Лемері, творці вчення про флогістон Йоганн Бехер і Георг Шталь, Герман Бургаве, Джозеф Блек, першовідкривач динітрогену (азоту) Даніель Резерфорд, першовідкривач Стронцію Адейр Крауфорд, Клод Луї Бертолле, Антуан де Фуркруа, першовідкривач Паладію і Родію Вільям Волластон, Вільям Праут (Проут), першовідкривач Осмію та Іридію Смітсон Теннат, П'єр Дюлонг, Йоган Гмелін, його син Леопольд Гмелін, Макс Петтенкоффер, Лотар Мейєр, Адольф Вюрц, Іван Горбачевський, першовідкривач протипранцевого препарату - сальварсану Пауль Ерліх, Александер Перепелиця.

Аптекарями були такі видатні хіміки, як Фрід Ліб Рунге, Карл Фрідше, Йоганн Глаубер, Йоганн Кункель, Андреас Маргграф, Гійом Руель, Карл Шеєле, П'єр Байєн, Луї Ніколя Вокелен, Антуан Боме, Мартін Клапрот, Жозеф Пруст (Пру), першовідкривач Йоду Бернар Куртуа, першовідкривач Кадмію Фрідріх Штрөмейєр, першовідкривач Ніобію (Колумбію) Генріх Розе, його брат Густав Розе, Карл Мор, першовідкривач морфіну Фрідріх Сертюрнер, Юстус Лібіх, Жан Дюма, Едуар Франкланд, першовідкривач Рутенію Карл Клаус, друг Д.І Менделєєва Еміль Ерленмейєр, друг і тезка Й. В. Гьоте Йоганн Вольфганг Дьоберайнер, Олександр Красовський, Петер Луцько, Олександр Роман, Стефан Жила.

Француз Франсуа Сильвіус (1614 – 1672) - голандський лікар і хімік удосконалив хімічну теорію функцій організму Т. Парацельса, розвинув вчення Ван Гельмонта про кислотність шлункового соку і про роль ферментів (ензимів). За століття до А. Л Лавуаз'є він встановив, що процес дихання подібний до процесу горіння і залежить від температури та чистоти вдихуваного повітря. Сильвіус був глибоко переконаний у тому, що вся медицина має бути виключно прикладною хімією. Для останньої ж він не бачив інших галузей прикладання окрім медицини.

Перетворення хімії в науку відбулося тоді, коли значних успіхів досягла математика, і з її допомогою фізики і хіміки (Р.Бойль, Е.Маріот, Г.Кавендиш, Дж.Прістлі, А.Авогадро, С.Каніццаро) фундаментально вивчили гази. Поєднання 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. Шведський фармацевт – німець за походженням К.В. Шеєле (1742-1786) відкрив Манган, Молібден і Вольфрам, розробив методики одержання хлору, кисню, H_2S , HF , AsH_3 , багатьох мінеральних і органічних кислот, гліцерину і зокрема синтезував з CO_2 , C і NH_3 ціанідну кислоту, описав її запах і навіть... смак!

Німецький корабельний лікар Ю.Р. Майєр (1814-1878) за правом вважається разом із Д. Джоулем (1818-1889) засновником 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 до легень.

У ХХ сторіччі з'явилися істотні зміни у галузі методів хімічних і фізико-хімічних досліджень. Перед усім це стосується рентгеноструктурного аналізу, з допомогою якого почали вивчати будову кристалічних речовин і геометрію молекул. Метод пулюївської (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 досліджувальних методів, зокрема електронної та інфрачервоної спектроскопії, спектрополяриметрії, мас-спектроскопії відкрив нові можливості у хімічному аналізі неорганічних сполук.

Більшість хімічних процесів, які відбуваються в природі, у процесах неорганічного синтезу та у 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 їхньому 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 їхню реакційну здатність 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 такі профілі, 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 колишнього студента Києво-Могилянської академії, великого вченого М.В. Ломоносова: «...медик без довольно познания химии совершенен быть не может».

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

1.1 Термін «хімія»

Термін «хімія» вперше згадується в трактаті божественного Зосимуса-єгипетського грека із Панополіса, який жив і творив у IVст. н. е. Першу книгу - чорну нагію, де, за Зосимусом, описувалися прийоми та операції «таємної науки», поцупив у свого благочестивого праотця Ноя, проклятий за наругу над ним, його син Хемес (Хам) і продав її єгипетським жерцям ... Отже від нього-Хемеса (Хама) – першого «хіміка» нібито й бере початок «хімія», що у вільному перекладі означає не що інакше, як «хамова штука» чи «хамове ремесло»...

На думку видатного історика хімії – французького вченого М. Бертло, назва «хімія» походить від слів «Хімі» або «Хума», яким стародавні єгиптяни називали свою країну, а також нільський горнозем (порівняйте з латинським «humus» - ґрунт). Звідси «хімія» - чорне як земля «Єгипетське мистецтво», що має справу з різними мінералами, металами та іншими продуктами земних надр.

Слід зауважити, що і в давньогрецькій мові є число слів, подібних до назви цієї науки - «хіма» або «хюма», -відповідно «литво», а також «потік», «річка».

Звідси беруть початок слова «хімевсіс» - змішування та «хюмейя»-стоп. Це дає підставу тлумачити термін «хімія» як мистецтво (штука), що займається розчинами, а також витоплюванням і литтям металів.

Неабиякий фахівець із санскриту- мови давніх аріїв (оріян) - львівський мовознавець В. Кобиліох вважає, що в цій прадавній мові слово «hema» означає «золото», а «hemaуа» дослівно - «народження золота», «той, що із золота» чи «зроблений із золота»... Слово ж «hīmaуа» у санскрипті означає «таємничий», «утаємничений», «вкритий таїною», «прихований», «замаскований» і навіть «припорошений (прикиданий) снігом»...

Принагідно згадаємо тут такі слова, як Хима, Химка (жіночі імена), Химера (міфологічна істота), химородник і химородниця (чародії, чаклуни, відьмаки і відьмачки, знахарі, каверзники, екстрасенси), Хімки (місто у Московщині), гори Хімалаї (Гімалаї) - «снігова країна» або «країна снігів» тощо. Отже ж, вважає вчений, слово «хімія» точніше і повніше характеризує розділ науки, який відкриває і досліджує нове і невідоме, досі утаємничене в природі, аніж термін «хімія». Мовознавець пише: «...суто українських похідних слів від санскритського слова hīmaуа в першому значенні з відтінком таїни чи втаємничення налічується до 60 основних форм, а разом із

міжнародними назвами – понад 70 слів. Таку величезну кількість похідних слів може дати тільки материнська мова. І жодного похідного слова від «хемії» в усій сучасній літературній мові! Треба сподіватися, що цей факт промовисто свідчить сам за себе. Він доводить, що власне праукраїнська мова володіє первісним корінним словом himya багато тисячоліть...»

І все ж, у нашій – українській мові є наукові терміни, пов'язані зі словами «хемія», зокрема «хемілюмінесценція», «хемотрон», «хемосорбція», «хемотерапія», «хемомеханічний», «хемоядерний», «хемоелектрети», «хемосинтез(а)» та інші.

З вищезгаданого видно, що слово «хімія» вперше було вжито у стосунку до дій та речовин, які переслідували далеко не шляхетні цілі. Хімією спочатку називалося таємниче мистецтво, покликом якого було одурманення людей, виготовлення різних підробок, фальшивих замінників благородних металів і в кращому випадку виробництво фарб та різних металічних стопів. Ще у XVII – XIX ст. у темній, забитій, богомольній Московії слово «хімік» було лайливим та образливим.

А ще слід згадати і таке. Тоді як математика, астрономія, астрологія, архітектура, географія, філософія, історія, медицина, поезія завжди у всі часи тішилися шанобою і славою, до алхіміків і хіміків впродовж багатьох століть ставилися підозріло, зневажливо й відразливо. Так арабський письменник Могамед аль Вазан (Леонардо Африканус) (1495-1550) писав: «Хіміки – то є найбридкіша категорія людей. Вони вічно бабраються в сірці та іншій гідоті».

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.

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

Усе, що оточує нас, є матерією. Матерія існує незалежно від 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, електрони, протони, нейтрони, атоми, молекули, кристали 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 найпростіші переміщення тіл у просторі, але й всяке їхнє 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. Немає матерії без руху і немає руху без матерії.

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

За ядерної форми 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, за яких утворюються нові молекули, кристали, вільні радикали, йони або атоми.

Хімія – одна з найважливіших і найцікавіших природничих наук.

Хімія – наука про якісний і кількісний склад речовин, їхню будову та властивості, перетворення речовин і явища, що пов'язані із цими перетвореннями.

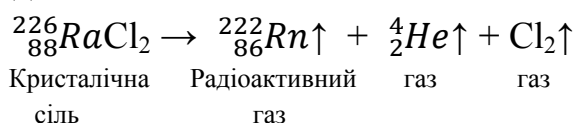
У перебігові фізико-хімічних процесів (хімічних реакцій) розриваються одні і утворюються нові зв'язки між атомами хімічних елементів, а отже щезають одні і постають нові речовини із притаманним їм складом, будовою і властивостями – хімічними, механічними, термічними, магнітними, електричними, оптичними, фізіологічними тощо. Ці перетворення пов'язані також із вивільненням або вбиранням енергії, зміною агрегатного стану, кольору, запаху і т. і.

Явища фізичні та фізико-хімічні

Загальноприйнято поділяти явища на фізичні та хімічні. Та це не так. Є чисто фізичні явища, наприклад гравітація (сила тяжіння) – падання дощових крапель, сходження снігових лавин із гірських схилів, землетруси, цунамі, плавання, балістика, нагрівання і охолодження тіл, електромагнітні явища і

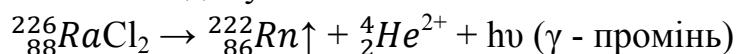
багато іншого. Із огляду на вище зазначене «хімічні явища» - це насправді фізико-хімічні перетворення або процеси, що їх називають хімічними реакціями. Цікаво, що багато фізичних явищ – ударення, подрібнення, тертя речовин, дія на них ультразвуку, надвисокого тиску чи вибуху, спричиняють перебіг цілої вервечки найрізноманітніших хімічних реакцій, які вивчає спеціальний розділ хімії – механохімія чи трибохімія.

Або ще таке. Ядерні та термоядерні перетворення вважають фізичними процесами. Та чи правдиве подібне твердження? Адже йдеться про перетворення саме хімічних елементів. Загальне рівняння радіоактивного розпаду хлориду радію:

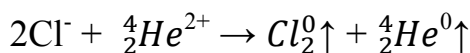


Що ж відбувається?

Атомне ядро катіона Ra^{2+} самочинно викидає зі свого лона α -частинку (геліон) – голе ядро Гелію-4, а сам радієвий катіон перетворюється на електронейтральний атом Радону:



Ядро Гелію-4 – надзвичайно потужний окисник, а отже відриває від хлорид-іонів 2 електрони:



Внаслідок перебігу такого складного фізико-хімічного процесу постають 2 одноатомні благородні гази – Радон-222 і Гелій-4 та двоатомний газуватий галоген – Хлор, а отже сильно радіоактивна кристалічна сіль RaCl_2 перетворюється на суміш трьох газів.

Таким чином, ядерні перетворення, як і хімічні реакції слід вважати фізико-хімічними процесами, адже саме вони вивчаються такими розділами науки, як радіохімія та ядерна хімія.

На противагу хімічним перетворенням за фізичних змін речовин їхні молекули чи кристали зберігають постійний склад. Якщо взяти скляну платівку 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 на білий порошок оксиду магнію – «палену магnezію». Це вже зовсім інша речовина, і за складом, і за властивостями вона різко відмінна від металічного магнію. Оскільки при горінні магній перетворився на іншу речовину, то сам процес

уже буде фізико-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 на сіре, яке за своїми властивостями помітно відрізняється від вихідної речовини. Перетворення однієї видозміни олова на іншу, як і димеризація NO_2 або ізомеризація роданіду амонію в тіосечовину, є хімічними реакціями, хоч при цьому вихідні та кінцеві речовини мають однаковий склад. У перебігові цих реакцій змінюється структура або молекулярний склад новоутворюваних речовин порівняно з вихідними.

Отже, хімія вивчає речовини та їхні перетворення. Речовини бувають органічні, які містять у своєму складі Карбон, сполучений з Гідроґеном, Оксигеном, Нітроґеном, Сульфуром і Фосфором, та неорґанічні - всі інші. Перші з цих речовин вивчає органічна хімія. На відміну від органічної неорґанічна хімія вивчає речовини неорґанічної природи. Крім того, неорґанічна хімія вивчає властивості всіх елементів.

Основні закони хімії лежать в основі загальної хімії. Оскільки вивчення основних законів найдоцільніше проводити рівнобіжно з вивченням всіх хімічних елементів, то перший курс хімії називають загальною та неорґанічною 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 їхня 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 Плюмбуму, Ітрію та Берилію (солодкі). Дуже часто доводиться розпізнавати речовини за кольором. Так, за кольором зручно відрізнити газуватий бром (бурий) від газуватого йоду (фіалковий) або хлору (зеленкуватого-жовтий). За запахом перелічені речовини не можна розрізнити. Іноді живе споглядання зводиться до чуття дотику (слизькі на дотик луги, розчин соди), чуття слуху (поскрипування олова при згинанні палички – «олов'яний крик»).

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 низці інших, добре вивчених речовин чи явищ. При абстрактному мисленні висувуються 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, експерименту, тобто спеціальним відтворенням явища у лабораторії. Перевірка хімічної гіпотези може здійснюватися двома способами: 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, якою б вона точною і правильною 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 дослідях і досвіді, а на упереджених і помилкових твердженнях і, як правило, призводили до помилок. Випадкові успіхи хіміків і використання народного досвіду все-таки допомагали медикам, і контакти між ними і хіміками ніколи не переривалися.

Під сучасну пору всі лікарські речовини можна розділити на неорганічні і органічні. Їх отримують як з природної сировини, так і штучним шляхом, тобто у висліді синтезу.

Отримання лікарського препарату дуже трудомісткий і марудний процес, який вимагає участі в ньому багатьох 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 (тоді як розвинуті країни для найповнішого розв'язання 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 передовсім забезпечувала населення нашої країни лікарськими засобами для лікування більшості захворювань (це були високоефективні препарати: сульфаніламід, антибіотики, алкалоїди, гормональні препарати, інсулін та інш.).

Під сучасну пору в Україні створюються і проводять велику роботу із синтезу і дослідження нових лікарських препаратів у найбільшому науково-виробничому центрі (Державному науковому центрі лікарських засобів, м. Харків). Також слід сказати, що у розв'язанні проблеми створення оригінальних вітчизняних препаратів беруть участь науковці медичних та фармацевтичних ВНЗів 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 маси 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 – Сульфур. Коли ж взяти свинцевий блиск, то аналіз виявляє в ньому вже два елементи – Плюмбум і Сульфур. Виходить, що Сульфур є і в складі свинцевого блиску, але Сульфур інший, ніж тоді, коли він є у складі простої речовини - сірки. Як і в першому випадку – у простій речовині - сірці, так і в складі свинцевого блиску вона – елемент. До складу як вільної сірки, так і свинцевого блиску входить елемент Сульфур.

Одноелементна сполука Сульфур - сірка складається з одного елемента і вона простіша, ніж свинцевий блиск, який складається з двох елементів. Через це такі індивідуальні речовини - сполуки, які складаються з одного хімічного елемента, називаються простими. До них, крім сірки, відносяться кисень, чисте металічне залізо, 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 Стануму, Фосфору, Арсену, Карбону 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. До цих груп входять як індивідуальні речовини, так і суміші. Індивідуальні речовини, що складаються з одного, двох або більше елементів, називаються хімічними сполуками. Тоді як хімічні елементи скорочено позначають символами, хімічні сполуки — прості та складні речовини скорочено зображають формулами: H_2 , P_4 , S_8 , H_2O , HCN , BaCO_3 тощо. Механічні суміші виражати формулами не можна, бо їхній склад не характеризується сталістю.

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, Сульфур і Цинк, останні треба брати у певному співвідношенні. В іншому разі Сульфур або Цинк залишались би невикористаними. Коли суміш цинку з порошком сірки злегка підігріти, то з часом побачимо, 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 хімічною сполукою - сульфідом цинку.

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

У всіх підручниках та посібниках із хімії поняття «хімічний елемент» подається як сукупність чи тип атомів із певним значенням їхнього протонного числа (Z), себто із певною величиною додатнього заряду їхніх атомних ядер.

Отже ж у випадковій «мешканця» №53 Менделєєвської таблиці хімічний елемент Йод – це I^0 й катіони I^+ , I^{3+} , аніон I^- і атоми йоду в різних ступенях окиснення ($I^0 - I^0 (I_2^0)$, $CFClBrI^{-1}$, $I^{+1}Br$, $I^{+3}F_3$, $I^{+5}F_5$, $I^{+3}OI^{+5}O_3$, (I_2O_4) , $I_2^{+5}O_5$, $HI^{+5}O_3$, $H_3I^{+7}O_5$, $H_5I^{+7}O_6$, $I^{+7}F_7$, $C_6H_5I^{-1}$ та ін.)

А чи є хімічним елементом голе атомне ядро Йоду I^{53+} ? За великим рахунком так, адже його можна розглядати як багатозарядний катіон Йоду.

Та ні про яку хімію тут не може бути і мови, адже відсутні атомні електрони – знаряддя (інструмент) власне хімічних реакцій. Та попри це, саме атомне ядро є альфою і омегою – початком і кінцем існування та функціонування атома певного хімічного елемента. Утворилося атомне ядро із певним протонним числом, постає і атом нового хімічного елемента. Руйнується атомне ядро – щезає і відповідний хімічний елемент, а натомість постає нове ядро (нуклід), а відтак і новий елемент.

Саме атомне ядро є основою основ – підмурівком складної ядерно-електронної конструкції – атома елемента. Отже ж, тільки ядро, а точніше його протонне число, тобто величина додатнього заряду визначає яким буде атом хімічного елемента – його розміри, число і розміщення енергетичних рівнів, підрівнів, орбіталей, електронів, їхню енергію, характер і особливості електронної забудови, тип електронних конфігурацій і врешті фізико-хімічну природу хімічного елемента та його сполук – простих і складних речовин та їхніх сумішей.

У надрах зірок – царстві колосальних температур і тисків атоми хімічних елементів переходять у IV агрегатний стан речовини, і є сумішшю високоіонізованих катіонів та електронів, а в утробі надгарячих зірок, де температура сягає мільярдів і десятків мільярдів градусів, можуть «випаровуватись» усі електрони і хімічні елементи стають голими атомними ядрами, але все ж таки елементами. Внаслідок гравітаційного колапсу зірки (її раптового стиснення) електрони і атомні ядра зливаються і постають лише нейтрони. Це і є п'ятий - нейтронний стан речовини. У безмежних просторах Всесвіту виявлені нейтронні зорі – пульсари. І нарешті гравітаційний колапс може призвести до появи зоряних монстрів – «чорних дірок», із неймовірно потужних об'ємів яких не спроможні вирватись не те що атоми, а навіть електромагнітні кванти... У якому стані перебуває там мішанина речовини і матерії поля, відає хіба що Творець Всесвіту...

Враховуючи усе вищесказане, можемо дати ширше і глибше

тлумачення поняття «хімічний елемент».

Хімічний елемент – тип атомів, одноатомних іонів (катионів і аніонів), а також їхніх атомних ядер із певним значенням протонного числа (Z).

Хімічні сполуки – прості і складні речовини

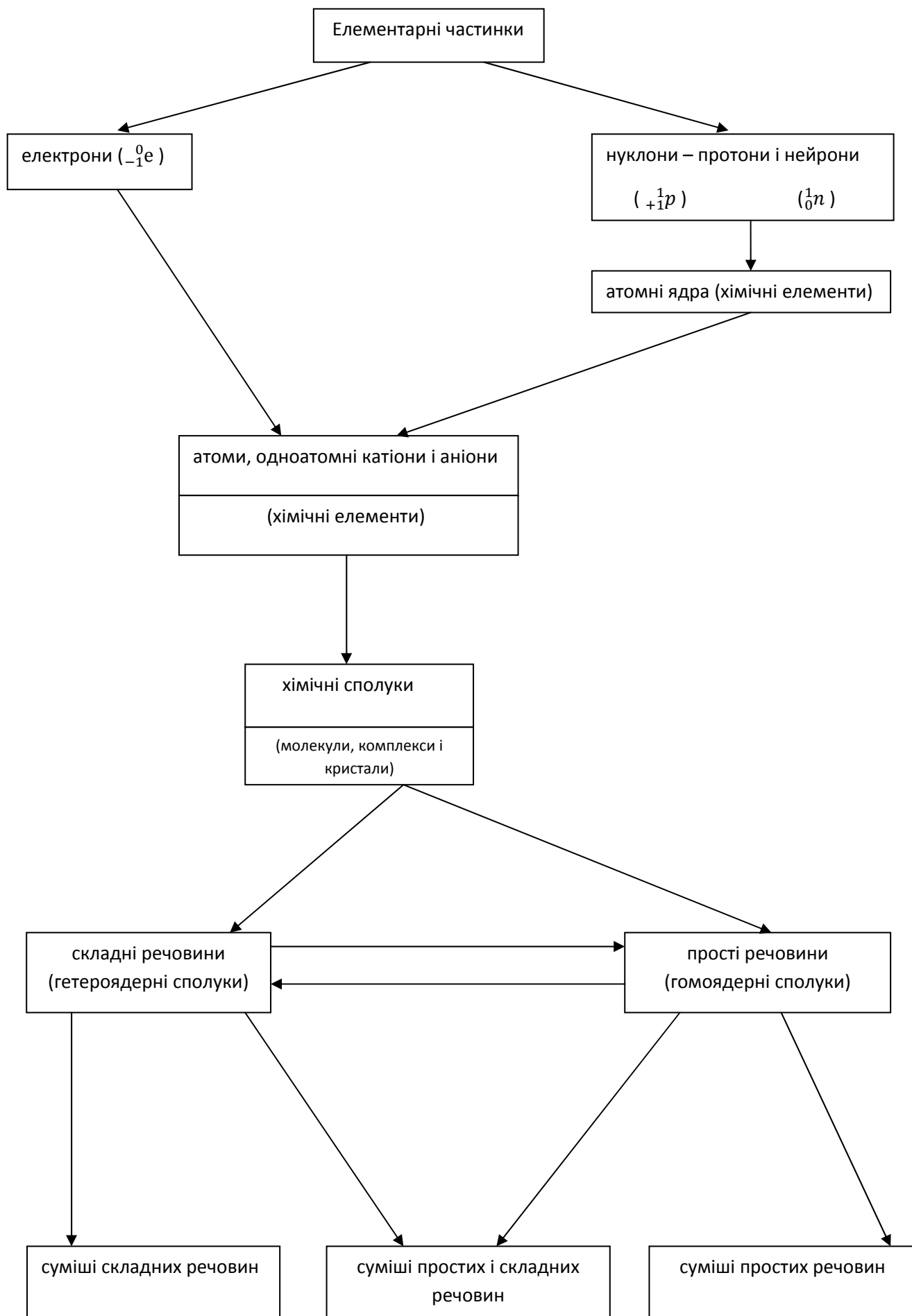
Довгий час хіміки не вважали прості речовини хімічними сполуками, а дехто дотримується таких хибних поглядів ще й дотепер. Проте ще М. В. Ломоносов розглядав прості і складні речовини саме як хімічні сполуки і назвав перші – «простими тілами», а другі – «складними тілами». Рейтер Л. Г., Степаненко О. М., Басов В. П. у підручнику «Теоретичні розділи загальної хімії» (Київ, «Каравела», 2008) на стор. 10 пишуть:

«Проста речовина – це форма існування хімічного елемента у вільному стані». Таке твердження хибне. Бо й справді, як може бути «вільним» атом Гідрогену, коли сполучається з таким же атомом, утворюючи молекулу дигідрогену (водню) – H_2 . У цій сполуці вони вже «невільні» - взаємозв'язані між собою, як і атоми Гідрогену і Хлору в двоатомній молекулі хлорогідрогену – HCl . Отже, якщо сполучаються (з'єднуються) між собою бодай 2 атоми одного й того ж або різних елементів, утворюються хімічні сполуки – прості (H_2 , O_2 , O_3 , N_2 , P_4 , S_8 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , C_{60} , $(Si)_x$, $(P)_y$, $(Na)_z$, $(La)_p$, $(Pu)_q$) речовини та складні (H_2O , H_2O_2 , HF , N_2O_5 , SiF_4 , P_4O_{10} , $NaCl$, LaP , $C_{10}H_8$, $CuSO_4$, C_2H_5OH , $[Ni(NH_3)_6]$ (ClO_4) $_2$) речовини. Отже, і прості, і складні речовини – це хімічні сполуки. Що ж до «форми існування хімічного елемента у вільному стані», то це не те що інше як атомізований стан речовини – перебування хімічного елемента у вигляді окремих атомів, катионів і голих ядер за умов надвисоких температур.

Тепер щодо визначення понять «проста речовина» і «складна речовина».

Проста речовина – це хімічна сполука, молекули або кристали якої побудовані (складаються) із атомів одного елемента. Прості речовини в хімії називають ще гомоядерними сполуками, бо складаються з ядер одного і того ж хімічного елемента, оповитих серпанком електронних хмаринок.

Складна речовина – це хімічна сполука, молекули або кристали якої побудовані (складаються) із атомів різних хімічних елементів. Складні речовини ще називають гетереядерними сполуками, бо складаються з атомних ядер різних хімічних елементів, що оповиті серпанком електронних хмаринок.



1.6 Умовні позначення ступеня чистоти (класифікація речовин за чистотою)

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

«Технічний» («тех.») – нижча кваліфікація реактива. Вміст основного складника вище 70%. Колір смуги на упаковці – світло-брунатний.

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

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

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

«Особливо чистий» («осч.») – кваліфікація встановлена для речовин високої чистоти. До особливо чистих відносяться речовини вищого 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, зонне топлення, екстракція, сорбція, топлення у електронно-променевих течах, йодотермія, сублімація (узгін), йонний обмін і т. д. Розділення може бути засноване і на розходженні в хімічних властивостях компонентів досліджуваної системи, що дозволяє використовувати для одержання особливо чистих речовин також комплексоутворення, вибіркоче окиснення або відновлення. У процесах очищення речовин слід враховувати можливе надходження забруднюючих домішок з повітря, реактивів, води, а також із матеріалу апаратури.

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

– Спектрально чистий;

- Для люмінофорів;
- 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 наведений один з варіантів класифікації реактивів (США) у порядку зниження чистоти:

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

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

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

➤ N.F. – реактиви, що задовольняють вимогам або перевищують вимоги за чистотою, наведені в Американському національному формулярі (National Formulary, NF).

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

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

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

1.7 Теоретичні основи очищення речовин

Метою будь-якого цілеспрямованого 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 у отриманні нових або вже відомих сполук. Методи очищення залежать від фізичних та хімічних властивостей сполук. Найпоширенішими є наступні методи:

1. *Перекристалізація*. Очищення перекристалізацією засноване на зміні розчинності речовини зі зміною температури. Під розчинністю розуміють вміст (концентрацію) розчиненої речовини в насиченому розчині. Вона зазвичай виражається або у відсотках, 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 за повторних перекристалізацій 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 (узгін)*. Сублімацією (узгоном) називається безпосереднє перетворення твердої речовини на пару без утворення рідини. Досягнувши температури сублімації, тверда речовина без топлення переходить у пару, яка конденсується в кристали на поверхні охолоджених предметів. Сублімація завжди відбувається за температури нижчої за температуру топлення речовини.

3. *Перегін*. Перегін або дистиляція, заснована на перетворенні рідини на пару з подальшою конденсацією пари в рідину. Цим методом відокремлюють рідину від розчинених у ній твердих речовин або менш летких рідин. Так, наприклад, за допомогою перегону очищують природну воду від солей, які в ній містяться. У висліді виходить дистильована вода, позбавлена цих солей або має їх залишки у вкрай малих кількостях. Для перегону невеликої кількості рідини за лабораторних умов застосовують прилади для перегону. Рідина закипає тоді, коли тиск її пари робиться рівним зовнішньому тиску (зазвичай атмосферному). Чиста речовина за сталого тиску кипить лише за певної температури. Суміші киплять за різних (невизначених) температур. Тому температура кипіння є характеристикою чистоти речовини. Речовина тим чистіша, чим менша різниця між температурою кипіння речовини і температурою, при якій вона переганяється.

4. *Очищення газу*. Очищення газу від газів-домішок досягається шляхом пропускання його крізь такі речовини, які поглинають ці домішки. Наприклад, при отриманні в приладі Кіппа діоксиду карбону разом з ним виходять домішки – хлороводень (від соляної кислоти) і водяна пара. Якщо

діоксид карбону з цими домішками пропустити спочатку крізь фільтер з водою (для вбирання хлороводню), а потім крізь хлориднокальцієву трубку (для вбирання водяної пари), то CO_2 вийде практично чистим.

5. *Діаліз*. Діаліз може бути використаний для розділення та очищення речовин, розчинених у воді або в органічному розчиннику. Цим прийомом найчастіше користуються для очищення високомолекулярних речовин, розчинених у воді, від домішок низькомолекулярних або від неорганічних солей. Для очищення методом діалізу необхідні так звані напівпроникні перепонки, або мембранові. Особливість їх полягає в тому, що вони мають пори, що дозволяють проходити крізь них речовинам, розмір молекул або йонів яких менше розмірів пор, і затримувати речовини, розміри молекул або йонів яких більші від 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 способом. Прийомом комплексоутворення можна виділити метали в дуже чистому вигляді. Це особливо стосується рідкісних і розпорошених металів, які можуть бути виділені у вигляді комплексів з органічними речовинами.

7. *Хроматографія*. Для розділення сумішей сполук, у тому числі твердих речовин, останнім часом особливого поширення набув метод хроматографії, основи якого були розроблені М. С. Цветом 1903-1906 рр. Якщо метод розділення сумішей шляхом кристалізації заснований на різній розчинності компонентів, то метод хроматографії заснований на різній здатності адсорбування складників суміші яким-небудь адсорбентом. Іноді це розходження настільки велике, що, обробивши розчин невеликою кількістю адсорбенту, можна повністю витягти один складник суміші, залишивши інший в розчині. Однак у більшості випадків відмінність здатності до адсорбції компонентів суміші недостатня для їхнього повного розділення за одноразової обробки розчину адсорбентом. Багаторазова ж обробка розчину невеликими кількостями адсорбенту незручна і пов'язана з великими втратами. Замість цього розчин з сумішшю речовин перепускають крізь вертикальну скляну трубку, заповнену адсорбентом (оксид алюмінію, силікагель і ін.). В хроматографічній колонці відбувається вбирання 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 із поступовим збільшенням десорбуючої здатності (петролейний етер, бензен, хлороформ та ін.). При цьому компоненти, пересуваючись вниз з різною швидкістю, розділяються набагато повніше (виявлення хроматограми). Тоді складники суміші можна виділити, розділивши шари на частини механічним шляхом. Іноді складники суміші почергово повністю вимивають з адсорбенту (елюювання). Хроматографічні методи розділення сумішей отримали особливо широке поширення в хімії складних природних сполук, позаяк багато з цих сполук не переганяються без розкладання і важко кристалізуються.

1.8 Фізичні константи, як спосіб ідентифікації речовин

Будь-яка існуюча (суц) речовина характеризується сталими фізичними властивостями за певних умов (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 топлення і тверднення – температура, за якої тверде кристалічне тіло здійснює перехід до рідкого стану і навпаки. За іншим визначенням – температура, за якої тверда фаза речовини знаходиться в рівновазі з рідкою, власне температура переходу твердої речовини до рідкого стану. Температура топлення фіксується в момент, коли зразок стає розтопом. За температури топлення речовина може перебувати як у рідкому, так і у твердому станах. За підведення додаткового тепла речовина перейде до рідкого стану, а температура не змінюватиметься, доки вся речовина в системі не розтопиться. За відведення зайвого тепла (охолодження) речовина буде переходити до твердого стану (застигати) і доки вона не застигне повністю, температура не зміниться.

Температура топлення (тверднення) і температура кипіння вважаються одними з найважливіших фізичних властивостей речовини. Температура тверднення збігається з температурою топлення лише для чистої речовини.

Некристалічні речовини не мають за звичайних умов температури топлення (тверднення) взагалі та здійснюють перехід у певному проміжкові температур (у сумішей рідин проміжок особливо широкий).

Оскільки у часі топлення об'єм тіла змінюється незначно, тиск мало впливає на температуру топлення. Однак саме за дії високого тиску, що чиниться полозом ковзана, лід топиться, і спортсмен легко ковзає по ньому. Залежність температури фазового переходу (в тому числі і топлення, і кипіння) від тиску для односкладникової системи подається 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 за фазового переходу.

Температуру топлення за нормального атмосферного тиску (1013,25 гПа чи 760 мм ртутного стовпчика) називають точкою топлення.

Температура кипіння (точка кипіння) – температура, за якої 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 за кипіння рідина переходить до пари не тільки з вільної поверхні, але й у всій товщі – всередину утворених бульбашок. Температура кипіння будь-якої рідини стала за заданого атмосферного чи іншого зовнішнього тиску, але підвищується зі зростанням тиску і знижується з його зниженням. Наприклад, за нормального атмосферного 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 за 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, °С

Водень	–253	Свинець(олово)	1740
Азот	–196	Алюміній	2500
Кисень	–183	Мідь	2567
Етер	35	Олово(цина)	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	3900
Кухенна 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. Виявилося, що це явище можна описати кількісно, якщо охарактеризувати кожне з середовищ певними числами n_i . 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 (ν). 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 (щільність) (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 якомога меншою. За розгляду 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 поруватих 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 поводить себе інакше, наприклад, вода, чавун, бісмут, а також δ - і η - плутоній. Так бісмут, розтоплюючись, дуже зменшується в об'ємі. Очевидно це пов'язано із переходом однієї видозміни бісмуту в іншу. 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 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, нормального тиску $101325\text{ Па} = 760\text{ мм рт.ст.}$) або стандартних ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$; 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 (грудькість, тужавість) або внутрішнє тертя – властивість рідких речовин (рідин і газів) чинити опір переміщенню однієї їх частини відносно іншої. Одиниця вимірювання динамічного коефіцієнта в'язкості – $\text{Па}\cdot\text{с}$.

В'язкість рідин – це результат взаємодії внутрішньомолекулярних силових полів, що перешкоджають відносному рухові двох шарів рідини. Отже для переміщення шару одного відносно іншого треба подолати їхнє взаємне притягання, причому чим воно більше, тим більша потрібна сила зрушення. При відносному зрушенні шарів у газовому середовищі, в результаті перенесення молекулами газу кількості руху під час їхнього 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 понад 30 століть. Довгий час люди, які називали себе хіміками або алхіміками, оперували такими субстанціями, як вода, земля, золото, повітря і пробували всю природу звести до деревини та вогню як до першоелементів. Дещо 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, Шталь) 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 маси 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 1741 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 притягання. Крім корпускул, Хіггінс допускав існування ще й інших частинок. Так, корпускула води складається з однієї частинки Оксигену і однієї частинки Гідрогену. Він давав скорочені позначення елементам: S – Сульфур, D – Оксиген (дефлогістоване повітря), I – Гідроген (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 їхня 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 - сполучення простих атомів з утворенням складних.

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 їхніх відносних мас. При цьому за одиницю виміру Дж. Дальтон брав масу атома найлегшого елемента Гідрогену. Визначення мас інших атомів можна було здійснити, зіставляючи їх з масою атома Гідрогену 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 постулятивно. 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 атоми іншого.

Дальтон уперше здійснив і саме обчислення атомних мас. Так, з даних аналізу води було відомо, що Оксиген з Гідрогеном сполучені між собою у масовому 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 із визначення 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 оксигенові сполуки, то обчислення атомних мас елементів Берцеліус виконував саме з них, а не з водневих сполук. Атомні маси елементів він відносив до маси Оксигену, 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 відчутною 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 сталості 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 неподільних 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 великій 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 та філософ 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. Такі ж думки ще раніше висловили античні філософи – Моше Фінікієць та Аристотель. За Гассенді, тіло не може без кінця ділитися, бо в протилежному разі воно повинно було б перетворитися в ніщо. Гассенді вперше вживає термін «молекула» “moleculus”, це означає «дуже маленька маса» – «масочка» від «moles» – маса. 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 («corpusculus» – 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 у порожньому 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 ставилися 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, О. М. Бутлеров. Боротьба двох протилежних точок зору особливо яскраво виявилася на 1 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 хімічної сполуки, за винятком температури топлення 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;
- 6) атоми мають масу, яка називається атомною. Маса молекул виражається сумою мас атомів, що входять до складу молекул, і називається молекулярною.

Атоми і молекули

Більшість авторів хімічних підручників і посібників у тлумаченні поняття «атом» дуже плутаються, а то й свідомо чи несвідомо помиляються.

Так у підручнику з хімії для середньої школи (VIII клас) П. П. Попеля і М. С. Слободяника читаємо:

Атом – найдрібніша частинка речовини, що складається із ядра та електронів навколо нього. У цьому визначенні правдивою є лише друга половина речення. Щодо першої половини – то це неправда. Адже ж електрони та нуклони – протони і нейтрони це речовина і вони набагато дрібніші за атоми. Через це не можна вважати атом найдрібнішою частинкою речовини.

Існують і інші визначення поняття «атом», наприклад такі: Атом – це найменша хімічно неподільна кількість речовини. Проте й тут не все так переконливо. Адже у перебігові хімічних перетворень атом елемента може втрачати 1, 2, 3, 4 і навіть 5 валентних електронів та передавати їх атомам інших елементів: $\text{Ce}^0 \rightarrow \text{Ce}^{3+} + 3\text{e}^-$; $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{e}^-$

Отже ж атом спроможний у процесі хімічної взаємодії все таки трохи «ділитися».

Таким чином, враховуючи усе вищесказане, можна дати таке науково

обґрунтоване визначення потяють «атом» і «молекула».

Атом – структурна одиниця речовини, що складається із ядра з певним значенням протонного числа (Z) і електронів навколо нього та є носієм властивостей хімічного елемента.

Молекула – електронейтральна структурна одиниця речовини, що складається із двох і більше атомних ядер та електронів навколо них, має сталий атомний склад, здатна до самостійного існування і зберігає хімічні властивості данної речовини.

Якщо речовина має молекулярну будову, себто складається із окремих молекул, то останні є носіями основних властивостей хімічної сполуки, за винятком температур топлення та кипіння, густини, твердості, тужавості (гнучкості, в'язкості), показника заломлення світла, які втрачають сенс для окремої молекули, не можуть бути визначені дослідним шляхом, адже притаманні великому скупченню молекул у трьох агрегатних станах речовини.

Далеко не всі речовини мають молекулярну будову, тобто складаються із молекул. Молекулярна будова притаманна хімічним сполукам із ковалентним характером зв'язку. Багато речовин мають немoleкулярну будову (метали, йонні сполуки).

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 Плюмбуму важить $3,4 \cdot 10^{-22}$ г, а маса атома найлегшого елемента (Гідрогену) 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 Гідрогенову одиницю, тобто масу атома Гідрогену приймав за одиницю. У гідрогенових одиницях атомна маса Оксигену становила 16, бо за тодішніми даними аналізу співвідношення вагових часток Гідрогену і Оксигену у воді дорівнювало 1:8, а в її молекулі на один атом Оксигену припадає два атоми Гідрогену.

Оскільки у природі оксигенові сполуки переважають, то атомні маси інших елементів було визначено по відношенню саме до Оксигену, а не до Гідрогену. Пізніше проведення точного аналізу показало, що вагове співвідношення між Гідрогеном і Оксигеном у воді не 1:8, а 1:7,79. У зв'язку з цим атомна маса Оксигену у гідрогенових 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 Гідрогену. Так, за одиницю виміру атомних мас було прийнято міжнародну оксигенову одиницю, тобто маси атома Оксигену. У міжнародних оксигенових одиницях маса атома Гідрогену дорівнює 1,0078.

Міжнародною оксигеновою одиницею, яка виводилася з середньої маси атома суміші ізотопів Оксигену, 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 Оксигену ^{16}O .

Наявність двох шкал атомних мас – фізичної та хімічної – не можна вважати виправданою. 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 Карбону ^{12}C . Тепер усі атомні маси елементів перераховано у нових одиницях – міжнародних карбонових одиницях (к. о.). У цих одиницях атомна маса Оксигену дорівнює 15,9994, а не 16,000. Таким чином, атомна маса – це маса атома елемента, виражена в міжнародних карбонових одиницях.

1.13 Значення атомно-молекулярної теорії

Атомно-молекулярна теорія, будучи порівняно з попередніми теоріями найлогічнішою і найстрункішою, відіграла велику роль у розвитку 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.

Із погляду 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 Оксигену виявлено ізотопи з атомними масами 16, 17, 18; для Гідрогену 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. Складна речовина 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 Гідрогену 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 - однаковим зарядом ядра.

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

Протон – елементарна частинка, що є складовою частиною ядер атомів усіх хімічних елементів, володіє масою спокою $m_p = 1,672 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,007 \text{ а.о.м.}$ і елементарним позитивним електричним зарядом, рівним за величиною заряду електрона, тобто. $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$. 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 $m_n = 1,675 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,009 \text{ а.о.м.}$

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 атома.

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 і відносяться до різних хімічних елементів (наприклад ^{90}Sr , ^{90}Y , ^{90}Zr).

Ізотони – нукліди з однаковим числом нейтронів.

Досить довго хіміки не робили чіткої відмінності між атомами і молекулами простих речовин. 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 частинка 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 Феруму, NH_4^+ – катіон амонію, Cl^- – аніон Хлору (хлорид-аніон), S^{2-} – аніон Сульфуру (сульфід-аніон), SO_4^{2-} – сульфат-аніон.

Радикали – частинки (атоми або групи атомів) з неспареними електронами. Вони володіють високою реакційною здатністю. Наприклад, $\text{H}\cdot$ – радикал водню, $\text{Cl}\cdot$ – радикал хлору, $\cdot\text{CH}_3$ – радикал-метил, $\cdot\text{OH}$ – гідроксил-радикал. Водночас парамагнітні молекули, наприклад, O_2 , NO , NO_2 , що мають неспарені електрони, не є радикалами.

Проста речовина – хімічна сполука, що складається з атомів одного хімічного елемента. Багато елементів можуть існувати у вигляді кількох простих речовин, наприклад, Карбон (графіт, алмаз, карбін, фулерени), Фосфор (білий, червоний, чорний), Оксиген (озон, кисень). Відомо понад 400 простих речовин.

1.15 Визначення молекулярних мас

Молекулярна маса є сумою 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 карбонових 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 же умов, то кількість молекул у них буде однаковою і дорівнюватиме n . Нехай для одного газу (А) молекулярна маса M_1 , а для другого (В) – 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 $D(A/B)$.

Густину 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):

$$D_{(A/B)} = \frac{M_1}{M_2} \quad (1.7)$$

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):

$$M_1 = D_{(A/B)} \cdot M_2 \quad (1.8)$$

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):

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

де 29 – умовна (середня) 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 маси й об'єму якоїсь кількості досліджуваного газу і зіставленням її з масою такого ж об'єму відомого газу, взятих за одних і тих же умов.

Крім молекулярної маси, у хімії широко користуються величиною, яка називається мольною масою. Це кількість грамів простої речовини або хімічної сполуки, яка чисельно дорівнює молекулярній масі. Якщо молекулярна маса водню 2,016 в. о., то мольна маса водню дорівнює 2,016 г.

Для газів доводиться часто оперувати об'ємом, який займають їхні мольні маси за нормальних умов. Така характеристика називається мольним об'ємом. Цю величину можна легко вивести з допомогою такого розрахунку. Відомо, що 1 л кисню, взятого за нормальних умов (760 мм і 0° С), важить 1,43 г. Щоб знайти об'єм 1 моля кисню (32 г) за нормальних умов, розв'язуємо пропорцію

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

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

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

Така ж величина одержується і для інших газів. Отже, мольний (молярний) об'єм для всіх газів є однаковою величиною, як дорівнює 22,4 л, хоча насправді це не так.

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

Користуючись значенням мольного об'єму, для обчислення молекулярної маси якогось газу достатньо знати масу 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:

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

Перше експериментальне втілення розглянутого щойно методу було здійснене 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 залютовувати. У колбу вносились якась кількість твердої або рідкої речовини, що легко переходить до газуватого стану. Колба занурювалася у ванну з температурою трохи вищою, ніж температура кипіння або сублімації досліджуваної речовини. Набуваючи температури ванни, речовина переходить до газуватого стану, витісняє повітря з колби. Зайва кількість речовини також виходить з колби. Після цього отвір колби залютовується, колба зовні висушується від залишку рідини ванни, зважується.

Знаючи об'єм колби, масу її з водою, легко розрахувати масу самої колби, а за різницею масу такого ж об'єму досліджуваного газу і масу такого ж об'єму повітря (за різницею маси 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 моль, то $V_0 = 22,4 \text{ л}$, а $T_0 = 273 \text{ К}$; тоді $\frac{P_0 V_0}{T_0}$. Коли об'єм у мілілітрах, а тиск у міліметрах ртутного стовпа (760 мм), то $R = 62 \text{ 300 мм} \cdot \text{мл/град}$. Отже, для 1 моля рівняння стану газу виражається (1.14):

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

Коли ж число молів газу n , тоді рівняння має вигляд (1.15):

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

де n – можна обчислити через масу газу m і величину його мольної маси 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 $1,674 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$, Карбону – $1,993 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$) 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 ($1,674 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$) – атомна одиниця маси (а.о.м.) – $1,660 \cdot 10^{-27} \text{ г}$.

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:

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

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, $A_r(H) = 1$, $A_r(O) = 16$ 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 їхню 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:

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

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

$$\text{Ca: } \frac{\omega(Ca)}{M_r(Ca)} = \frac{40}{40 \text{ г/моль}} = 1;$$

$$\text{C: } \frac{\omega(C)}{M_r(C)} = \frac{12}{12 \text{ г/моль}} = 1;$$

$$\text{O: } \frac{\omega(O)}{M_r(O)} = \frac{48}{16 \text{ г/моль}} = 3.$$

Одержані цифри вказують молярне співвідношення елементів у сполучі: $n_{\text{Ca}} : n_{\text{C}} : n_{\text{O}} = 1 : 1 : 3$, тобто 1 формульна одиниця сполуки 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 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 їхніми 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 їхні

еквіваленти. Для цього формульну масу треба у випадку кислот поділити на основність кислоти, а у випадку основ – на їхню 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 виявом яких є та чи інша форма кристала.

Кристалом називається однорідна тверда, анізотропна речовина, яка обмежена плоскими гранями. За геометричного вивчення кристалів з метою їхньої 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.

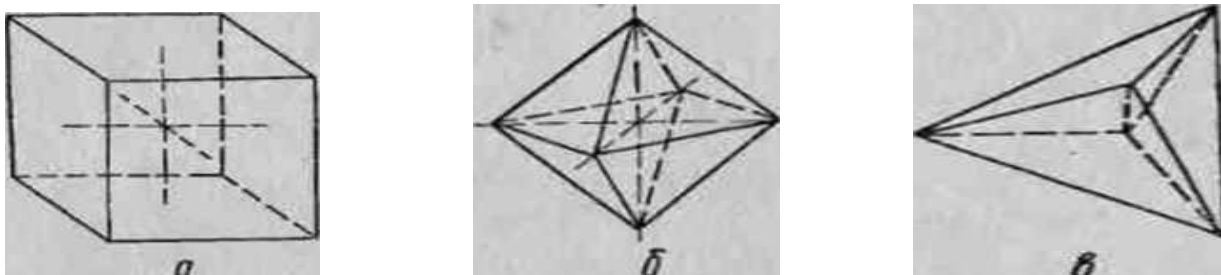


Рис. 1.1. Форми кристалів кубічної сингонії: а – куб; б – октаедр; в – тетраедр.

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 кожену з шести основних систем об'єднані різні типи кристалів, що мають подібні (син) кути (ґон). Через це системи кристалів інакше називають синґоніями.

Форми кристалів ділять на шість систем (синґоній): 1) кубічну або правильну (куб, октаедр, тетраедр); 2) гексагональну (гексагональна призма, ромбоедр, біпіраміда); 3) квадратну або тетрагональну (квадратна призма); 4) ромбічну; 5) моноклінну; 6) триклинну. Кубічна система характеризується існуванням трьох осей, взаємно перпендикулярних і рівних між собою (рис. 1.1). Для гексагональної синґонії 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).

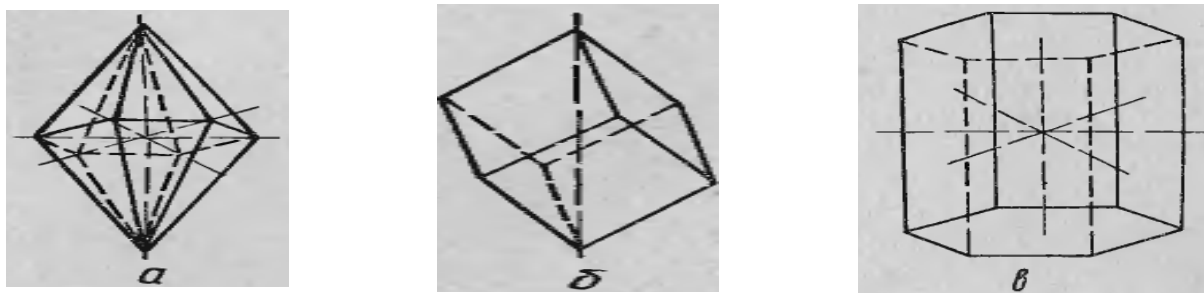


Рис. 1.2. Кристали гексагональної синґонії: а – біпіраміда; б – ромбоедр; в – гексагональна призма

Квадратну або тетрагональну синґонію 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).

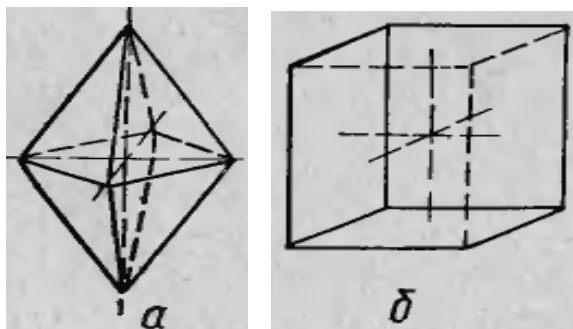


Рис. 1.3. Кристали квадратної або тетрагональної синґонії:
а – тетрагональна біпіраміда;
б – тетрагональна (квадратна) призма.

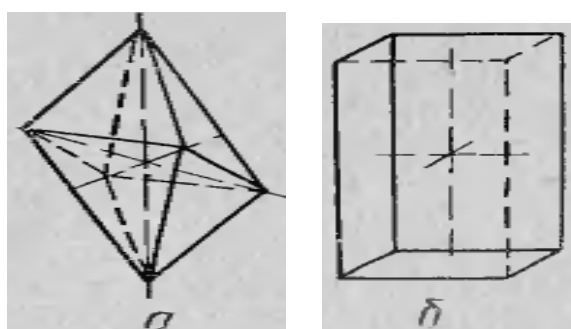


Рис 1.4. Кристали ромбічної синґонії
а – ромбічна біпіраміда;
б – ромбічна призма.

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.

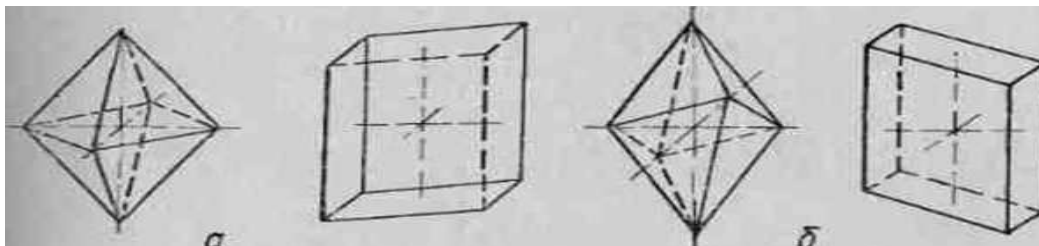


Рис 1.5. Кристали моноклінної (а) та триклинної (б) сингоній.

Для всіх типів кристалів характерна спайність, тобто здатність кристалів колотися по певних площинах на шари (найбільшою спайністю володіє лосняк (лищак або слюда) $2K_2O \cdot 2H_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), певна температура топлення, 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 лояк (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 топлення. 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, Е. Мітчерліх 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 їхні 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 переходять до газуватого стану.

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 їхній 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 їхніх 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 ІА: Li, Na, K, Rb, Cs, Fr;

Лужноземельні метали — елементи групи ІІА: 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 (“рудонароджувачі”) — 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 газуватих 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	Йонний заряд
	Символ елемента
Заряд ядра	Кількість атомів
елемента	елемента у сполуці

Наприклад, $^{16}_8\text{O}^{2-}$, причому заряд йона 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, флуороз, силікоз, сидероз), а також хімічних реакцій (нітрування, сульфування, демеркуризація 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 їхніх 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, живосрібл о, 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 утворю-

ють 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, восьмициклоланцюжкова сірка

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- водинадцятро (x11);
додекакіс- удванадцятро (x12);
тридекакіс- утринадцятро (x13) тощо

вживаються 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; $\text{K}^+[\text{Na}:\text{Na}]$ або KNa_2 - динатрид калію

CaH_2 — гідрид кальцію;

Ag_3N — нітрид триаргентуму;

AgN_3 — азид аргентуму (І);

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 — моносульфід.

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

NH_3 — нітрин, азин, амін (амоніак, амоніак, 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 — азидогідроген (азидоводень), HNO — нітрозогідроген (нітрозоводень) та HCN —

ціаногідроген (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_2O^{+1} — оксид дихлору, або оксид хлору (I);

ClO_2^{+4} — діоксид хлору, або оксид хлору (IV);

ClO_3^{+6} — триоксид хлору, або оксид хлору (VI);

$\text{Cl}_2\text{O}_6^{+6}$ — гексаоксид дихлору, або подвійний оксид хлору (VI);

$\text{Cl}_2\text{O}_7^{+7}$ — 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 або R_4O_6	сесквіоксид	N_2O_3 P_4O_6	сесквіоксид нітрогену біс(сесквіоксид) фосфору
IV	RO_2	діоксид	NO_2	діоксид нітрогену
V	R_2O_5	геміпентаоксид	N_2O_5	геміпентаоксид

	або R_4O_{10}			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 пероксидних — 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, пероксogідроген (пероксogоводень);

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 (оксogенідної) кислоти HO_2 називають супероксидами, або оксogенідами, наприклад KO_2 — супероксид (оксogенід) калію. У оксogенід-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, хлорogідроген (хлорogоводень);

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:

+3

$\text{Ti}(\text{OH})_3$ — тригідроксид титану, або гідроксид титану (III);

+4

$\text{Ti}(\text{OH})_4$ — тетрагідроксид титану, або гідроксид титану (IV);

$\text{VO}(\text{OH})_2$ — дигідроксид-оксид ванадію.

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

RbOH , CsOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, NH_4OH , TlOH , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ тощо.

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
$+1$ $HOCl$, $+1$ $(HClO)$	оксохлорат (I) гідрогену, (оксо)хлоратна(I) кислота	гіпохлоритна (недохлоритна) кислота	
$+3$ $HClO_2$	діоксохлорат (III) гідрогену, (діоксо)хлоратна(III) кислота	хлоритна кислота	
$+5$ $HClO_3$	триоксохлорат (V) гідрогену, (триоксо)хлоратна(V) кислота	хлоратна кислота	
$+7$ $HClO_4$	тетраоксохлорат(VII) гідрогену, (тетраоксо)хлоратна(VII) кислота	перхлоратна (надхлоратна) кислота	хлорна кислота
$H_2[SiF_6]$	гексафлуоросилікат дигідрогену, гексафлуоросилікатна кислота	гексафторосилі катна кислота	
$+3$ $H[AuCl_4]$	тетрахлороаурат (III) гідрогену, тетрахлороауратна (III) кислота		золота кислота
$+5$ H_3PO_4	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.

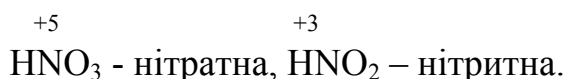
Для багатьох поширених оксигеновмісних кислот і їхніх солей часто пропускають назву ліганду O^{2-} , наприклад:



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

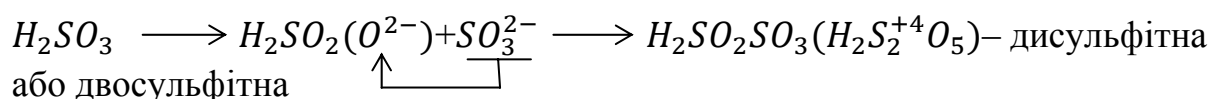
1. Якщо кислотоутворюючий елемент має постійний ступінь окиснення, назва кислоти має суфікс *-ат* (*-атна кислота*): H_2CO_3 – карбонатна кислота.

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

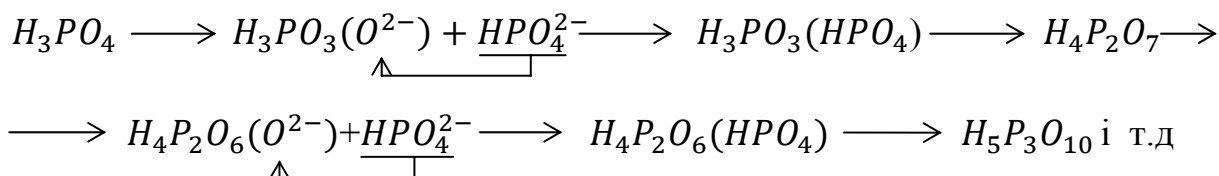


3. Якщо кислототвірний елемент має більше двох ступенів окиснення, то назвам кислот з вищими його ступенями надають суфікс *-ат*, а з нижчими – *ит* (*-ит*), але при цьому для побудови назв використовують ще грецькі префікси *гіпо-* (*недо-*) і *пер-* (*над-*): $HClO$, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$ –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

Ізополікислоти – це продукти заміщення оксид –йонів (O^{2-}) у неорганічних кислотах на двозарядні залишки (аніони) цих же кислот:



кислота. У назовництві ІЮПАК назви цієї кислоти будуть пентаоксодисульфат(IV) гідрогену, пентаоксодисульфат дигідрогену або (пентаоксо)дисульфатна(IV) кислота.



H_3PO_4 – ортофосфатна кислота, тетраоксифосфат (V) гідрогену, тетраоксофосфаттригідрогену, (тетраоксо)фосфатна (V) кислота.

$H_4P_2O_7$ - ди(дво)фосфатна кислота, гептаоксодифосфат(V) гідрогену, гептаоксодифосфат тетрагідрогену, (гептаоксо)дифосфатна кислота, пірофосфатна кислота.

$H_5P_3O_{10}$ - трифосфатна кислота, декаоксотрифосфат(V) гідрогену, декаоксотрифосфат пентагідрогену, (декаоксо)трифосфатна(V) кислота.

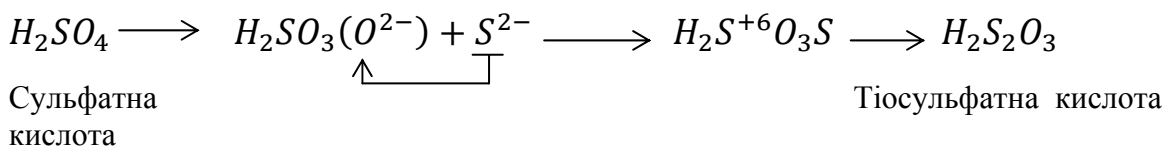
4. Назви ізополікислот утворюють із назв звичайних кислот, похідними яких вони є, додаючи числові префікси *ди-*, *три-*, *тетра-*, що вказують на кількість атомів кислотоутворюючого елемента в молекулі ізополікислоти:

Таблиця 2.5

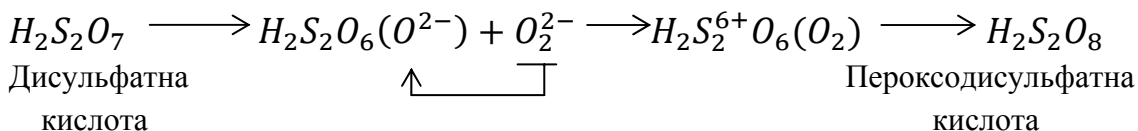
Назви ізополікислот

Формула ізополікислоти	Формула кислоти, похідною якої є ізополікислота	Традиційна назва ізополікислот и	Інші варіанти традиційних назв
$H_2B_4O_7$	H_3BO_3	тетраборатна	чотириборна
$H_4P_2O_7$	H_3PO_4	дифосфатна	двофосфорна
$H_2Cr_2O_7$	H_2CrO_4 (хроматна)	дихроматна	двохромова
$H_2Cr_3O_{10}$	H_2CrO_4	трихроматна	трихромова
$H_2S_2O_7$	H_2SO_4	дисульфатна	двосірчана

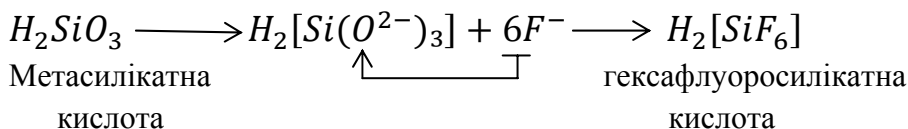
5. Гетерополікислоти – це продукти заміщення оксид-йонів(O^{2-}) у неорганічних кислотах на двозарядні залишки (аніони) інших кислот :



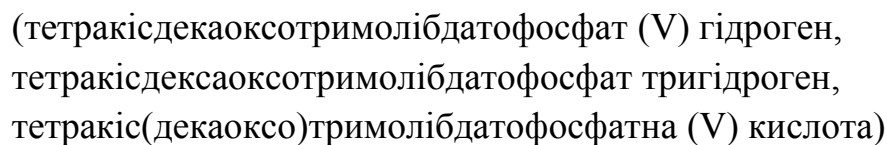
(триоксотіосульфат (VI) гідрогену, триоксотіосульфат дигідрогену, (триоксо)тіосульфат(VI) кислота).



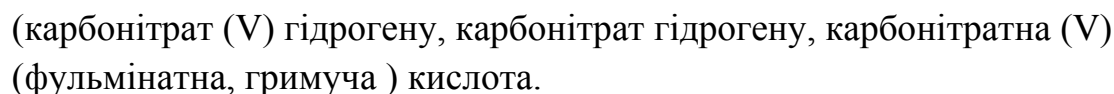
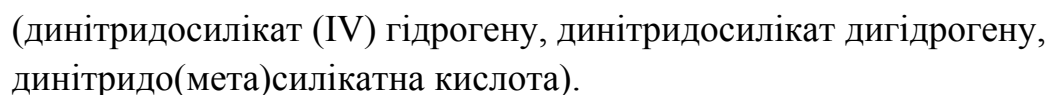
(гексаоксопероксодисульфат (VI) гідрогену, гексаоксопероксодисульфат дигідрогену, (гексаоксо)пероксодисульфатна (VI) кислота).



(гексафлуоросилікат (IV) гідрогену, гексафлуоросилікат дигідрогену, шестифторосилікатна кислота).



(динітридонітратна (V) кислота, динітридонітрат (V) гідрогену, динітридонітрат гідрогену)



6. 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

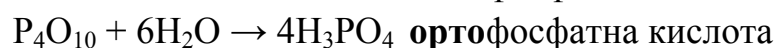
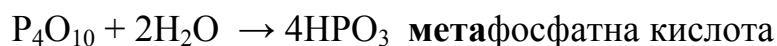
Назви кислот в залежності від вмісту води

Формула кислоти	Традиційна назва	Інші варіанти традиційних назв
+5 H_3PO_4	орто фосфатна, або фосфатна	орто фосфорна, або фосфорна
+5 HPO_3	мета фосфатна	мета фосфорна

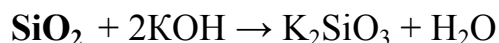
⁺³ H ₃ AsO ₃	ортоарсенітна	ортомишаківиста
⁺³ HAsO ₂	метаарсенітна	метамишаківиста
⁺⁷ H ₅ IO ₆	ортоперіодатна	ортойодна
⁺⁷ H ₃ IO ₅	мезоперіодатна	мезойодна
⁺⁷ HIO ₄	метаперіодатна	метайодна

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:



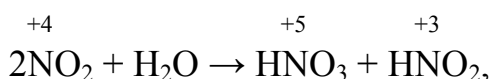
В свою чергу, деякі кислотні оксиди можна отримати шляхом віднімання води від відповідних оксигенових кислот. Тому кислотні оксиди називають ангідридами відповідних їм кислот.

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

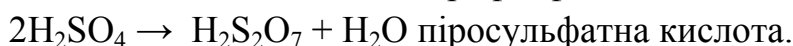
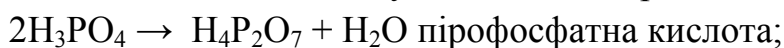
Перехід кислотного оксиду в кислоту	Перехід кислоти в оксид
$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$ H ₂ SO ₄ – сульфатна, сірчана кислота, звідки SO ₃ - сульфатний, сірчаний ангідрид. Ступені окиснення Сульфуру в оксиді і в кислоті однакові (S ⁺⁶)	$H_2SO_4 \rightarrow SO_3 + H_2O$ H ₂ SO ₄ – сульфатна, сірчана кислота, звідки SO ₃ - сульфатний, сірчаний ангідрид. Ступені окиснення Сульфуру в оксиді і в кислоті однакові (S ⁺⁶)

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

Кислотні оксиди, які утворюють за взаємодії з водою дві кислоти, називаються змішаними ангїдридами, наприклад:



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



2.11 Кислі солі

Кислі солі – це продукти неповного замінення катіонів Гідрогену в кислотах на катіони металів чи металоподібних груп. Згідно з правилами ІЮПАК назви кислих солей мають префікс “гідрогено-” і, якщо необхідно, відповідний грецький числівник:



Іноді неорганічні аніони, наприклад $[\text{H}_2\text{PO}_2]^-$, $[\text{HPO}_3]^{2-}$ тощо, містять неіоногенний Гідроген, атоми якого зв’язуються неполярними зв’язками із центральним атомом-кислотоутворювачем, а отже нездатні відщеплюватися у вигляді катіонів H^+ (точніше $[\text{H}_3\text{O}]^+$). У цьому разі у систематичній назві солі ліганд H^+ називають також “гідрогено-”, проте такі солі не кислі, а середні, наприклад:



Проте, якщо у кислій солі наявні одночасно неіоногенні та незамінні на метал йоногенні атоми Гідрогену, назву її будують таким чином $\text{тл}[\text{H}_2^+\text{P}^+\text{O}_3]$ чи, точніше, $\text{тлH}[\text{P}^+\text{HO}_3]$ — триоксогідрогенофосфат (III) гідрогену-талію(I)

2.12. Основні солі

Основні солі - це продукти неповного замінення гідроксид - йонів (OH^-) у гідроксидах на кислотні залишки (гідроксо- або гідрокисносолі) або оксид-йонів (O^{2-}) у оксидах на кислотні залишки (оксо- або окисносолі).

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-} нібито входять до складу кислотних аніонів, хоч насправді це не так.

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.

$\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2$ - нітрат дигідроксоцирконію (IV), нітрат двогідрокисноцирконію (IV), дигідроксид-динітрат цирконію.

У хімії вже існує така система назв оксокатіонів: до назви елемента у катіоні з вищим вмістом Оксигену додають суфікс –ил (іл), а у катіоні з нижчим вмістом Оксигену- (-зил):

AlO^+ ($\text{O}=\text{Al}^+$)- алюміній, ZrO^{2+} -цирконіл, $\text{Zr}_2\text{O}_3^{2+}$ -дицирконіл (двоцирконіл), VO^{3+} -ванадозил (3+), VO^{2+} -ванадозил (2+), UO^{4+} -урнадозил (4+), UO_2^{2+} -ураніл (2+), MnO_3^+ -пер (над)манганіл, CeO^+ -церил (1+), CeO^{2+} -церил (2+), тощо.

ZrOSO_4 -оксид-сульфат цирконію, сульфат оксо (окисно)цирконію, $(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4$ -бістриоксид-сульфат мангану, сульфат бістриоксо(окисно)мангану, сульфат пер(над)манганілу, сульфат біспер(над)манганілу.

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** (вітріолями):

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 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 або грецилами** (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,

$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 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	оксоводень	вода
$\begin{matrix} +2 \\ \text{CO} \end{matrix}$	оксид карбону (II), монооксид карбону	одноокисень (однокисняк) вуглецю	чадний газ
$\begin{matrix} +4 \\ \text{CO}_2 \end{matrix}$	оксид карбону (IV), діоксид карбону	карбонат-ангідрид	вуглекислий газ, вуглекислота
$\begin{matrix} +4 \\ \text{SO}_2 \end{matrix}$	оксид сульфуру (IV), діоксид сульфуру	сульфіт-ангідрид двоокисень(двокисняк) сірки	сірковий газ, газ горілої сірки
$\begin{matrix} +6 \\ \text{SO}_3 \end{matrix}$	оксид сульфуру (VI), триоксид сульфуру	сульфат-ангідрид	сірчаний ангідрид
$\begin{matrix} -2 \\ \text{H}_2\text{S} \end{matrix}$	сульфід гідрогену, сульфурогідроген, моносульфан	сірководень	газ гнилих яєць
$\begin{matrix} -1 \\ \text{H}_2\text{S}_2 \end{matrix}$	дисульфід дигідрогену, дисульфан	тіосірководень, тіосульфідна кислота	
$\begin{matrix} -1 \\ \text{HF} \end{matrix}$	флуорид гідрогену, флуорогідроген	фтороводень	топнякова (топенева) кислота
$\begin{matrix} (-1,0,0) \\ \text{HN}_3, \text{ або} \\ (+5,-3,-3) \\ \text{HN}_3 \end{matrix}$	азидогідроген, динітридонітрат (V) гідрогену	азидоводень, діазоїмін, пернітрогеноводень	
$\begin{matrix} +2 \\ \text{HCN} \end{matrix}$	ціанід гідрогену, ціаногідроген	ціановодень	синильна (пруська) кислота
$\begin{matrix} +4 \\ \text{HOCN} \\ +4 \\ (\text{HNCO}) \end{matrix}$	ціанатна (ізоціанатна) кислота		ціанова (ізоціанова) кислота
$\begin{matrix} +4 \\ \text{HSCN} \\ +4 \\ (\text{HNCS}) \end{matrix}$	тіоціанатна (ізотіоціанатна) кислота	роданідна (ізороданідна) кислота	

(0,+2) N_2O	оксид нітрогену (I), оксид нітрогену (0, II), оксид динітрогену	геміоксид ні- рогену, оксодинітроген	веселильний газ
+3 N_2O_3	оксид нітрогену (III), триоксид динітро- гену	сесквіоксид нітрогену, триоксодинітроге н, нітрит-ангідрид	
+4 NO_2	оксид нітрогену (IV), діоксид нітрогену	діоксонітроген, нітрит- нітратангідрид	“лисячий хвіст”
+4 N_2O_4 +3 +5 ($NONO_3$)	подвійний оксид нітрогену (IV), тетраоксид динітрогену	біс (діоксид нітрогену), нітрат нітрозилу, нітрит-нітрат- ангідрид	
+5 N_2O_5 ($NO_2^+NO_3^-$)	оксид нітрогену (V), пентаоксид динітро- гену	геміпентаоксид нітрогену, нітрат нітронілу нітрат-ангідрид	азотний ангідрид
+3 (P_2O_3) ₂ – +3 P_4O_6	подвійний оксид фосфору (III), гексаоксид тетрафосфору	біс (сесквіоксид фосфору), фосфіт-ангідрид	
+5 (P_2O_5) ₂ - +5 P_4O_{10}	подвійний оксид фосфору (V), декаоксид тетрафосфору	біс(геміпентаокси д фосфору), фосфат-ангідрид	фосфорний ангідрид
Fe_3O_4 +2 ($FeO \cdot$ +3 Fe_2O_3), або $Fe(FeO_2)_2$	тетраоксид феруму (II) - диферуму (III), тетраоксид триферуму (II, 2 III)	оксид феруму (II)-оксид феруму (III), монооксид- сесквіоксид феруму, одноокисень- півтора-окисень заліза метаферит феруму (II) тричвертьокисень заліза	залізна жужелиця, ковальська циндра

Pb_3O_4 $+2$ $(2\text{PbO} \cdot$ $+4$ $\text{PbO}_2),$ або $+2 \quad +4$ Pb_2PbO_4	тетраоксид диплюмбуму (II)- -плюмбуму (IV), тетраоксид триплюмбуму (2 II, IV)	ортоплюмбат плюмбуму (II), ортоплюмбат свинцю (олова) (II) тричвертьокисень свинцю (олова)	манія, сурик, бакан
$+2 \quad -1$ OF_2	флуорид оксигену (II), дифлуорид оксигену, дифлуорооксиген	фторид оксигену (II), дифторокисень	
$+2 \quad -1$ FeS_2	дисульфід феруму (II), дисульфанід феруму (II)	тіосульфід феруму (II)	пірит, іскриш, марка- зит, залізний колчедан (мінер.)
$+6$ H_2SO_4	тетраоксосульфат (VI) гідрогену, тетраоксосульфат дигідрогену, (тетраоксо)сульфатна кислота(VI)	сульфатна кислота	сірчана кислота купоросова (купервасова, вітріольова) олія
$+6$ $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	гептаоксодисульфат (VI) гідрогену, гептаоксодисульфат дигідрогену, (гептаоксо)дисульфатна кислота(VI)	дисульфатна кислота	олеум
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $+6 \quad -2$ $(\text{H}_2\text{SO}_3\text{S})$	триоксотіосульфат (VI) гідрогену, триоксотіосульфат дигідрогену, (триоксо)тіосульфатна кислота(VI)	тіосульфатна кислота	
$+3$ HNO_2	діоксонітрат (III) гідрогену, діоксонітрат гідрогену, (діоксо)нітратна(III) кислота	нітритна кислота	

HNO_3 ⁺⁵	триоксонітрат (V) гідрогену, триоксонітрат гідрогену, (триоксо)нітратна(V) кислота	нітратна кислота	азотна кислота, «міцна вода»
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ⁺²	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 (двоводнеортофосфат) кальцію, ортофосфат кальцію однозамінений	подвійний суперфосфат
CaHPO_4	гідрогенотетраоксофосфат (V) кальцію, гідрогенотетраоксофосфат кальцію	гідрогено- ортофосфат (воднеортофосфат) кальцію, ортофосфат кальцію двозамінений	преципітат
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	біс(тетраоксофосфат (V) кальцію, біс(тетраоксофосфат) трикальцію	ортофосфат кальцію, ортофосфат кальцію тризамінений	фосфорит (мінер.)
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\text{O}^-$	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 віддзеркалюють лише якісний та кількісний склад молекули, тобто показують, атоми яких елементів і в якій кількості утворюють молекулу чи формульну одиницю 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).

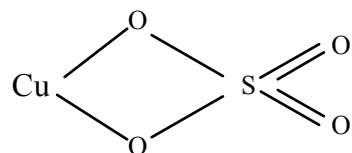
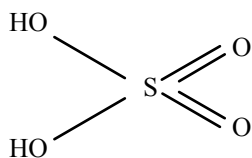
В електронних формулах ковалентні зв'язки (спільні електронні пари) між атомами зображують крапками. Такі формули використовують, щоб показати природу хімічного зв'язку, пояснити механізм його утворення. Наприклад, електронна формула

гідроген хлориду:



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

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



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 прожарювання металів у залютованих посудинах (ретортах).

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

1905 р. видатний фізик-теоретик і перша дружина та колега А. Айнштейна – сербка Мілева Марич вивела свою славнозвісну формулу:

$\Delta E = \Delta m \cdot c^2$ або у повному вигляді $E = mc^2$ (3.1), де E -енергія, ΔE -зміна енергії, m -маса, Δm -дефект (втрата або набуток) маси, c -швидкість світла у вакуумі (коефіцієнт пропорційності). Зважаючи на виключно велике значення квадрату швидкості світла у вакуумі (c^2), дуже малі зміни маси (Δm) спричиняють колосальні зміни енергії (ΔE).

В основу сучасного природознавства покладено загальний принцип незнищеності матерії і руху. Віддзеркалення цього принципу є закон збереження маси і енергії, суть якого зводиться до того, що сумарні маса і енергія реагуючих речовин завжди дорівнюють сумарній масі і енергії продуктів хімічної реакції.

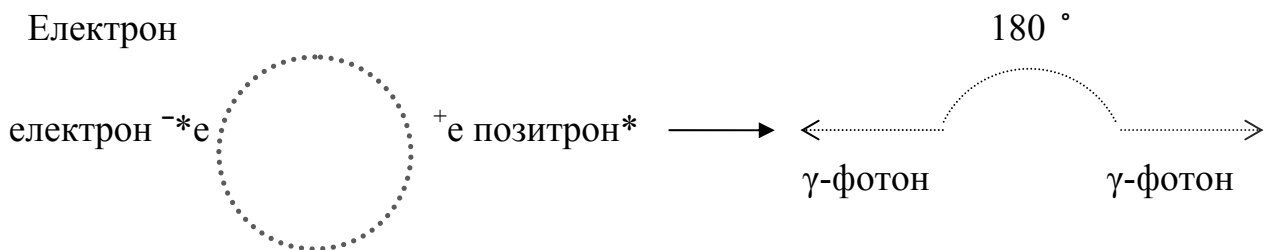
Як правило, у навчальній літературі кожному із двох частин універсального закону світобудови часто розглядають і вивчають окремо як закон збереження маси і як закон збереження енергії. Стосовно закону

збереження маси, то дехто помилково вважає, що той буцім-то втратив своє значення, позаяк виявився неточним у зв'язку з тим, що не враховує залежності маси від енергетичних ефектів хімічних реакцій, що пов'язана з перетворенням речовинної матерії на матерію поля і навпаки. Бо й справді, якщо систему реагуючих речовин не ізолювати, то маса матерії поля буде виноситися з енергією $[(1-5) \cdot 10^2 \text{ кДж/моль}]$ у довкілля. Однак, ця втрата (дефект) маси настільки нікчемна $[\Delta m = (1-6) \cdot 10^{-6} \text{ г або } (1-6) \cdot 10^{-9} \text{ кг}]$, що її не завжди можна визначити звичайними методами зважування навіть на ультрамікротерезах. Через це для хімічних реакцій сумарна маса реагуючих речовин і продуктів реакції практично не змінюється. За цих умов закон можна вважати приблизним. Відчутні, а той чималі втрати маси мають місце у процесах радіоактивного розпаду атомних ядер, ядерних реакцій, а особливо термоядерного синтезу елементів, коли вивільнюється колосальна енергія, як це вперше встановив і вирахував великий італієць Е. Фермі. Через це класичну формулу:

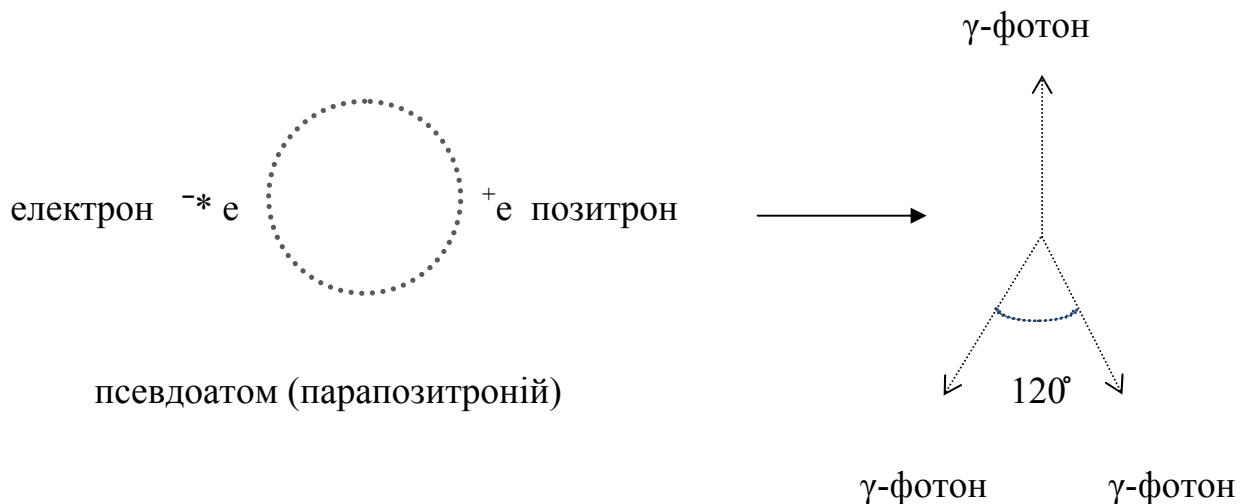
$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2$$

слід справедливо назвати формулою Марич-Фермі, а не формулою Айнштейна, як це зазвичай роблять.

У випадках анігіляції речовини і антиречовини (найчастіше частинки і античастинки з рівними масами (m) вивільнюється повна енергія, накопичена в них, а саме $2m \cdot c^2$ у відповідності до повної формули Марич-Фермі:



псевдоатом (ортопозитроній).



Як бачимо, у цих процесах речовинна матерія перетворюється на матерію електромагнітного поля.

Існує і обернений процес-перетворення матерії поля на речовинну матерію. Так γ -фотон з енергією $E(h\nu) \geq \text{MeV}(\text{MeB})$, пролітаючи повз масивне атомне ядро, під дією ядерного поля «розуміється» і перетворюється на речовину – уже згадані вище електрон і позитрон із тими ж сумарними масами і енергією, що й пощезлий γ -фотон.

Закон збереження маси і енергії є точним, адже й речовина, і поле володіють і масою і енергією. Різниця в тому, що речовина має масу відносного спокою, а поле – ні. Енергія в речовині перебуває переважно в потенціальній - «законсервованій» формі, а в матерії поля – у динамічній (кінетичній) - «розкутій» формі. Поки носії поля (електромагнітні кванти, гравітони, нейтрино та ін.) рухаються – вони існують, а перестаючи рухатися, перетворюються на речовину з масою і енергією увібраного поля, що долучаються до первісної речовини, яка це поле вглотила.

Отже ж, закон збереження маси і енергії можна сформулювати так: загальна маса всіх матеріальних об'єктів певної ізольованої системи кількісно залишається сталою за будь-яких процесів, що протікають у цій системі. Із цього закону випливає єдиний висновок про те, що матерія з певною масою і енергією не може виникати з нічого або зникати безслідно. Із формули Маріч-Фермі видно, що кожне тіло, яке змінює енергію ΔE , рівночасно у відповідній кількості змінює і свою масу (Δm) і навпаки, позаяк $\Delta m = \Delta E/c^2$.

Із цього рівняння іноді роблять хибний висновок про буцім-то перетворення маси речовини, бо навіть самої речовини на енергію і навпаки. Проте, і маса, і енергія - це невід'ємні атрибути (властивості) притаманні матерії - речовині і полю, однак вони - не одне й те саме і не перетворюються одна на одне. Це взаємопов'язані, але не тотожні величини, що перебувають між собою у певному співвідношенні, як це видно з формули Маріч - Фермі. Можна говорити лише про зміну маси (речовини чи поля), викликану зміною їхньої енергії. Чим більша енергія тіла, тим більшою є і його маса. Рухоме або нагріте тіло має не лише більшу енергію, а й більшу масу. Закон взаємозв'язку маси і енергії матеріальних об'єктів віддзеркалює єдність протилежних властивостей матерії - речовини і поля, позаяк маса характеризує інертні і гравітаційну властивості тіл, а енергія є кількісною мірою руху і взаємодії усіх видів матерії.

Як відомо, практично вся маса, а отже, і енергія атома нагромаджена у його ядрі, розмір якого в 100000 менший за розмір самого атома:

$m_{\text{ядра}} \gg 99\%$, а $\sum m_e \ll 1\%$.

Однак до початку XX 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 XVIII 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 внаслідок хімічних реакцій. Ці закони були відкриті лише в кінці XVIII - на початку XIX століття. В результаті встановлення закону збереження маси з кінця XVIII 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

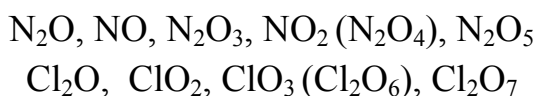
Перші визначення атомних мас елементів були виконані в перші роки XIX ст. англійським хіміком і фізиком Дж.Дальтоном (1766-1844 рр.). Обґрунтуванню хімічної атомістики прислужився також його закон кратних відношень для випадку, коли два хімічні елементи утворюють один з одним кілька сполук: масові частки 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 цілі числа.***

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

Цікаво, що у формуванні закону кратних відношень часто трапляються вирази «невеликі цілі числа» або «прості цілі числа».

Як правило, для ілюстрації цього закону наводять оксиди (окисні) нітрогену або хлору:



у яких співвідношення між масами Оксигену, що припадають на одну одиницю маси Нітрогену і Хлору дорівнюють:

1 : 2 : 3 : 4 : 5 та 1 : 2 : 3 : 7 відповідно.

Справді, ці числа невеликі, хоч і не всі з них прості, зокрема 2 і 4.

Однаке, якщо розрахунок вести не на Нітроген і Хлор, а на Оксиген, то співвідношення між масами Нітрогену і Хлору, що припадають на одну одиницю маси Оксигену, уже не будуть невеликими числами:

для N 60 : 30 : 20 : 15 : 12

для Cl 210 : 105 : 70 : 30 відповідно. А тут в обох випадках взагалі немає простих чисел.

Отже ж, враховуючи усе вищесказане, треба із формулювань закону кратних відношень вилучати слова «невеликі» та «прості».

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 конкретного характеру. 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 Гідрогену як найлегшого. 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 сталий лише за умов сталості ізоотопного складу, елементів, що утворюють її. При збагаченні елемента тим чи іншим його ізоотопом ваговий склад сполуки змінюється. Наприклад, важка вода містить близько 20% Гідрогену, а звичайна вода лише 11%.

На початку XX століття Н.С.Курнаков, вивчаючи стопи 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 Бісмут утворює з Талієм, на 1 масову частку Талію може припадати від 1,24 до 1,82 масових часток Бісмуту.

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, сполук перехідних sd - і sdf - металів із Сульфуром, Нітрогеном, Карбоном, Оксигеном, Гідроґеном, Бором, Силіцієм, Фосфором тощо.

Ще за часів Ж. Пруста між ним і іншим французьким хіміком - К. Бертолле точилась запекла наукова дискусія-суперечка. Останній заперечував закон сталості складу і вважав, що склад речовини може змінюватися у певних межах. На щастя, переміг тоді Ж. Пруст і ця звитяга стала потужним поштовхом до подальшого розвою теорії будова речовини і, зокрема, з'ясування та розуміння понять «атом», «молекула», «еквівалент».

Та лише у ХХ ст. завдяки фундаментальним дослідженням М. С Курнакова і його послідовників було встановлено, що насправді в природі існують два типи сполук як зі сталими, так і змінними складами.

Сполуки сталого складу, тобто із цілочисловим атомним співвідношенням складників (зложнів) були названі дальтонідами.

Відповідно сполуки змінного складу, у яких атомне співвідношення складників (зложнів) не відповідає цілим числам, а є дробним, назвали бертолідами.

До дальтонідів належить усі сполуки молекулярної будови з ковалентним зв'язком між атомами, а також переважна більшість йонних сполук.

Бертоліди не мають молекулярної будови. Їхні атоми утворюють кристалічні ґратки або аморфні речовини з металічним, ковалентним, ковалентно-металічним або йонно-ковалентним типами зв'язку. Бертоліди також дуже поширені у рідких і твердих розчинах, зокрема у неорганічних стеклах.

Для багатьох сполук змінного складу встановлені межі, в яких може змінюватися їхній склад. Так, в діоксиді Титану TiO_2 на 1 масову частку Титану може припадати від 0,65 до 0,67 масових часток Оксигену, 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 і лише відображають межі 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 непридатним і закон кратних співвідношень.

Наприклад, Титан утворює з Оксигеном кілька оксидів змінного складу, найважливішим з яких є $\text{TiO}_{1,46-1,56}$ і $\text{TiO}_{1,9-2,0}$. 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 до реакції і утворюються у висліді її, Гей-Люссак прийшов до узагальнення, відомого під назвою **закону простих об'ємних відношень** або «хімічного» закону Гей-Люссака:

Об'єми газів, що вступають до реакції, відносяться один до одного і до газованих 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 за однакових температури і тиску.

Наприклад, за взаємодії 2 об'ємів водню і 1 об'єму кисню утворюються 2 об'єми водяної пари:

$$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$$

Звичайно, при цьому передбачається, що всі вимірювання об'ємів проведені за одного і того ж тиску і за однієї і тієї ж температури.

3.5 Закон Авогадро

1811 р. італійський фізик Амедео Авогадро пояснив прості відношення між об'ємами газів, що спостерігаються за хімічних реакцій, встановивши закон:

У рівних об'ємах будь-яких газів, узятих за однієї і тієї ж температури і за однакового 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 зберігалось. 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 Гей-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 азоту (динітрогену) (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:

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

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*.

За температури 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.

У підручниках і посібниках з хімії як для середніх шкіл, так і вишів формулювання закону Авогадро подають як абсолютну істину в останній інстанції. Та насправді це не зовсім так. Італійський юрист і фізик Амедео Авогадро висунув свою геніальну гіпотезу стосовно абстрактного ідеального

газу, якого у природі просто не існує, а є реальні гази із притаманним їм неповторними прикметами і властивостями. Через це для природних газів цей закон є не зовсім точним і є чинним лише з багатьма застереженнями і поправками. І все ж, не зважаючи на це, закон Авогадро відіграв у ХІХ ст. революційну роль. Спираючись на нього, був пояснений хімічний газовий закон Гей-Люссака, а співвітчизник А. Авогадро - воїн - революціонер і великий хімік – реформатор вперше точно сформулював і розмежував поняття «атом», «молекула» і «еквівалент». На підставі закону Авогадро були розроблені методи експериментального визначення атомних мас хімічних елементів і молекулярних мас їхніх сполук.

Також є неточним твердження, що буцім-то 1 моль будь-якого газу за нормальних умов (якщо речовина за цих умов є газовою!) займає об'єм 22,4 л. Знову ж таки це значення відповідає ідеальному газу, а не реальним газам, які існують у природі. Останні ж у більшій чи меншій мірі відхиляються від законів ідеального газу. Річ у тім, що ці відхилення залежать від розмірів і маси окремих молекул газу, їхніх швидкостей, величин кінетичних енергій, сили і частоти взаємних зіткнень, довжини вільних пробігів тощо. Та найсуттєвішим є те, що між молекулами газів завжди виникають сили взаємного притягання, у висліді чого об'єм газу стає меншим за відповідний об'єм ідеального газу. Особливо це виявляється у газів із постійними диполями полярних молекул, а також у багатоелектронних неполярних молекулах, коли за їхнього взаємного зближення і зіткнення деформуються електронні оболонки і постають миттєві (індуковані, наведені) ван-дер-ваальсові диполі. Окрім того, за досить високих тисків не можна нехтувати і власним об'ємом молекул, як це має місце у випадку ідеального газу. Відповідні поправки до рівняння стану ідеального газу ввів ще 1879 р. сам Ван-дер-Ваальс. Розрахунки за рівнянням Ван-дер-Ваальса добре погоджуються з експериментом, тоді як розрахунки за рівнянням стану ідеального газу, зокрема для N_2 за тиску 1000 атм, дають похибку до 100%.

Швидкість руху молекул газів, довжина вільного пробігу, діаметри (поперечники) газових молекул та величина електричних диполів їхніх молекул.

Позначення: v – середня арифметична швидкість за $0^\circ C$ в см/сек.

L – середня довжина вільного пробігу за $0^\circ C$

і 760 мм. рт. ст. в ангстремах ($1^\circ A = 10^{-8}$ см) та

нанометрах ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м} = 1^\circ A$)

f – діаметр (поперечник) молекули в \AA (нм)

μ – величина електричного диполя в одиницях системи

СІ і Дебаях ($1D = 0,333 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м}$)

Газ	ν	L Å (нм)	f Å (нм)	$\mu \cdot 10^{29}$, Кл · м	D
H ₂	169 200	1123(112,3)	2,3 (0,23)	0	0
He	120 400	1798(179,8)	1,9 (0,19)	0	0
CH ₄	60 060	493 (49,3)	————	0	0
NH ₃ (H ₃ N)	58 270	441 (44,1)	3,6 (0,36)	0,494	1,48
Ne	53 510	1258(125,8)	2,3 (0,23)	0	0
CO	45 450	584 (58,4)	3,2 (0,32)	0,033	0,10
N ₂	45 430	599 (59,9)	3,1 (0,31)	0	0
NO	43 900	570 (57,0)	2,9 (0,29)	0,023	0,07
O ₂	42 510	647 (64,7)	2,9 (0,29)	0	0
O ₃	————	————	————	0,17	0,51
H ₂ S	41 190	375 (37,5)	————	0,340	1,02
HCl	39 820	433 (43,3)	2,9 (0,29)	0,347	1,04
Ar	38 080	635 (63,5)	2,8 (0,28)	0	0
CO ₂	36 250	397 (39,7)	3,2 (0,32)	0	0
N ₂ O	36 250	387 (38,7)	3,2 (0,32)	0,05	0,15
SO ₂	30 040	290 (29,0)	————	0,53	1,59
Cl ₂	28 560	287 (28,7)	3,6 (0,36)	0	0
Kr	26 410	487 (48,7)	3,2 (0,32)	0	0
Xe	21 080	350 (35,0)	3,5 (0,35)	0	0

Рівнянням стану для ідеального газу можна користуватися лише для наближених розрахунків для багатьох газів із низькою точкою кипіння за не дуже високих тисків. Можливі відхилення для таких розрахунків можна навести на прикладі мольних об'ємів деяких газів за нормальних умов (зазначені об'єми розраховані на підставі дослідних даних за густиною газів).

Газ	Мольний об'єм, л, за н.у	Газ	Мольний об'єм, л, за н.у
He	22,4	Cl ₂	22,0
H ₂	22,4	C ₃ H ₆	22,0
N ₂	22,4	C ₃ H ₈	22,0
O ₂	22,4		

Повітря	22,4	SO ₂	21,9
Xe	22,3	CH ₃ Cl	21,8
CH ₄	22,3	H ₃ C-O-CH ₃	21,8
HCl CO ₂ C ₂ H ₂ C ₂ H ₄	22,2	Iso-C ₄ H ₁₀	21,7
		O ₃	21,6
		n-C ₄ H ₁₀	21,4
HBr	22,1		
HI	22,1		
NH ₃	22,1		
C ₂ H ₆	22,1		

Як видно із таблиці, відхилення можуть становити 5% навіть за атмосферного тиску. Через це, напевно, не є сенс, як це часто робиться, наводити в умовах задач неправильні густини деяких газів, аби учні чи студенти змогли розрахувати точні і правильні значення молекулярних мас. Тому, аби не вводити їх в оману, слід подавати в умовах розрахункових задач правдиві значення, запозичені із довідників, а отримані відхилення (невідповідності) пояснювати неідеальністю відповідного газу.

Виходячи зі щойно наведеної таблиці мольних об'ємів деяких газів за н. у., неважко дійти висновку, що класичне формування закону Авогадро виявляється неточним, та навіть... неправильним. Для відповідних розрахунків візьмемо 5 газів: кисень (O_2), амоніак (NH_3), діоксид сульфуру (SO_2), озон (O_3), і $n-C_4H_{10}$. Обчислимо число молекул кожного газу у об'ємі 1л (за нормальних умов):

Для O_2

$22,4 \text{ л } O_2 - 6,02 \cdot 10^{23}$ молекул $1 \text{ л } O_2 \text{ ----- } p$
--

$$p = \frac{60,2 \cdot 10^{22} \cdot 1}{22,4} = 2,69 \cdot 10^{22} \text{ молекул } O_2$$

Для NH_3

$22,1 \text{ л } NH_3 - 6,02 \cdot 10^{23}$ молекул $1 \text{ л } NH_3 \text{ ----- } q$
--

$$q = \frac{60,2 \cdot 10^{22} \cdot 1}{22,1}$$

$$= 2,72 \cdot 10^{22} \text{ молекул } NH_3$$

Для SO_2

$21,9 \text{ л } SO_2 - 6,02 \cdot 10^{23}$ молекул $1 \text{ л } SO_2 \text{ ----- } x$
--

$$x = \frac{60,2 \cdot 10^{22} \cdot 1}{21,9}$$

$$= 2,75 \cdot 10^{22} \text{ молекул } SO_2$$

Для O_3

$21,6 \text{ л } O_3 - 6,02 \cdot 10^{23}$ молекул $1 \text{ л } O_3 \text{ ----- } y$
--

$$y = \frac{60,2 \cdot 10^{22} \cdot 1}{21,6} = 2,79 \cdot 10^{22} \text{ молекул } O_3$$

Для н-С₄H₁₀

$\begin{array}{c} 21,4 \text{ л н-С}_4\text{H}_{10} - 6,02 \cdot 10^{23} \\ \text{молекул} \\ 1 \text{ л н-С}_4\text{H}_{10} \text{ ----- } z \end{array}$
--

$$z = \frac{60,2 \cdot 10^{22} \cdot 1}{21,4} = 2,81 \cdot 10^{22} \text{ молекула н - С}_4\text{H}_{10}$$

Звідси видно, що в 1л кожного із п'яти наведених газів міститься різне число молекул, хоча ці величини одного порядку. Отже ж, у рівних об'ємах різних газів за однакових зовнішніх умов (температури і тиску) літає і зіштовхується не одне й те ж число молекул, як це постулює закон Авогадро.

Відповідно для реальних (природних) газів не існує і універсальної газової сталої (R), яка для ідеального газу становить відповідно R=0,083 атм·л/град(62300 мм. рт. ст. * мл/град або у системі СІ-8,313 кДж/моль. град).

Отже ж, для кожного конкретного газу існує своя газова стала(R), яка проте не є універсальною. Так для кисню (O₂) вона є такою ж, як для ідеального газу: R (0,083; 62300; 8,313). Для решти-чотирьох вище наведених газів вона становитиме відповідно:

$$x = \frac{0,083 \cdot 22,1 \cdot 1}{22,4} = 0,082$$

для NH₃

$\begin{array}{c} 22,4\text{л}-0,083 \\ 22,1-x \end{array}$

(відповідно 61466 або 8,202); для SO₂(R=0,081; 60909; 8,127); для O₃ (0,080; 60075; 8,016); і для н-С₄H₁₀ (0,079; 59519; 7,942).

Розв'яжемо таку задачу:

$$D(H_2/H_2) = \frac{M(H_2)}{M(H_2)} = \frac{2}{2} = 1; D(O_2/H_2) = \frac{M(O_2)}{M(H_2)} = \frac{32}{2} = 16$$

Візьмемо $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ молекул (1 моль) суміші H₂, O₂, що має середню відносну густину за воднем $D_{\text{сер}}(H_2, O_2/H_2) = 6$. Позначимо мольну частку молекул H₂ у суміші (H₂, O₂) – x, а мольну частку молекул O₂ у цій ж суміші – (1-x).

Відтак складаємо алгебричне рівняння з одним невідомим –x;

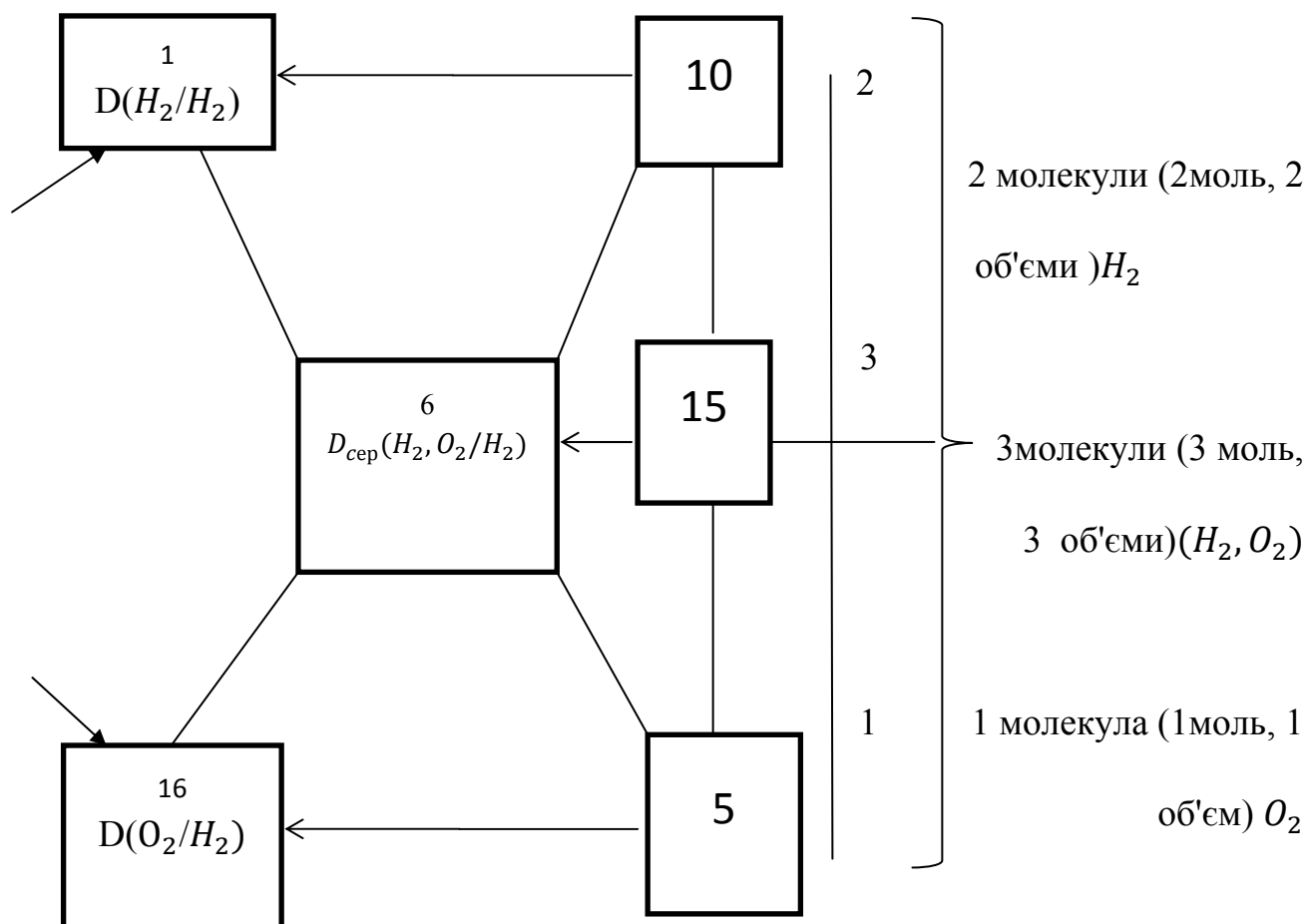
$$D_{\text{сер}}(H_2, O_2/H_2) = D(H_2/H_2) \cdot x + D(O_2/H_2) \cdot (1 - x) = 1 \cdot x + 16(1 - x) = 6; x + 16(1 - x) = 6$$

$$x + 16 - 16x = 6; -15x = -10; 15x = 10; x = \frac{10}{15} = \frac{2}{3} \text{ моль}(H_2), \text{ тоді } 1 - \frac{2}{3} =$$

$$\frac{1}{3} \text{ моль } O_2, \text{ або } \frac{\frac{2}{3} \text{ моль } H_2}{\frac{1}{3} \text{ моль } O_2} = \frac{2 \cdot 3}{3 \cdot 1} = \frac{6}{3} = \frac{2}{1}; \text{ тобто в даній суміші на 2 молекули}$$

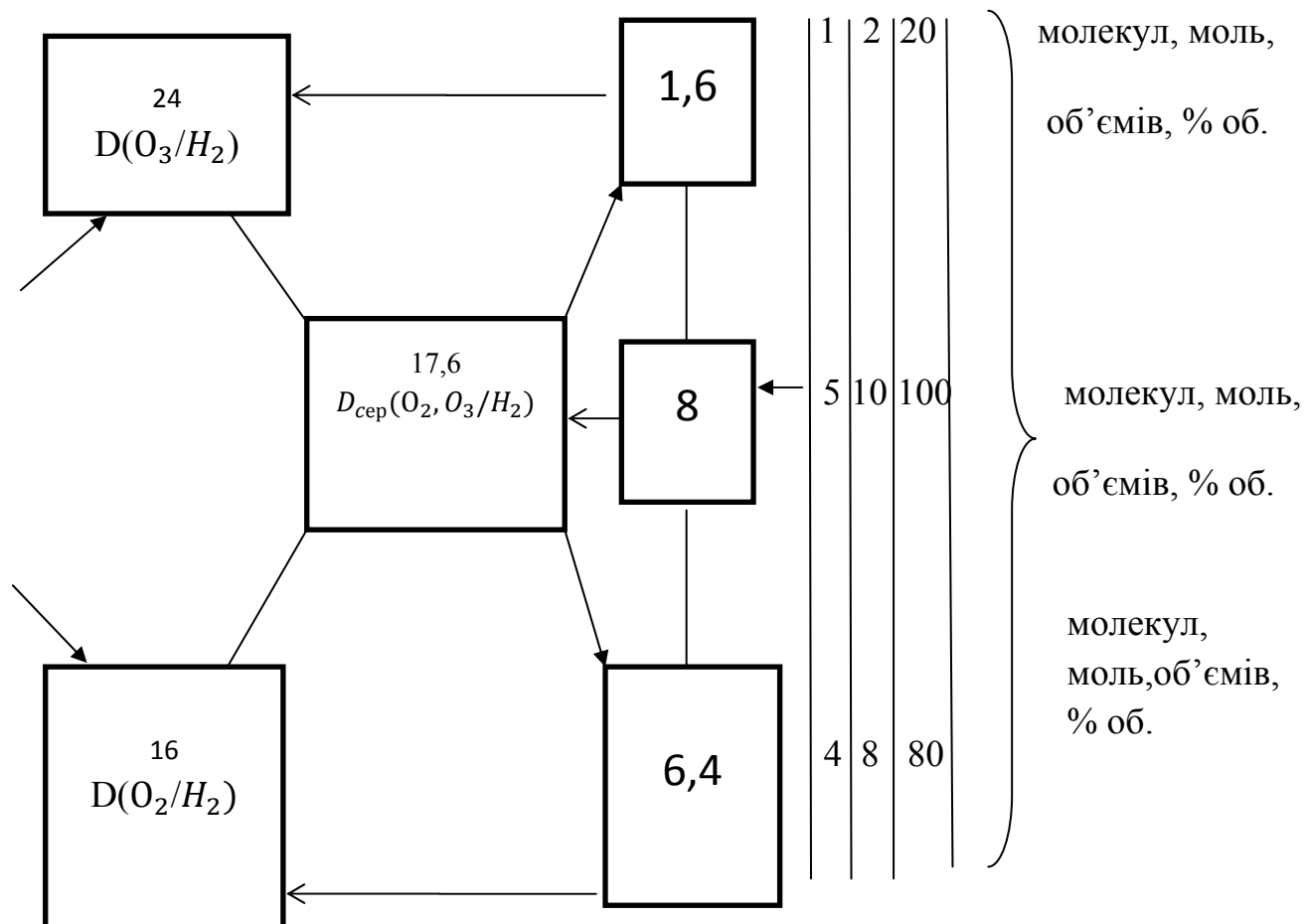
H₂ припадає 1 молекула O₂, або на 2 моль H₂ – 1 моль O₂.

Розв'язати цю задачу можна і графічним способом (за допомогою «коверти Пірсона» або «правила хреста»):



В даній задачі ніяких поправок використовувати не треба, адже 1 моль H_2 , як і 1 моль O_2 за н.у. займають об'єм 22,4 л подібно до ідеального газу.

Якщо ж мольні об'єми двох різних газів за однакових умов – неоднакові, то середню густину їхньої суміші слід обчислювати з урахуванням поправок:



Теоретично у такій суміші 4л O_2 і 1л O_3 або 1л O_2 і 0,25 л O_3 , а насправді

$$\frac{4 \text{ моль } O_2 - 1 \text{ моль } O_3}{4 \cdot 22,4 \text{ л } O_2 - 1 \cdot 21,6 \text{ л } O_3} \} x = \frac{21,6 \cdot 1}{22,4 \cdot 4} = \frac{21,6}{89,6} = 0,24 \text{ л } O_3,$$

1 л-----x

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 $M_r = 29 D_{пов.}$.

Тобто 1л O_2 і 0,24л O_3 або 4л O_2 і 0,96л O_3 . Отже ж, різниця між теоретичним та справдешнім вмістами O_3 в суміші (O_2, O_3) із середньою відносною густиною за воднем $D_{сер} (O_2, O_3/H_2)$ складає:

$$\Delta V_{O_3} = 0,25\text{л } O_3 - 0,24\text{л } O_3 = 0,01\text{л} = 10\text{мл} \text{ або } 1\text{л } O_3 - 0,96\text{л } O_3 = 0,04\text{л} = 40\text{мл}.$$

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 за умов, 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 стала (0,0821 л · атм / моль · К).

Наприклад, в колбі об'ємом 2,6 л знаходиться кисень за тиску 2,3 атм і температури 26 °С. Питання: скільки молей O_2 міститься в колбі? Не слід забувати перераховувати температуру з градусів Цельсія в Кельвіна: (273 °С + 25 °С) = 298 К. Взагалі кажучи, щоб не помилитися у подібних обчисленнях, потрібно уважно стежити за розмірністю величин, які підставляються до рівняння Клапейрона-Менделєєва. Якщо тиск дається в міліметрах ртутного стовпчика, 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 $101325 \text{ Па} = 1 \text{ атм}$.

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

Розв'яжемо таку задачу: деяка кількість газу гелію за 78°C і тиску $45,6 \text{ атм}$ займає об'єм $16,5 \text{ л}$. Який об'єм цього газу за нормальних умов? Скільки це моль гелію? Можна, звичайно, просто підставити дані нам значення до рівняння Клапейрона-Менделєєва і відразу обчислити число моль ν .

Газову сталу 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 об'єм $22,4 \text{ л}$.

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

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

Кінцеві значення: $p_2 = 1 \text{ атм}$, $V_2 = x$, $T_2 = 273 \text{ К}$.

Очевидно, що рівняння Клапейрона-Менделєєва однаково справедливе 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 об'єм газу за н.у.

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

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

Деяких з вас, можливо, цікавить питання, яким чином вдалося визначити сталу Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$? Дійсно, раніше ми отримали близьке значення $6 \cdot 10^{23}$ 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 існування цих частинок. Значення числа Авогадро було експериментально встановлено тільки в кінці XIX - початку XX століття.

Число Авогадро (N_A), визначене різними методами

Метод	N_A
Блакитна барва неба	$6,04 \cdot 10^{23}$
Теорія випромінювання	$6,05 \cdot 10^{23}$
Розподіл частинок за висотою	$6,05 \cdot 10^{23}$
Електричні заряди частинок	$6,06 \cdot 10^{23}$
Радіоактивний розпад	$6,04 \cdot 10^{23}$
Структура спектральних ліній	$6,08 \cdot 10^{23}$
Будова кристалів	$6,04 \cdot 10^{23}$
Поверхневий натяг розчинів	$6,00 \cdot 10^{23}$
Найімовірніше значення	$6,02 \cdot 10^{23}$

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 викидають електрони зі стінок посудини і перетворюються на атоми Гелію. За рік тиск у посудині зріс до $7,95 \cdot 10^{-4}$ атм (за температури 27°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:

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

Розв'язок:

$$\left. \begin{array}{l} 10^3_{\text{мл}} - 1 \text{ л} \\ 3 \cdot 10^1_{\text{мл}} - v \end{array} \right\} v = \frac{3 \cdot 10^1_{\text{мл}} \cdot 1 \text{ л}}{10^3_{\text{мл}}} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ л He (p = } 7,95 \cdot 10^{-4} \text{ атм; t = } 27^\circ\text{C}$$

$$(T = 273 + 27 = 300 \text{ K})$$

$$\boxed{\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{PV}{T}} \quad \frac{1 \text{ атм} \cdot V_0}{273 \text{ K}} = \frac{7,95 \cdot 10^{-4} \text{ атм} \cdot 3 \cdot 10^{-2} \text{ л}}{300 \text{ K}};$$

$$1 \text{ атм} \cdot V_0 \cdot 300 \text{ K} = 273 \text{ K} \cdot 7,95 \cdot 10^{-4} \text{ атм} \cdot 3 \cdot 10^{-2} \text{ л};$$

$$V_0 = \frac{273 \cdot 7,95 \cdot 10^{-4} \text{ атм} \cdot 3 \cdot 10^{-2} \text{ л}}{1 \text{ атм} \cdot 3 \cdot 10^2 \text{ K}} = 2170 \cdot 10^{-8} \text{ л} = 2,17 \cdot 10^{-5} \text{ л He (p = 1 атм; t = } 0^\circ\text{C (T = 273 K))}$$

$$\left. \begin{array}{l} 2,17 \cdot 10^{-5} \text{ л} - 5,83 \cdot 10^{17} \text{ атомів He} \\ 22,4 \text{ л} - N_A \end{array} \right\} N_A = \frac{5,83 \cdot 10^{17} \cdot 22,4 \text{ л}}{2,17 \cdot 10^{-5} \text{ л}} = 60,18 \cdot 10^{22} \approx 6,02 \cdot 10^{23}$$

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 чи формульних одиниць 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 чи формульну одиницю цієї речовини, з яких елементів складається дана речовина, скільки атомів кожного елемента входить до складу молекули чи формульної одиниці цієї речовини, молекулярну або формульну 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 відносна їхня 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 віддзеркалюють 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 – OH. При записі раціональної формули такі групи атомів беруть в круглі дужки (OH). Кількість повторюваних груп позначаються числами в форматі нижніх індексів, які ставляться відразу за закритою дужкою. Квадратні дужки застосовуються для відображення структури комплексних сполук. Наприклад, $K_4[Co(CN)_6]$ - калій гексаціанокобальтат. Раціональні формули часто зустрічаються в напіврозгорнутому 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 найближче до теоретичних моделей будови речовини представляти його склад, і, найчастіше (але не завжди), повніше (істинне) взаємне розташування атомів, кут зв'язку і відстані між атомами.

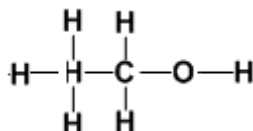
Наприклад, *етанол*.

Найпростіша формула: C_2H_6O .

Істинна, емпірична чи брутто-формула : C_2H_6O .

Раціональна формула: C_2H_5OH .

Раціональна формула в напіврозгорнутому вигляді: CH_3CH_2OH .
Структурна формула (2D):



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

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

Приклади складу формульних одиниць деяких речовин: 1) силіцій діоксид (кварцевий пісок, кварц (гірський криштал)) SiO_2 - формульна одиниця складається з одного атома Силіцію і двох атомів Оксигену; 2) натрій хлорид (кухенна 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 їхнього 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 до хімічної реакції.

Продукти - речовини, що утворюються у висліді 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: топлення, 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 частинками (атомами, йонами), з яких побудовані речовини.

«Рушійна сила» реакції залежить не тільки від природи реагентів і речовин, що утворюються (їхнього 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 - вбиранням або виділенням тепла, змінами агрегатного стану та забарвлення речовин; за наявності цих ефектів часто судять про перебіг 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:

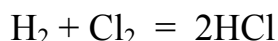
1) необхідно, щоб реагуючі речовини зіткнулися і чим більша площа їхнього зіткнення, тим швидше відбудеться хімічна реакція;

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

3) деякі реакції протікають під дією електричного струму і світла;

4) деякі реакції відбуваються від дії тертя, вибуху, удару, ультразвуку, проникної радіації, високого тиску.

Рівняння хімічних реакцій записуються за допомогою *хімічних рівнянь*, що містять формули вихідних речовин і продуктів реакції, наприклад:



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

Ознаки хімічних реакцій: виділення газуватої речовини, випадання осаду, зміна забарвлення речовин, вивільнення або вбирання 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 згруповане 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, у перебігові яких з двох або кількох речовин утворюється одна речовина складнішого складу. Реакції з'єднання простих речовин завжди є окиснювально-відновними реакціями. У реакціях сполучення можуть брати участь і складні речовини;

2) реакції розкладу - реакції, у перебігові яких з одної складної речовини утворюється дві або кілька простіших речовин. Продуктами розкладання вихідної речовини можуть бути як прості, так і складні речовини. Реакції розкладу зазвичай протікають за нагрівання речовин і є ендотермічними. Чимало реакцій розкладу є екзотермічними. Як і реакції сполучення, реакції розкладання можуть протікати із зміною або без зміни ступенів окиснення елементів;

3) реакції замінення - це реакції між простими і складними речовинами, при протіканні яких атоми простої речовини замінюють атоми одного з елементів у молекулі чи формульній одиниці складної речовини. У висліді

реакції замінення утворюються нова проста і нова складна речовина. Ці реакції майже завжди є окиснювально-відновними реакціями;

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

II. За ознакою зміни ступеня окиснення:

1) реакції, які йдуть без зміни ступеня окиснення – реакції невалентних перетворень.

III. Залежно від присутності каталізатора:

1) некаталітичні (йдуть без присутності каталізатора);

2) каталітичні (йдуть за присутності каталізатора);

IV. За ознакою теплового ефекту:

1) екзотермічні (з вивільненням тепла);

2) ендотермічні (з вбиранням тепла).

V. За ознакою зворотності:

1) незворотні (протікають тільки в одному напрямку);

2) зворотні (які протікають одночасно в прямому і оберненому напрямках).

VI. За ознакою однорідності:

1) гомогенні (які протікають в однорідній системі);

2) гетерогенні (які протікають в неоднорідній системі).

3.9 Стехіометрія

Стехіометрія – (від дав. - гр. *στοιχείον* «елемент» + *μετρέιν* «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 І. 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, у розтопі) . 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 їхні 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 еккурс

Тривалий час у хімії існувала плутанина між такими поняттями, як «вага», «маса» та «кількість речовини», 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 оксигенових, а пізніше у карбонових одиницях. Аналогічно грам-еквівалент тлумачили, як моль мас еквівалентів, виражений у грамах.

Тепер згідно з вимогами Міжнародної системи одиниць СІ треба виразно 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-Айнштейна:

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

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 енергії, особливо у часі 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^+ , $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, H^- , O^{2-} , O_2^{2-} , O_2^- , O_3^- , N^{3-} , $[\text{SiF}_6]^{2-}$, $\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{O}^-$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$);
- радикали (H_3C^\cdot , H_2N^\cdot , NO^\cdot , O_2N^\cdot , ClO_2 та ін.);
- йони-радикали ($\cdot\text{O}^-$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 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^- , $K^+[MnO_4]^-$, $[S(C_6H_5)_3]^+[HgCl_3]^-$, $(-CF_2-CF_2-)$, $(-C(O)-(CH_2)_4-C(O)-NH-(CH_2)_6-NH-)$ 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 ($N_{\Phi O(V)}$):

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

де N_A – стала Авогадро ($6,02204 \cdot 10^{23}$); символом $N_{\Phi O(V)}$ 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 Карбону $^{12}_6C$. Число атомів у 12 г Карбону $^{12}_6C$ 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, йон овимінних, комплексоутворення тощо та реакціях окиснення-відновлення – бере участь не ціла формульна одиниця, а певна її частка, яку називають еквівалентом.

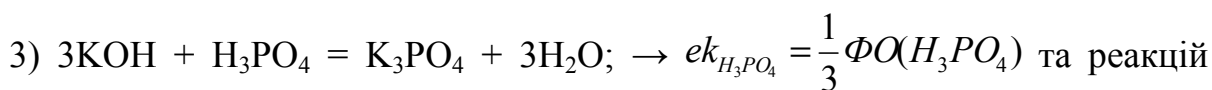
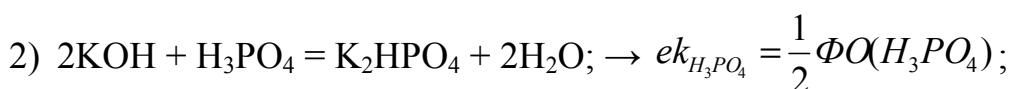
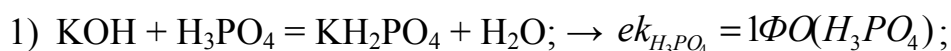
4.2. Визначення еквівалента.

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

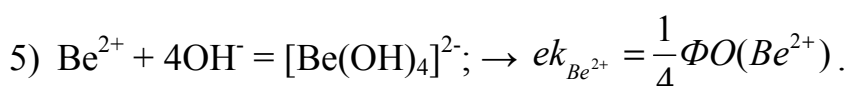
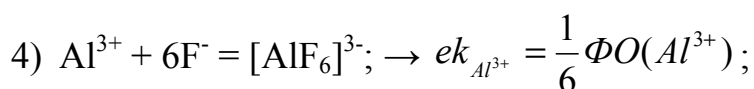
$$ek_B = \frac{1\Phi O(B)}{Z_B}, \text{ або просто } ek_B = \frac{1}{Z_B}.$$

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

Наприклад, для кислотно-основних реакцій:

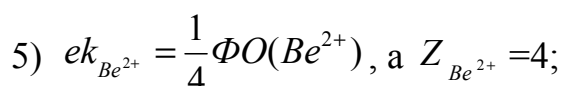
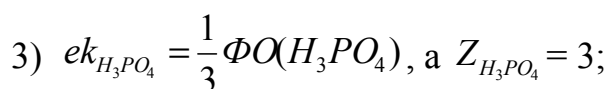
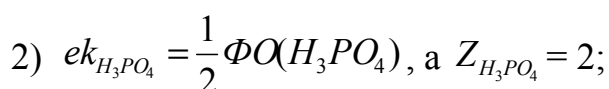
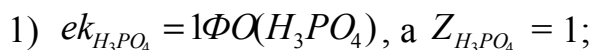


комплексоутворення:



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 (ФО), яка сполучається, або замінює 1 формульну одиницю катіона Гідрогену чи будь-якого лужного металу (H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+) або 1 формульну одиницю аніона OH^- чи F^- .

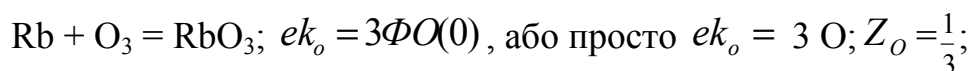
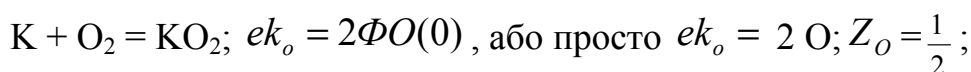
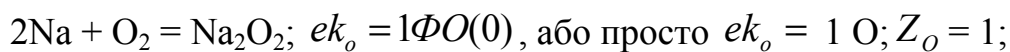
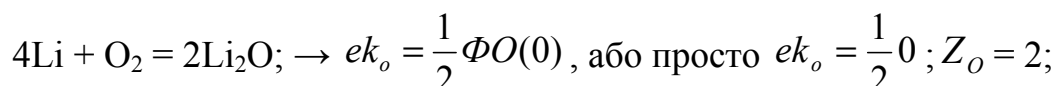
4.3. Еквівалент в окисно-відновних реакціях.

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

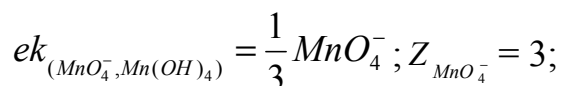
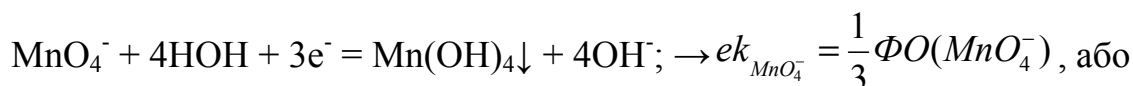
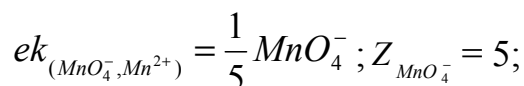
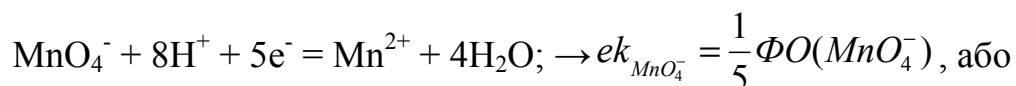
Таким чином, *еквівалент відновника В* – це така частка його формульної одиниці, яка в процесі реакції віддає 1 електрон.

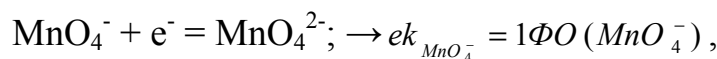
Відповідно *еквівалент окисника В* – це така частка його формульної одиниці, яка в процесі реакції приєднує 1 електрон.

Зокрема, у таких окисно-відновних реакціях:



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

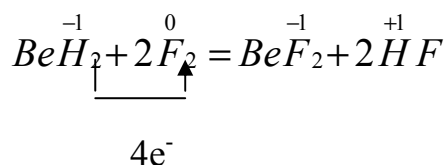




$$\text{або } ek_{(\text{MnO}_4^-, \text{MnO}_4^{2-})} = 1\text{MnO}_4^-; Z_{\text{MnO}_4^-} = 1;$$

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 ΦO MnO_4^- -йона.

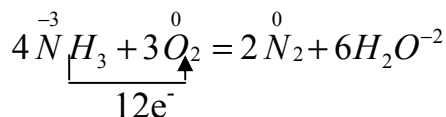
У реакції згоряння берилій гідрогеніду разом з простою речовиною Флуору:



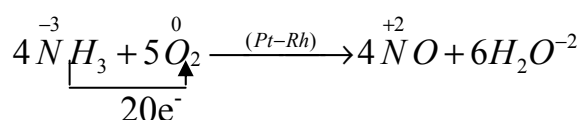
4 еквіваленти BeH_2 реагують з 4 еквівалентами F_2 , а отже, еквіваленти BeH_2 і окремо H^- -йона становлять відповідно:

$$ek_{\text{BeH}_2} = \frac{1}{4}\Phi O\text{BeH}_2; Z_{\text{BeH}_2} = 4 \text{ та } ek_{\text{H}^-} = \frac{1}{2}\Phi O(\text{H}^-); Z_{\text{H}^-} = 2$$

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



$$ek_{\text{NH}_3} = \frac{1}{3}\Phi O\text{NH}_3; Z_{\text{NH}_3} = 3;$$



$$ek_{\text{NH}_3} = \frac{1}{5}\Phi O\text{NH}_3; Z_{\text{NH}_3} = 5;$$

Іншою важливою величиною 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 ΦO 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 замінює $N_A(6,02204 * 10^{23})$ 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 визначення таких величин, як маса еквівалента речовини B та молярна маса еквівалентів речовини B , які раніше називалися відповідно еквівалент та грам-еквівалент.

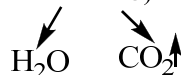
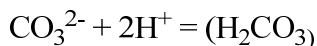
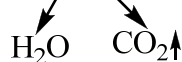
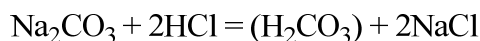
Для реакцій невалентних перетворень (кисотно-основних, йонновимінних, комплексоутворення тощо) масою еквівалента речовини B (символ $m_{ek}(B)$) називають таку його масу (в а.о.м.), яка в процесі реакції приєднує або замінює 1 формульну одиницю катіона Гідрогену чи будь-якого лужного металу (H^+ , Li^+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

Зокрема, у реакціях:



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

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



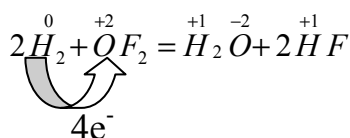
$$ek_{Na_2CO_3} = \frac{1}{2} \Phi O(Na_2CO_3); Z_{Na_2CO_3} = 2, m_{ek}(Na_2CO_3) = \frac{106 \text{ а.о.м.}}{2} = 53 \text{ а.о.м.};$$

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

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 згоряння суміші простої речовини водню та дифлуорокиснену:



$$ek_{H_2} = \frac{1}{2} \Phi O(H_2); Z_{H_2} = 2; m_{ek}(H_2) = \frac{2 \text{ а.о.м.}}{2} = 1 \text{ а.о.м.};$$

$$ek_{OF_2} = \frac{1}{4} \Phi O(OF_2); Z_{OF_2} = 4; m_{ek}(OF_2) = \frac{54 \text{ а.о.м.}}{4} = 13,5 \text{ а.о.м.};$$

Для реакцій «невалентних перетворень молярною масою еквівалентів речовини B (символ $M_{ek}(B)$; одиниця – кг/моль або г/моль) називають таку його масу (в кг або г), яка в процесі реакції приєднує або заміщує $N_A(6,02204 \cdot 10^{23})$ 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:



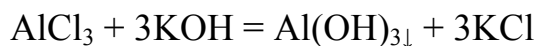
$$ek_{AlCl_3} = 1 \Phi O(AlCl_3); Z_{AlCl_3} = 1, m_{ek}(AlCl_3) = 113,5 \text{ а.о.м.};$$

$$\text{а } M_{ek}(AlCl_3) = 113,5 \text{ г/моль, або } 0,1135 \text{ кг/моль};$$



$$ek_{AlCl_3} = \frac{1}{2} \Phi O(AlCl_3); Z_{AlCl_3} = 2; m_{ek}(AlCl_3) = \frac{113,5 \text{ а.о.м.}}{2} = 56,75 \text{ а.о.м.};$$

$$\text{а } M_{ek}(AlCl_3) = \frac{113,5 \text{ г}}{2} = 56,75 \text{ г/моль, або } 0,05675 \text{ кг/моль};$$



$$ek_{AlCl_3} = \frac{1}{3} \Phi O(AlCl_3); Z_{AlCl_3} = 3; m_{ek}(AlCl_3) = \frac{113,5 \text{ а.о.м.}}{3} = 37,78 \text{ а.о.м.};$$

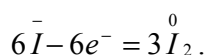
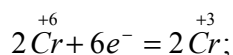
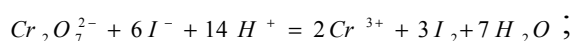
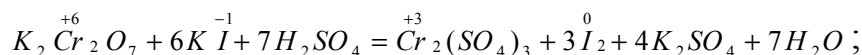
$$\text{а } M_{ek}(AlCl_3) = \frac{113,5 \text{ г}}{3} = 37,78 \text{ г/моль, або } 0,03778 \text{ кг/моль};$$

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 $N_A(6,02204 \cdot 10^{23})$ електронів.

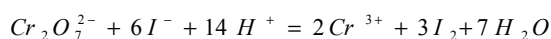
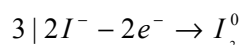
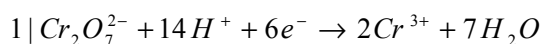
Молярною масою еквівалентів речовини окисника B називають таку його масу (у кг або г), яка в процесі реакції окиснення-відновлення приєднує $N_A(6,02204 \cdot 10^{23})$ електронів.

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 $Cr_2O_7^{2-}$ еквівалентний у цій реакції 14 ФО (моль) катіонів H^+ або 6 ФО (моль) аніонів I^- . Але ж гідрогеневі катіони відіграють тут роль середовища, а окисненню-відновленню піддаються лише аніони I^- та $Cr_2O_7^{2-}$. Саме тому еквівалент, кількість речовини еквівалентів, маса еквівалента та молярна маса еквівалентів $Cr_2O_7^{2-}$ (а отже, 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:

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

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

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

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

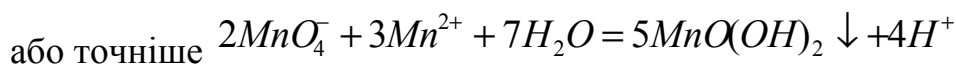
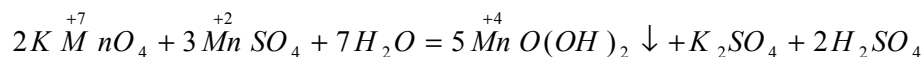
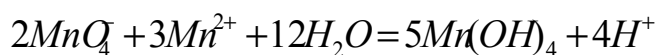
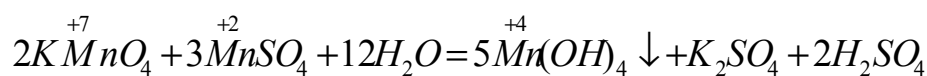
$$m_{ек}(Cr_2O_7^{2-}) = \frac{1}{6} * 216 \text{ а.о.м.} = 36 \text{ а.о.м.};$$

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

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

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

Приклад II. Реакція Гайярда:



$$3 | \overset{+2}{Mn} - 2e^- = \overset{+4}{Mn};$$

$$2 | \overset{+7}{Mn} + 3e^- = \overset{+4}{Mn}.$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

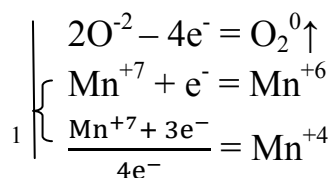
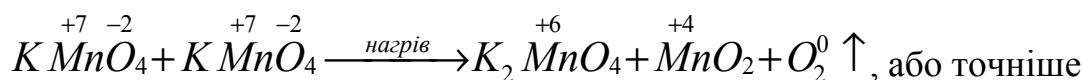
$$M_{ек}(MnO_4^-) = \frac{1}{3} * 119 \text{ г} = 37,67 \text{ г/моль, або } 0,03767 \text{ кг/моль};$$

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

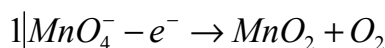
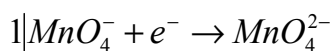
$$M_{ек}(KMnO_4) = \frac{1}{3} * 158 \text{ г} = 52,67 \text{ г/моль, або } 0,05267 \text{ кг/моль}.$$

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

Приклад III. Термоліз калій перманганату $KMnO_4$



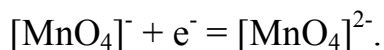
або



Отже, від нагрівання кристалічного $KMnO_4$ один з двох перманганат-іонів MnO_4^- у кристалічній ґратці солі, відновлюючись 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:

$$\begin{aligned} ek_{(\text{MnO}_4^-, \text{MnO}_4^{2-})} &= 1\Phi O(\text{MnO}_4^-); Z_{\text{MnO}_4^-} = 1; \\ ek_{(\text{KMnO}_4, \text{K}_2\text{MnO}_4)} &= 1\Phi O(\text{KMnO}_4); Z_{\text{KMnO}_4} = 1; \\ n_{ek}(\text{MnO}_4^-, \text{MnO}_4^{2-}) &= 1 \text{ моль } \text{MnO}_4^-; \\ n_{ek}(\text{KMnO}_4, \text{K}_2\text{MnO}_4) &= 1 \text{ моль } \text{KMnO}_4; \\ m_{ek}(\text{MnO}_4^-, \text{MnO}_4^{2-}) &= 119 \text{ а.о.м.}; \\ m_{ek}(\text{KMnO}_4, \text{K}_2\text{MnO}_4) &= 158 \text{ а.о.м.}; \\ M_{ek}(\text{MnO}_4^-, \text{MnO}_4^{2-}) &= 119 \text{ г/моль, або } 0,119 \text{ кг/моль}; \\ M_{ek}(\text{KMnO}_4, \text{K}_2\text{MnO}_4) &= 158 \text{ г/моль, або } 0,158 \text{ кг/моль}. \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} ek_{(\text{MnO}_4^-, \text{MnO}_2, \text{O}_2)} &= \frac{1}{3}\Phi O(\text{MnO}_4^-); Z_{\text{MnO}_4^-} = 3; \\ ek_{(\text{KMnO}_4, \text{MnO}_2, \text{O}_2)} &= \frac{1}{3}\Phi O(\text{KMnO}_4); Z_{\text{KMnO}_4} = 3; \\ n_{ek}(\text{MnO}_4^-, \text{MnO}_2, \text{O}_2) &= \frac{1}{3} \text{ моль } \text{MnO}_4^-; \\ n_{ek}(\text{KMnO}_4, \text{MnO}_2, \text{O}_2) &= \frac{1}{3} \text{ моль } \text{KMnO}_4; \\ m_{ek}(\text{MnO}_4^-) &= \frac{1}{3} * 119 \text{ а.о.м.} = 39,67 \text{ а.о.м.}; \end{aligned}$$

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

$$M_{ек}(MnO_4) = \frac{1}{3} * 119 \text{ г} = 39,67 \text{ г/моль, або } 0,03967 \text{ кг/моль};$$

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

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

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

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:

$$C_{ек}(K_2Cr_2O_7, H_2O; Z = 6) = \frac{m_{(K_2Cr_2O_7)} * Z}{M_{(K_2Cr_2O_7)} * V_{роз}} = \frac{29,4 * 6}{294 * 6} = 0,1 \text{ (моль/л, або } 0,1 \text{ н.)}.$$

Позначення $c_{ек}(K_2Cr_2O_7, H_2O; Z = 6) = 0,01$ н. відповідає молярній концентрації еквівалентів калій дихромату, сантіномальному 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 $HO(O)C-C(O)OH$ ($H_2C_2O_4, H_2O; Z = 2$), який піде на титрування (мірничкування) 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 розвитку вчення про будову атома

Хімічні властивості речовин, які виявляються у 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, передовіші мислителі схилилися до того, що атом має складну будову.

Він складається з важкого центрального ядра, що володіє позитивним електричним зарядом, і електронів, значно легших частинок з негативним електричним зарядом, що обертаються навколо нього на порівняно далекій відстані.

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), отже 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, їхні властивості.

Уся сукупність складних рухів електрона в атомі може бути характеризувана 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 надана енергія, достатня для повного відриву електрона від ядра (йонізація атома).

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

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

Якщо з'ява однієї спектральної лінії пояснюється переходом електрона з одного енергетичного рівня на інший, то розлучення спектральної лінії, тобто поява замість однієї лінії двох ближче розташованих, вказує на відмінність в енергії зв'язку деяких електронів даного енергетичного рівня. Інакше кажучи, в межах визначених рівнів енергії, електрони атомів можуть відрізнятися 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, за $n = 3$ наявні 3 підрівні 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, за значення 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	5
Спектроскопічне значення	s	p	d	f	g	h

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 ортогональність, 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 $6,625 \cdot 10^{-27} \text{ ерг} \cdot \text{сек}$, π - 3,14.

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

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

Відповідно орієнтації площини орбіти відносно напрямку вектора напруженості зовнішнього магнітного поля магнітне квантове число m_l 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 $l = 0$, $m_l = 0$; 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 (розлученими) на те чи інше число компонентів (дублети, триплети і т. п.) і за відсутності зовнішнього магнітного поля - природне розщеплення спектральних ліній. Це вдалося пояснити (Гаудсміт і Юленбек, 1925 р.) на основі припущення, що електрон є маленьким магнітиком і, отже, має власний момент кількості руху, крім руху орбітою.

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 $\frac{h}{2\pi}$).

Позаяк ядра реагуючих атомів у часі 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

1925 р. швейцарський фізик В. 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 спінами. 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, на 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_l , тобто $2l + 1$. Комірка позначається квадратом, а напрямок спіну електрона – стрілкою.

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

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

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 $3d$, позаяк 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:

$$1s^2 \rightarrow 2s^2 \rightarrow 2p^6 \rightarrow 3s^2 \rightarrow 3p^6 \rightarrow 4s^2 \rightarrow 3d^{10} \rightarrow 4p^6 \rightarrow 5s^2 \rightarrow 4d^{10} \rightarrow 5p^6 \rightarrow 6s^2 \rightarrow 5d^1 \rightarrow 4f^{14} \rightarrow 5d^{2-10} \rightarrow 6p^6 \rightarrow 7s^2 \rightarrow 6d^1 \rightarrow 5f^{14} \rightarrow 6d^{2-10} \rightarrow 7p^6.$$

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

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

$$\begin{aligned} &1s^2 \\ &2s^2 \rightarrow 2p^6 \\ &3s^2 \rightarrow 3p^6 \\ &4s^2 \rightarrow 3d^{10} \rightarrow 4p^6 \\ &5s^2 \rightarrow 4d^{10} \rightarrow 5p^6 \\ &6s^2 \rightarrow 5d^1 \rightarrow 4f^{14} \rightarrow 5d^{2-10} \rightarrow 6p^6 \\ &7s^2 \rightarrow 6d^1 \rightarrow 5f^{14} \rightarrow 6d^{2-10} \rightarrow 7p^6 \end{aligned}$$

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-елементи	2
2	Малий	Два s- > шість sp-елементів	8
3	Малий	Два s- > шість sp-елементів	8
4	Великий	Два s- > десять sd- > шість sp-елементів	18
5	Великий	Два s- > десять sd- > шість sp-елементів	18
6	Великий	Два s- > один sd- (La, Лантан) > 14 sdf- (лантаноїди) > дев'ять sd- > шість sp-елементів	32
7	Великий незавершений	Два s- > один sd- (Ac, Актиній) > 14 sdf- (актиноїди) > дев'ять sd- > п'ять sp-елементів	32

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

У великих періодах окрім s- і sp-елементів розміщуються ще sd- і sdf-елементи. Такі періоди в напівдовгому варіанті періодичної системи складаються з двох лав елементів.

У періодичній системі розрізняють дві родини елементів: лантаноїди - d-елемент Лантан і 14 sdf-елементів 6-го періоду і актиноїди - sd-елемент Актиній і 14 sdf-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. «ялових» - 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 $\downarrow \uparrow \downarrow$ - коли сумарний спин $\sum s = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$. Додавання спінів проводиться за правилом додавання векторів, позаяк 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 найнижчі 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 вищому 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 у найвіддаленішому 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 – незавершений.

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 розпочинається 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 1	$\begin{Bmatrix} 0 \\ +1 \\ 0 \\ -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} +1/2 - 1/2 \\ +1/2 - 1/2 \\ +1/2 - 1/2 \\ +1/2 - 1/3 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 2 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \end{Bmatrix}$	$\left. \begin{matrix} 2s^2 \\ \\ 2p^6 \end{matrix} \right\}$	8

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			
		-1	+1/2 -1/2	2			
	2	+2	+1/2 -1/2	2	$3d^{10}$		
		+1	+1/2 -1/2	2			
		0	+1/2 -1/2	2			
		-1	+1/2 -1/2	2			
		-2	+1/2 -1/2	2			
4(N)	0	0	+1/2 -1/2	2	$4s^2$	32	
	1	+1	+1/2 -1/2	2			$4p^6$
		0	+1/2 -1/2	2			
		-1	+1/2 -1/2	2			
	2	+2	+1/2 -1/2	2	$4d^{10}$		
		+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	+3	+1/2 -1/2	2	$4f^{14}$		
		+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 розпочинається 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 частинки 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 там 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 спрямованості у просторі, а електронна щільність є функцією зміни радіуса. При $l = 1$ (p -стан) електронна хмара має форму гантелі (об'ємної вісімки), розташованої за координатними осями по різні сторони від ядра. У магнітному полі гантель може орієнтуватися в просторі в трьох різних положеннях, тому що у випадку $l = 1$ m_l 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 значно складніші.

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 спінів їхніх валентних електронів. Сформована 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 позначають 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 спіни. Внаслідок квантово-механічної взаємодії цих електронів і замикання їхніх 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 розпарувати) 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 витрат енергії, а атом при цьому буде

збудженим і, відповідно, володітиме 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 застосуванні до ковалентного типу зв'язку є правильними. Але конкретні вказівки, що вона дає з низки питань, нерідко є суперечливими, 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 (родин) *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 *sp*-елементів, а Гелій - до VIII підгрупи інертних *sp*-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.

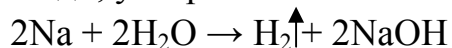
Під час хімічних реакцій елементи основних підгруп I і II груп проявляють різко виражені відновні властивості. Однакову будову не тільки зовнішнього, а й попереднього електронного рівня (за винятком Літію та Берилію) обумовлює ряд загальних властивостей (однакова ступінь окиснення і однотипність сполук).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

У підгрупах згори донизу збільшується число квантових рівнів, а отже, і радіуси атомів, внаслідок чого потрібно менше енергії на відривання електрона, тобто спостерігається зменшення енергії іонізації. Тому при переході від Літію до Францію або від Берилію до Радію збільшується

здатність атомів до віддавання електронів, посилюються металічні властивості.

Відновні властивості лужних металів виявляються в усіх хімічних реакціях. Так, наприклад, при згорянні їх у надлишку діоксигену (кисню) 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 перокисні сполуки (пероксосполуки) або пероксиди.

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



Калій з водою реагує з займанням водню, що виділяється. Взаємодія рубідію і цезію з водою супроводжується вибухом.

Продовж. табл. 5.4

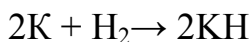
Елемент	Пе-ріод	Число рівнів	Число електронів на рівнях і підрівнях																			
			Рівень енергії		Число елек-тронів	Число комір ок n ²	Підрівні															
			Головне квантове число n	Літерне позначення			s	p	d	f												
55. Цезій Cs	VI	6	1	K	2	1	<div><div><div>↓↑</div><div>↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑</div><div>↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑</div><div>↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑</div><div>↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑</div><div>↓</div></div><div>1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s²4p⁶4d¹⁰5s²5p⁶6s¹</div></div>															
			2	L	8	4																
			3	M	18	9																
			4	N	18	16																
			5	O	8	25																
			6	P	1	36																
87. Францій Fr	VII	6	1	K	2	1	<div><div><div>↓↑</div><div>↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑</div><div>↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑</div><div>↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑</div><div>↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑</div><div>↓</div></div><div>1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s²4p⁶4d¹⁰4f¹⁴5s²5p⁶5d¹⁰6s²6p⁶7s¹</div></div>															
			2	L	8	4																
			3	M	18	9																
			4	N	32	16																
			5	O	18	25																
			6	P	8	36																
			7	Q	1	49																

Розподіл електронів по енергетичних рівнях і підрівнях в атомах другої головної підгрупи

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				
4. Берилій Be	II	2	1 2	K L	2 2	1 4	<div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div></div><div></div><div></div></div> <div>1s²2s²</div>						
12. Магній Mg	III	3	1 2 3	K L M	2 8 2	1 4 9	<div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div> <div>1s²2s²2p⁶3s²</div>						
20. Кальцій Ca	IV	4	1 2 3 4	K L M N	2 8 8 2	1 4 9 16	<div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div> <div>1s²2s²2p⁶3s²3p⁶4s²</div>						
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	<div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div> <div>1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s²4p⁶5s²</div>						

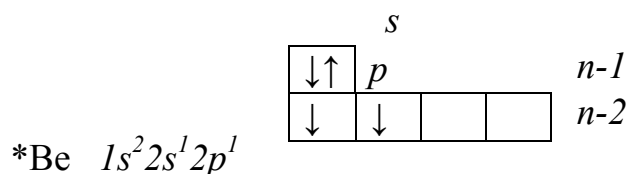
Елемент	Пе-ріод	Число рівнів	Число електронів на рівнях и підрівнях																			
			Рівень енергії		Число елек-тронів	Число комір-ок n ²	Підрівні															
			Головне квантове число n	Літерне позначення			S	P	D													
56. Барій Ba	VI	6	1	K	2	1																
			2	L	8	4																
			3	M	18	9																
			4	N	18	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 5s ² 5p ⁶ 6s ²															
88. Радій Ra	VII	7	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	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 6s ² 6p ⁶ 7s ²															

Лужні метали окиснюються і гідрогеном, 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 окиснювання їх в основному стані дорівнює 0, а у сполуках +1.

Всі елементи другої головної підгрупи, крім Берилію, мають яскраво виражені металічні властивості. Згідно зі спіновою теорією валентності, в стійкому (нормальному) стані вони є атомами з нульовою валентністю, позаяк їхні 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 2*s*-електронів може перейти в 2*p*-стан. У цьому випадку електронна структура атому матиме два неспарених електрони, і, отже, він може проявляти валентність, рівну двом.



Наявність на зовнішньому квантовому шарі двох електронів у атомів, що розглядаються, вказує на відсутність у них скільки-небудь помітної тенденції до прийняття електронів. Що стосується хімічної активності, ці елементи поступаються лише лужним металам. Їхній ступінь окиснення 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), точніше *sp*-елементи.

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	s^2p^1	s^2p^2	s^2p^3	s^2p^4	s^2p^5	s^2p^6
	або					
	ns^2np^1	ns^2np^2	ns^2np^3	ns^2np^4	ns^2np^5	ns^2np^6

Отже, у хімічних реакціях вони можуть проявляти різні ступені окиснення за рахунок електронів, розташованих на *p*- і *s*-підрівнях, але той, що максимально відповідає номеру групи.

Таблиця 5.6

Розподіл електронів на енергетичних рівнях і підрівнях в атомах головної підгрупи III групи

Елемент	Пе-ріод	Число рівнів	Число електронів на рівнях і підрівнях				
			Рівень енергії		Число електронів	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	<div> <div>↓↑</div> <div>↓↑ ↑ </div> <div>$1s^2 2s^2 2p^1$</div> </div>
13. Алюміній Al	III	3	1 2 3	K L M	2 8 3	1 4 9	<div> <div>↓↑</div> <div>↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑</div> <div>↓↑ ↑ </div> <div>$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$</div> </div>
31. Галій Ga	IV	4	1 2 3 4	K L M N	2 8 18 3	1 4 9 16	<div> <div>↓↑</div> <div>↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑</div> <div>↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑</div> <div>↓↑ ↑ </div> <div>$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$</div> </div>
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	<div> <div>↓↑</div> <div>↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑</div> <div>↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑</div> <div>↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑</div> <div>↓↑ ↑ </div> <div>$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^1$</div> </div>

Елемент	Пе-ріод	Число рівнів	Число електронів на рівнях і підрівнях																						
			Рівень енергії		Число елек-тронів	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 виявляють ступінь окиснення від +1 до +3. Для ряду елементів ступінь окиснення виявляється більше числа неспарених електронів в атомі. Це спостерігається в тому випадку, коли спарені електрони внаслідок збудження переходять в інший стан (наприклад, з *s*- в *p*-стан), в результаті чого число неспарених електронів збільшується на 2. Так, наприклад, ступінь окиснення атома Бору в стійкому стані дорівнює 1, у збудженому (за високої температури з Оксигеном, Хлором і т.д.) вона дорівнює 3 завдяки роз'єднанню спарених електронів.

	<i>s</i>		<i>p</i>	
$n=1$	↓↑			
$n=2$	↓↑	↓		
	Основний стан			
	$Z=5$. В $1s^2 2s^2 2p^1$			

	<i>s</i>		<i>p</i>	
$n=1$	↓↑			
$n=2$	↓	↓	↓	
	Збуджений стан			
	В $1s^2 2s^1 2p^2$			

Для всіх елементів цієї підгрупи (за винятком Талію) характерні ступені окиснення +3. Для талію найстійкішим ступенем окиснення є +1. Пояснюється це тим, що із зростанням радіуса елемента збільшується енергетична відмінність *s*- та *p*-електронів, внаслідок чого у Талію в першу чергу валентними є *p*-електрони, 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, позаяк всі вони мають однакову будову зовнішнього рівня $s^2 p^1$ (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 у підгрупу Галію. Однак і Бор у багатьох відношеннях істотно відрізняється від алюмінію, позаяк його хімічні властивості більше схожі на хімічні властивості Силіцію, а також Фосфору.

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

Металічні 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 неметалічні властивості. За винятком неметалу Бору, всі вони можуть знаходитися у водних розчинах у вигляді гідратованих позитивно тризарядних йонів.

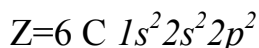
Як і в інших підгрупах, із збільшенням порядкового номера металічні властивості згори донизу посилюються.

Бор є кислототвірним 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 $2p$ -орбіталь, то збуджений атом Карбону стане чотиривалентним.

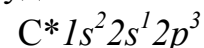
	s								
$n=1$	↑↓								
$n=2$	↑↓	↑	↑	↑					

Основний стан



	s								
$n=1$	↑↓								
$n=2$	↑	↑	↑	↑					

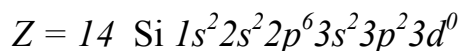
Збуджений стан



Атом Силіцію має такий розподіл електронів по енергетичних комірках:

	s																		
$n=1$	↑↓																		
$n=2$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓														
$n=3$	↑↓	↑	↑																

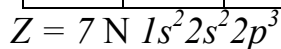
Основний стан



Аналогічний розподіл електронів по енергетичних комірках мають і інші атоми елементів четвертої основної підгрупи - Германій, Станум і Плюмбум.

В основному стані атом Нітрогену має три неспарених електрони:

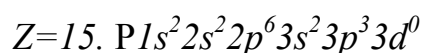
	s																		
$n=1$	↑↓																		
$n=2$	↑↓	↑	↑	↑															



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

	s																		
$n=1$	↓↑																		
$n=2$	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑															
$n=3$	↓↑	↓	↓	↓															

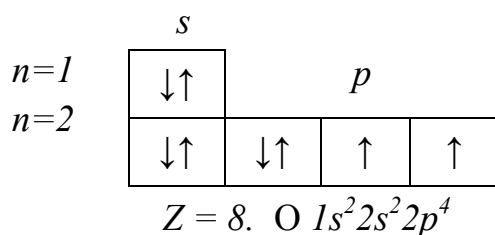
↑



Тому при збудженні атома Фосфору один з $3s$ -електронів може переходити на $3d$ -орбіталь. 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 підрівнях мають Арсен, Стибій і Бісмут.

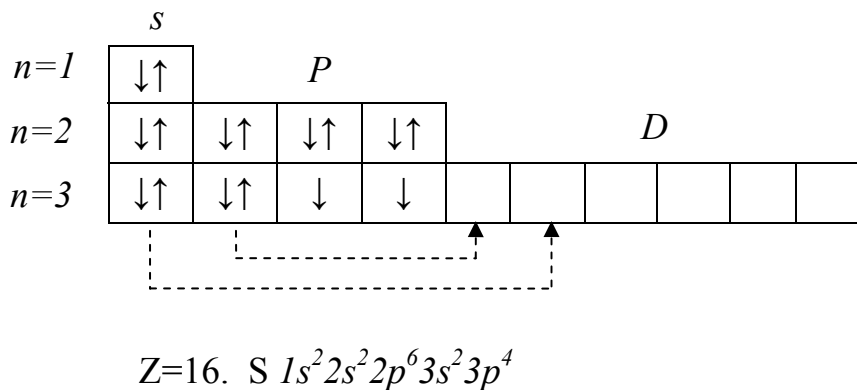
У VI основній підгрупі перший елемент Оксиген значно відрізняється за своїми властивостями від інших елементів. Елементи головної підгрупи шостої групи мають на зовнішньому квантовому шарі атома шість електронів, з них 2 на s -підрівні 4 на p -підрівні.

У Оксигену є два неспарених електрони і відсутні вільні квантові комірки, тому у хімічних реакціях він проявляє окиснювальне число, що дорівнює двом (-2 і +2):



У атомів Сульфуру, 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, можливе підключення d -орбіталей. Але останні енергетично менш вигідні, ніж s -і p -орбіти, внаслідок чого всі валентні електрони у цих елементів у незбудженому (основному) стані розміщуються на s - і p -орбіталах. І, отже, атоми Сульфуру, Селену, Телуру і Полонію в основному стані можуть утворити тільки два ковалентні зв'язки, тобто бути двовалентними. Але за відомої витрати енергії, що компенсується енергією, що вивільнюється при утворенні ковалентних зв'язків, атоми Сульфуру, Селену, Телуру і Полонію можуть перейти до збудженого стану з чотирма або шістьма розпареними електронами. Тому за хімічної взаємодії з іншими елементами вони виявляють валентність, рівну 2, 4 та 6.

Нижче зображено розподіл електронів по підрівнях у атома Сульфуру:



Подібний розподіл електронів на підрівнях 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 $E - S, Se, Te, Po$. Ці сполуки у водних розчинах виявляють слабкі кислотні властивості, при цьому кислотність і відновні властивості зростають у ряді $H_2S - H_2Te$, 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 окиснення +2, +4 і +6.

Оксиди типу EO_2 і EO_3 є ангідридами відповідних кислот: $H_2SO_3, H_2SeO_3, H_2SO_4, H_2SeO_4, H_6TeO_6$ тощо.

Поряд зі 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 Сульфору - третій, в атомі Селену - четвертим, в атомі Телуру - п'ятим, а в атомі Полонію - шостим.

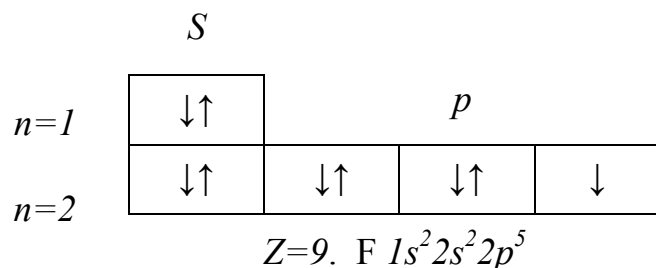
Вище згадана відмінність між елементами у підгрупі $O - S - Se - Te - Po$ призводить до закономірної зміни фізичних і хімічних властивостей цих елементів: зменшується згори донизу спорідненість (своєцтво) до електрона, тобто знижується окиснювальна активність нейтральних атомів, зростають відновні властивості, збільшуються температури топлення і кипіння. При переході від Оксигену до Полонію послаблюються неметалічні властивості і посилюються металічні.

У даній підгрупі теплота утворення зв'язку $H-E$ в $кДж/моль$ ($ккал/моль$) відповідно дорівнює:

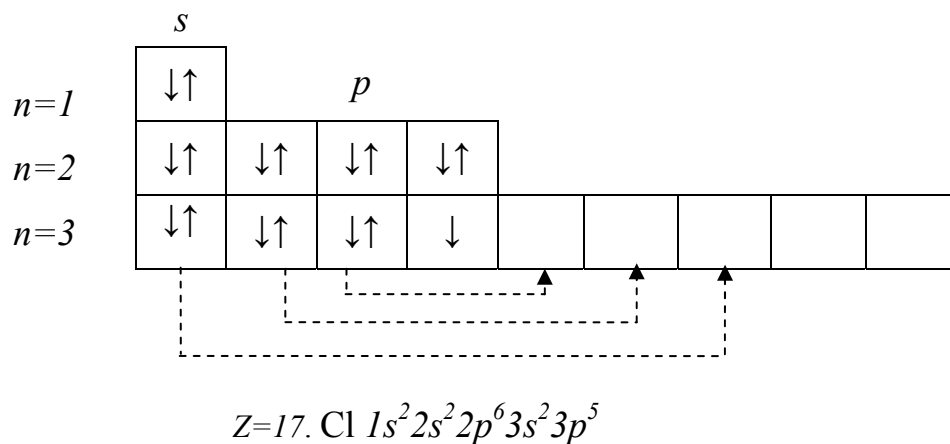
H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
286,79	20,93	-79,55	-146,54
(68,5)	(5)	(-19)	(-35)

Ці дані говорять про те, що теплота утворення зв'язку $H-E$ різко знижується, а отже, і міцність його сильно падає. Так, наприклад, телурогідроген вже за кімнатної температури, піддаючись реакції внутрішньомолекулярного окиснення-відновлення, розкладається на свої складові частини. Навпаки, теплота утворення оксигенових сполук (і їхня 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 металічнішим є елемент, тим менш стійкою є його гідрогенова сполука і стійкішою - оксигенова.

У атома Флуору сім електронів на зовнішній оболонці можуть розміщуватись у чотирьох комірках єдиним способом, за якого атом може приєднати ще тільки один електрон. У Флуору в хімічних реакціях не відбувається роз'єднання спарених електронів.



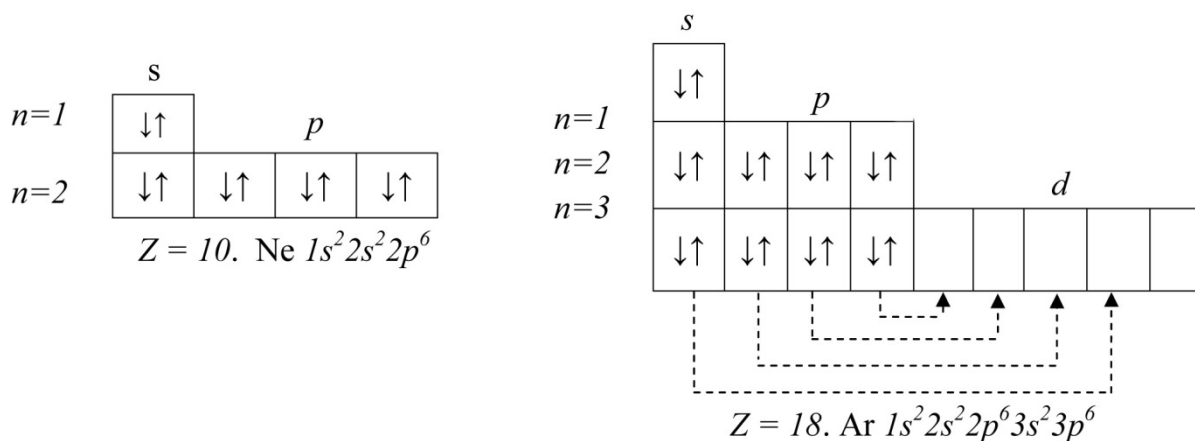
Електронна конфігурація атома Хлору відрізняється від Флуору:



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 на рівнях і підрівнях мають атоми Криптону, Ксенону і Радону.

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, Криптону, Ксенону і Радону за відповідного збудження з'являються неспарені електрони і може виявлятися валентність 2, 4, 6 і 8.

5.9 d -Елементи (точніше sd -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.

sd -Елементи виявляють різну валентність і ступені окиснення, позаяк у хімічних процесах у них беруть участь не тільки електрони зовнішнього шару, розташовані на підрівні ns^2 або, значно рідше, ns^1 , або частина електронів $(n-1)d$ -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 сьомої і восьмої підгрупи Mn, Fe, Co, Ni валентними є відповідно електрони, розташовані на підрівнях... $3d^5 4s^2$, ... $3d^6 4s^2$, ... $3d^7 4s^2$, ... $3d^8 4s^2$. Тому вони мають багато ступенів окиснення, наприклад манган +7, +6, +5, +4, +3, +2, +1.

Для деяких sd -елементів загальне число валентних електронів із зовнішнього і сусіднього з зовнішнім квантовим рівнем не дорівнює номеру групи. Так, наприклад, Купрум, Аргентум і Аурум знаходяться в I групі, але вони можуть проявляти ступінь окиснювання не тільки +1, але і +2 і +3 і навіть +5 (Au). З елементів VIII підгрупи тільки Рутеній і

Осмій проявляють вищу ступінь окиснення +8, у всіх же інших вона менша. Відновлювальна активність *sd*-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 на 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- і s- підрівнях	$d's^2$ або $(n-1)d'ns^2$	d^2s^2 $(n-1)d^2ns^2$	d^3s^2 d^4s' $(n-1)d^3ns^2$	d^5s' d^4s^2 $(n-1)d^5ns'$ $(n-1)d^4ns^2$	d^5s^2 $(n-1)d^5ns^2$	$d^6s^2 \ d^7s^2 \ d^8s^2$ $d^7s' \ d^8s' \ d^{10}$ $d^6s^2 \ d^7s^2 \ d^9s'$ $(n-1)d^0ns^2 \ (n-1)d^7ns^2$ $(n-1)d^8ns^2$ $(n-1)d^7ns' \ (n-1)s^8ns'$ $(n-1)d^{10}$ $(n-1)d^6ns^2 \ (n-1)d^7ns^2$ $(n-1)d^0ns'$	$(d^{10})s'$ $(n-1)d^{10}ns'$	$d^{10}s^2$ $(n-1)d^{10}ns^2$

Розподіл електронів на енергетичних рівнях і підрівнях у деяких sd-елементів

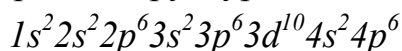
Елемент	Пе-ріод	Рівень енергії		Число елек-тронів	Число комір-ок n²	Число електронів на рівнях і підрівнях														
		Головне квантове число n	Літерне позначення			Підрівні														
						s	p			d			f							
21. Скандій Sc	IV	1	K	2	1															
		2	L	8	4	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓											
		3	M	8+1	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 елек-тронів	Число комір ок n ²	Число електронів на рівнях і підрівнях															
		Головне квантове число n	Літерне позначення			Підрівні															
						s	p			d					f						
25. Манган Mn	IV	1	K	2	1	<div><div><div>↓↑</div></div><div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↓↑</div></div><div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↑</div><div>↑</div><div>↑</div><div>↑</div><div>↑</div></div><div><div>↓↑</div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div>$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$</div></div>															
		2	L	8	4																
		3	M	8+5	9																
		4	N	2	16																
26. Ферум Fe	IV	1	K	2	1	<div><div><div>↓↑</div></div><div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↓↑</div></div><div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↑</div><div>↑</div><div>↑</div><div>↑</div></div><div><div>↓↑</div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div>$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$</div></div>															
		2	L	8	4																
		3	M	8+6	9																
		4	N	2	16																
27. Кобальт Co	IV	1	K	2	1	<div><div><div>↓↑</div></div><div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↓↑</div></div><div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↑</div><div>↑</div><div>↑</div></div><div><div>↓↑</div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div>$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$</div></div>															
		2	L	8	4																
		3	M	8+7	9																
		4	N	2	16																
28. Нікол (Нікель) Ni	IV	1	K	2	1	<div><div><div>↓↑</div></div><div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↓↑</div></div><div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↓↑</div><div>↑</div><div>↑</div></div><div><div>↓↑</div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div>$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$</div></div>															
		2	L	8	4																
		3	M	8+8	9																
		4	N	2	16																

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 також відноситься до sp -елементів. Напишемо його електронну формулу. Він знаходиться в IV періоді і, отже, має 4 електронних шари.

Атом має такий розподіл електронів у квантових шарах: 2) 8) 18) x) = 36, звідки $x = 8$. Його електронна структура:



Це елемент Криптон Кг.

Дано елемент з $Z = 42$ і вказано, що він належить до групи sd -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 металічним характером і нижчим ступенем окиснення +2; він може мати і вищий ступінь окиснення (до +6) за рахунок ще чотирьох електронів передостаннього рівня.

5.9 f -Елементи (точніше $sd f$ -елементи)(лантаноїди 57-71 і актиноїди 89-103).

У лантаноїдів заповнюється електронами $4f$ -підрівень, а у актиноїдів $5f$ -підрівень, тобто в їхніх атомах відбувається заповнення $(n - 2)$ f -підоболонки (третього зовні квантового рівня). На зовнішньому рівні вони 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 30 (15 лантаноїдів і 15 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 Се, Рг, Tb (і Dy) в деяких сполуках виявляють ступінь окиснення +4, позаяк крім двох електронів з зовнішнього s -підрівня, віддають з $4f$ -підрівня 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.

Таблиця 5.9

Лантаноїди

Лантаноїди				
57. La ...4f ⁰ 5d ¹ 6s ²				
58. Ce ...4f ¹ 5d ¹ ...6s ² ... 4f ² ... 6s ²	59. Pr ... 4f ³ ...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

89. Ac 5f ⁰ 6d ¹ 7s ²		
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 ⁶ ... 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 ⁹ ... 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 окиснювання дорівнює +3.

Актиноїди проявляють різні валентність і ступінь окиснення від +2 до +6. Проте зі збільшенням порядкового номера характерна ступінь окиснення спочатку підвищується від +4 до +7, а потім стає характерною +3, як і у лантаноїдів.

Перші електрони, що вступають на *f*-підрівень, можуть ще бути валентними (особливо у актиноїдів), потім за мірою його заповнення вони стають неактивними. При цьому конфігурація з сімома *f*-електронами *f⁷* (наполовину заповнена) має особливу міцність.

Розподіл електронів на енергетичних рівнях і підрівнях у деяких f-елементів

Елемент	Пе-ріод	Рівень енергії		Число елек-тронів	Число комір-ок n²	Число електронів на рівнях і підрівнях																	
		Головне квантове число n	Літерне зображення			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 зображення			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 їхнього збільшення стають недіяльними. Електронна структура з f^4 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. Як у лантаноїдів, так і у актиноїдів відновна активність у міру зростання заряду ядра (і зменшення радіусу атома) слабшає. У цьому ж напрямку знижується основний характер оксидів і гідроксидів. Причому у актиноїдів ці властивості виражені яскравіше.

У атомах актиноїдів заповнюється $5f$ -підрівень і, відповідно, перебуває від ядра далі, ніж в атомах лантаноїдів $4f$ -підрівень. Тому зв'язок електронів $5f$ -підрівня з ядром слабше і вони можуть проявляти роль валентних електронів. За своїми властивостями актиноїди, подібно до лантаноїдів, схожі один на одного, але їхня 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 родин. Крім того, лантаноїди і актиноїди слід розглядати як 15-членні родини подібних елементів, позаяк у них електронна структура трьох зовнішніх шарів майже ідентична.

5.10 Будова ядра

Вивчення будови ядра допоможе нам глибше розуміти і правильно записувати 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 $^{124}_{50}\text{Sn}$, $^{124}_{32}\text{Te}$, $^{124}_{54}\text{Xe}$ мають однакові масові числа, але різні заряди ядер і, отже, мають різні властивості.

Тому під сучасну пору періодичний закон Д. І. Менделєєва формулюється так: властивості елементів, форми і властивості їхніх сполук перебувають у періодичній залежності від величини заряду ядер їхніх атомів.

Індивідуальність атома зберігається до тих пір, поки зберігається цілісність 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

Спектри, отримувані при висиланні або вбиранні електромагнітного випромінювання вільними або слабпов'язаними атомами (наприклад, в газах або парі), є лінійчастими, тобто складаються з окремих спектральних ліній, що 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 -стала 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 виражають в с^{-1} , довжини хвиль - в нм і мкм , а також в \AA , хвильові числа – в см^{-1} , енергії фотонів – в eV . Типові атомні спектри спостерігаються у видній, УФ- та ближній ІЧ-ділянках спектра. Спектри висилання, або емісійні, отримують при порушенні атомів різними способами (фотонами, електронним ударом і т.д.), спектри вбирання, або абсорбційні, - при проходженні електромагнітного випромінювання, що володіє безперервним спектром, крізь атомарні гази або пару. Для спостереження атомних спектрів застосовують прилади з фотографічною або фотоелектричною реєстрацією.

Атомні спектри володіють яскраво вираженою індивідуальністю: кожному елементу відповідає свій спектор нейтрального атома (так званий дуговий спектор) і свої спектри, послідовно утворювані позитивними йонами (так звані іскрові спектри). Лінії в цих спектрах позначають римськими цифрами, наприклад лінії Fe(I), Fe(II), Fe(III) в спектрах Феруму 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 збудження атома можуть виникати окремі лінії спектра, деякі його ділянки, весь спектор нейтрального атома або його йона певної кратності. Положення ліній в таких спектрах підпорядковується певним закономірностям, які найпростіші 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 висилання) постає за можливих квантових переходів з послідовних вищих рівнів енергії на один і той же нижчезрештований (в спектрах вбирання – за обернених переходів). Проміжки між лініями однієї серії зменшуються у бік великих частот, тобто лінії сходяться до межі серії - максимальної для даної серії частоти, що відповідає іонізації атома. Для атома Н хвильові числа ліній всіх серій з великою точністю визначаються узагальненою формулою Бальмера:

$$1/\lambda = R(1/n_i^2) - 1/n_k^2) \quad (5.3),$$

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-стала Рідберга. Аналогічні серії спостерігаються і в спектрах гідрогеноподібних атомів, однак значення хвильових чисел для спектральних ліній йонів He^+ , Li^+ ... в Z^2 разів (Z - порядковий номер елемента) більше, ніж для відповідних ліній атома H.

Сpektри атомів лужних металів, що мають один електрон на зовнішній електронній оболонці, схожі зі спектром H, але зрушені в область менших частот; число спектральних ліній в них збільшується, а закономірності в розташуванні ліній ускладнюються. Приклад - спектр Na, атом якого має електронну конфігурацію $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ з легкозбуджуваним 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 – найяскравіша лінія, з якої починається так звана, головна серія Na. Лінії цієї серії в спектрі висилання 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 подати систематику оптичних квантових переходів і визначити схему рівнів енергії. Систематика спектрів атомів з двома і більше зовнішніми 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 їхні електростатичні взаємодії, так і спин-орбітальні, що призводить до розщеплення (розлучення) 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 вужчих, ніж мультиплети), зумовлена взаємодією електронів з магнітними і електричними моментами ядра.

В атомних спектрах виявляються не всі можливі квантові переходи, а лише дозволені правилами відбору. Так, у разі атома з одним зовнішнім 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 (розлучення) спектральних ліній. Збурюючі фактори, існуючі в випромінному середовищі, викликають розширення і зрушення спектральних ліній.

Методи, засновані на вимірі частот і інтенсивностей ліній в спектрі, застосовують для розв'язання різних завдань спектроскопії: проведення загальної систематики спектрів багатоелектронних атомів; визначення рівнів енергії таких атомів (це істотно, зокрема, у 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 випромінних атомів - для кількісного аналізу.

Дослідження атомних спектрів відіграли 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 пулюївського (рентгенівського) випромінювань, а інтерференція і дифракція - хвильову природу світла. Тому

для фотонів легко показати єдність хвилі і корпускули. 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.

1924 р. французький учений де Бройль висловив ідею, що хвильово-корпускулярний дуалізм властивий не тільки фотонам, але і всім мікрооб'єктам. Тому, за де Бройлем, їхній 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 речовинної форми існування матерії (кількість руху $m_0 v$) з характеристикою матеріального поля (довжина хвилі λ) через сталу Планка.

5.13 Природна радіоактивність

Природна радіація була завжди: до появи людини, і навіть нашої планети. Радіоактивним є все, що нас оточує: ґрунт, гірські породи, вода, повітря, рослини і тварини. Залежно від регіону планети рівень природної радіоактивності може коливатися від 5 до 20 мікрорентгенів на годину. За сформованою думкою, такий рівень радіації безпечний для людини і тварин, хоча ця точка зору неоднозначна, позаяк 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 сильніший, ніж на полюсах.

Спалахи на сонці - одне з джерел «природного» радіаційного фону.

Вчені відзначають, що саме з дією космічної радіації пов'язані часті випадки безпліддя у стюардес, які основний робочий час проводять на висоті більше десяти тисяч метрів. Втім, звичайним пасажиром, які не захоплюються частими перельотами, хвилюватися щодо космічного опромінення не варто.

Рівень радіації в салоні літака на висоті 10 000 метрів перевищує природний удесятеро.

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, пісок і т.п. Так у 1тн граніту міститься пересічно до 2г Урану і 10г Торію. Самі по собі вони становлять небезпеку лише поблизу родовищ, проте людська діяльність призводить до того, що радіоактивні частинки потрапляють в наші будинки у вигляді будматеріалів, в атмосферу після спалювання вугілля, до ґрунту у вигляді фосфорних добрив з домішкою U і Th, 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. Так темно-сірий пісок азовських пляжів (зокрема у Маріуполі) є радіоактивним через наявність у ньому значної домішки мінералу Монациту ($\text{Ln, U, Th}\text{PO}_4$). Уберегтися від таких «сюрпризів» можна, тільки використовуючи дозиметри. На думку фахівців, це єдиний спосіб виміряти рівень радіації за побутових умов і не застосовувати небезпечних з радіаційної точки зору матеріалів.

5.14 Штучна радіоактивність

На відміну від природних джерел радіації, штучна радіоактивність виникла і поширюється виключно через людську діяльність. До основних техногенних радіоактивних джерел відносять ядерну зброю, промислові відходи АЕС, медичне обладнання, предмети старовини, а також деревина, продукти харчування, особливо риба, ягоди, гриби тощо, вивезені з «заборонених» зон після аварії Чорнобильської АЕС, деякі коштовні камені.

Радіація може потрапляти до нашого організму як завгодно, часто джерелом її 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 припустима 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, Флуор-18, Купрум-64 і ін.;

5) група Д - тритій і його хімічні сполуки. Припустима 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 вбирання і перенесення енергії випромінювання через первинні радіаційно-хімічні процеси і закінчуючи патолого-фізіологічними і патолого-морфологічними змінами в організмі.

Особливості біологічної дії радіації:

- ✓ у тварин відсутні спеціальні аналізатори для сприйняття випромінювання, тобто вони не відчувають 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 (безпосередня) 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 вбирання енергії випромінювання самими досліджуваними молекулами (мішенями).

Під непрямою дією розуміють зміни молекул в розчині, викликані продуктами радіаційного розкладання (радіолізу) води, передовсім агресивним ОН-радикалом, або розчинених речовин, а не енергією випромінювання, увібраної самими досліджуваними молекулами.

Ці вільні радикали (ОН-гідроксил-радикали) містять неспарені електрони і тому відрізняються надзвичайно високою радіаційної здатністю. Час їх життя у воді не більше 10⁻⁵ с. За цей період вони або рекомбінуються один з одним, або реагують з розчиненим субстратом. У присутності кисню (O₂) утворюються і інші продукти радіолізу, які володіють окисними властивостями, гідрогенопероксидний радикал HO₂[·], пероксид гідрогену H₂O₂, атомарний Оксиген O₂ і озон O₃.

Пряма дія випромінювання – це безпосередня взаємодія іонізуючого випромінювання з молекулами, які перетворюються на вільні радикали.

Непрямою дією називають радіаційно-хімічні зміни структур, зумовлені дією продуктів радіолізу води або розчинених речовин.

5.16 Радіоактивні препарати

Радіоактивні препарати призначені для радіоізотопної діагностики захворювань і променевої терапії пухлин. Вони являють собою радіоактивні ізотопи або їхні сполуки з різними неорганічними або органічними речовинами. З декількох сотень природних або штучних радіоактивних ізотопів для діагностичних цілей застосовуються ті, які при введенні до організму 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. Найширше застосовуються різні сполуки ⁹⁹Tc (діагностика пухлин головного мозку, вивчення центральної і периферійної 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 ⁹⁹Tc, ¹⁹⁸Au, ¹³¹I, ¹¹¹In та ін. (дослідження легень, печінки, головного мозку та ін.), газоваті препарати - ¹³³Xe, ⁸⁵Kr, ¹⁵O і ін. (дослідження функції легень, центральної та периферійної гемодинаміки та ін.).

Основний принцип вибору радіофармацевтичних препаратів, призначених для променевої терапії злоякісних пухлин, - можливість

створення лікувальної дози іонізуючого випромінювання в осередку ураження за максимального убереження довколишніх тканин. Це досягається шляхом застосування за різних агрегатних станів (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 йодовбирних метастазів злоякісних пухлин щитовидної залози, колоїди та суспензії ^{90}Y , ^{198}Au , ^{32}P та ін. Для внутрішньотканинної і внутрішньопорожнинної променевої терапії пухлин застосовують гранули, стрижні, намиста, голки (містять ^{90}Y , ^{60}Co , ^{192}Ir та ін.) у лікуванні пухлин жіночих статевих органів, раку слизової оболонки рота і легень, пухлин головного мозку та ін.

Тема 6. Періодичний закон Д. І. Менделєєва

6.1 Перші спроби систематики хімічних елементів

Відкриття великої кількості елементів, їхнє 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., за всієї 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. Дьоберайнера, який звернув увагу на існування ряду потрібних 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. Дьоберайнер 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	Ba	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 Дьоберайнер 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, Стибій; Сульфур, Селен, Телур.

Відкрите ним часткове правило нічого не говорило про можливість наукового передбачення, а отже, й не змогло відповісти на ті питання, що висувала хімія середини XIX ст.

Ідея Дьоберайнера одержала розвиток у дослідженнях Д. Л. Кука і М. Петтенкофера. Останній 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 Дьоберайнера–Петтенкофера був підтриманий працями Ж. Б. Дюма, який поділив всі відомі елементи на шість груп, що включали схожі елементи: Гідроген; Флуор, Хлор, Бром; Оксиген, Сульфур, Селен; Нітроген, Фосфор, Арсен; Карбон, Силіцій; Бор. Дюма відзначав, 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. 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. 1857 р. Ф. В. Гінрікс, наприклад, розробив радіальноколову таблицю, в якій наводилось 11 радіусів. На кожному такому радіусі розташовувались подібні між собою елементи (галогени; Нітроген, Фосфор, Арсен, Стибій і Бісмут; Оксиген, Сульфур, Селен і Телур; лужні метали тощо). Ф. В. Гінрікс спробував також розподілити кілька рядів елементів з різних груп на дугах, що перетинали відповідні радіуси.

Цікаву класифікацію, що давала вказівку на споріднення елементів за їхнім походженням, створив французький геолог Б. де Шанкуртуа (1863 р.). Він розташував всі елементи в порядку зростання їхньої 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 Гідроген як аналог галогенів.

1864 р. англійський хімік Дж. Ньюлендс помітив, що при послідовному розташуванні елементів у ряд відповідно до зростання їхніх 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 потрапляли 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.

1864 р. німецький хімік Л. Мейєр 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 Мейєра часто була відсутня аналогія у вертикальних стовпчиках елементів. Вона віддзеркалювала в основному ті аналогії, на які вже вказував В. Одлінг (1857 р.), і значно поступались перед принципами, якими керувались Шанкуртуа і Ньюлендс.

1870 р. Л. Мейєр 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. Мейєр, 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, їхній 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 односторонність 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 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 їхньому органічному взаємозв'язку. Це дозволило побачити закономірний характер зміни властивостей як схожих, так і протилежних за своєю хімічною природою елементів у їхньому 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 їхніх властивостей, робити прогноз щодо місць знаходження їх у земній корі, оскільки подібні елементи майже завжди містяться в одних рудах (мінералах).
6. Періодичний закон має графічний вираз у вигляді періодичної системи елементів.

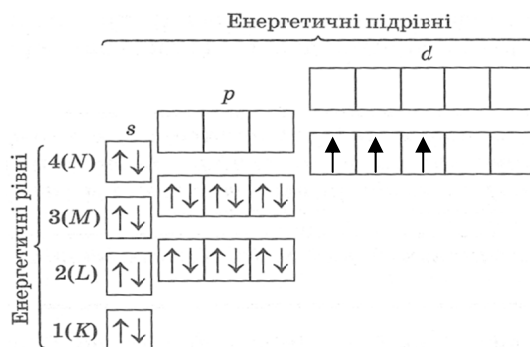
Наведені висновки не є дослівним повторенням формули Д. І. Менделєєва, але достовірно передають найважливіші сторони Періодичного закону, які висвітлено у різних працях Д. І. Менделєєва.

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 генетичного («кровного») 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 поводить 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.

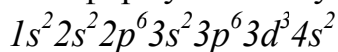
Що стосується періодичної зміни властивостей елементів, то про це вже знали попередники Д. І. Менделєєва і насамперед Ньюлендс. Але до Менделєєва не враховували різної періодичності і не допускали подібності між елементами, що стоять поруч. Д. І. Менделєєв це знав і часто підкреслював.

6.3 Електронна будова атомів і періодична система елементів Д. І. Менделєєва

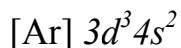
Якщо відомий заряд ядра і послідовність заселення електронами атомних орбіталей (АО), можна графічно зобразити електронну структуру будь-якого елемента. Наприклад, для Ванадію графічна електронна структура буде такою:



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 передуює 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.

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 тріад елементів. Головні і побічні підгрупи короткоперіодної форми системи елементів відповідають групам А і Б довгоперіодної форми. Спробуймо це з'ясувати. Атом Гідрогену 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 Не 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: $[\text{He}] 1s^2 2s^1$ та $1s^2 2s^2$. Подальше зростання заряду ядра зумовлює заповнення 2-го 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 (Магnezію) – (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 p -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 p -орбіталі, називаються s - і sp -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 черговому 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 (точніше sd -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 p -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 p -орбіталях 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 елементів (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 елементів 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 лантаноїдів (6-й період) або родину актиноїдів (7-й період).

Назва «лантаноїд» (або «актиноїд») 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 (лантаноїдів або актиноїдів) 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 – $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^{2-10}$. Далі здійснюється забудова р-орбіталей 6-го рівня у шести наступних р-елементів, і 6-й період завершується шляхетним газом Радон – $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$.

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 їхній тісний взаємозв'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 123, 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 погляду будови атома.

Також, на базі закону Менделєєва та Періодичної системи елементів стало можливим правильніше формулювання загальнохімічних понять. Так, з погляду цього закону хімічним елементом називається тип атомів, якому відповідає певний порядковий номер. Звідси стало зрозумілим, що ізотопи 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 ряді 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 відривання електрона від незбудженого 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 $E_1 < E_2 < E_3$, позаяк збільшення числа відірваних електронів призводить до зростання позитивного заряду йона, 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, Rb, Cs, Fr). 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 (кДж/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 різкому підвищенню енергії іонізації E_3 .

Крива залежності енергії відривання першого електрона від атомного номера елемента (рис. 6.1) має явно виражений періодичний характер. Найменшою енергією іонізації володіють s-елементи I групи, найбільшою – s- і sp-елементи VIII групи. Зростання енергії іонізації при переході від s-елементів I групи до sp-елементів VIII групи обумовлюється зростанням заряду ядра.

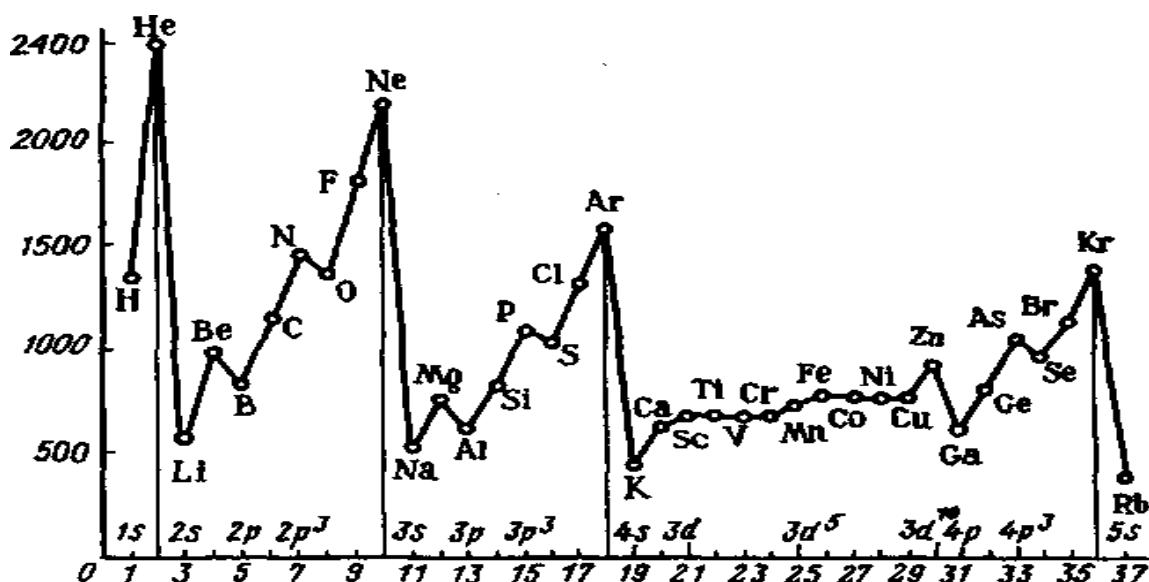


Рис 6.1. Залежність енергії іонізації атомів від атомного номера елемента

Як видно на рис. 6.1, при переході від s-елементів I групи до sr-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 (своєцтво) атома до електрона. Електронегативність атома

Спорідненістю (своєцтвом) атома до електрона E_e називається енергетичний ефект приєднання електрона до нейтрального атома елемента (E) з перетворенням його на негативний йон (E^-).

Спорідненість атома до електрона виражають в кДж/моль; припускається позасистемна одиниця еВ/моль. Спорідненість до електрона чисельно дорівнює, але протилежна за знаком енергії іонізації негативно зарядженого йона E^- . Зрозуміло, що спорідненість до електрона залежить від електронної конфігурації атома.

Так, найбільшою спорідненістю до електрона володіють sr-елементи VII групи (табл. 6.3). Спорідненість до електрона не виявляють 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 (своєцтво) атома до електрона

	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 (своєцтво) атомів та одноатомних аніонів до електрона (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			

Вивільненням енергії супроводжується приєднання одного електрона до атомів Оксигену, Сульфуру, Карбону та деяких інших. Отже, для цих елементів сили притягання 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-механічних розрахунків, 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 від атомів інших елементів у сполучі. Очевидно, що ця

здатність залежить від енергії іонізації атома і його спорідненості до електрона. Відповідно до одного з визначень (Маллікен) електронегативність атома χ може бути виражена як напівсума його енергії іонізації та спорідненості до електрона: $\chi = \frac{1}{2}(E_I + E_e)$. 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 спаданням. Найменшими значеннями електронегативності характеризуються s-елементи I групи, а найбільшими – sp-елементи VII групи.

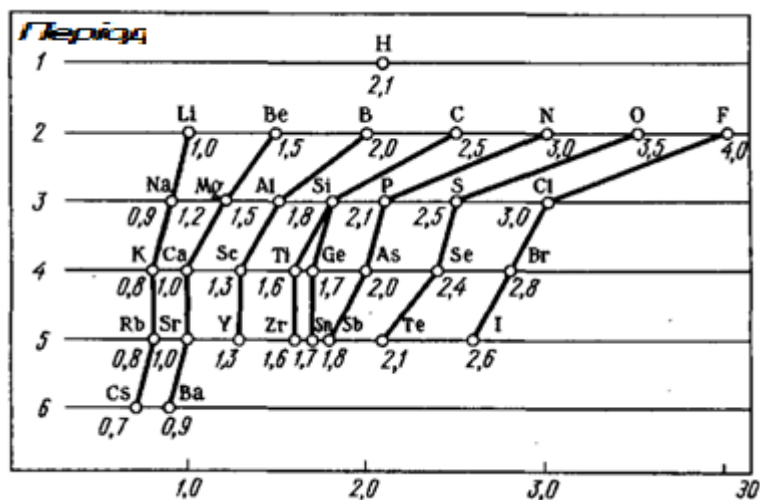


Рис 6.2. Шкала електронегативностей за Полінгом

Щиро кажучи, елементу неможливо приписати сталу 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 строго виражених певних меж. Тому визначити абсолютні розміри атома неможливо. За радіус вільного атома можна прийняти теоретично розраховане положення головного максимуму густини зовнішніх електронних хмар (рис. 6.3). Це так званий *орбітальний радіус*.

Як видно на рис. 6.3, в ряді 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.

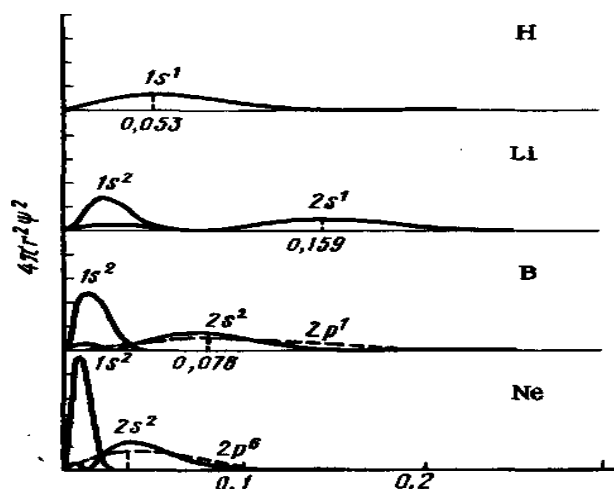


Рис. 6.3. Схема розподілу радіальної електронної густини в атомах та орбітальні радіуси атомів H, Li, Be і Ne.

В періодах атомні і йонні радіуси в міру збільшення заряду ядра в цілому зменшуються. Найбільше зменшення радіусів спостерігається в елементів малих періодів, позаяк у них відбувається заповнення зовнішнього електронного шару. У великих періодах у межах родин *sd*- та *sdf*-елементів спостерігається плавніше зменшення радіусів. Це зменшення називається відповідно *d*- та *f*-стисненням. У підгрупах елементів радіуси атомів та однотипних йонів загалом збільшуються.

На практиці ж доводиться 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, вивчаючи будову 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. Під сучасну пору 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 перекриванням 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.

Поняття валентності

Термін « валентність» походить від латинського «*valentia*» - «сила».

Визначень поняття «валентність» («вартісність») існує кілька. Так валентність елемента – це здатність його атомів приєднувати певне число атомів того ж таки чи іншого елемента.

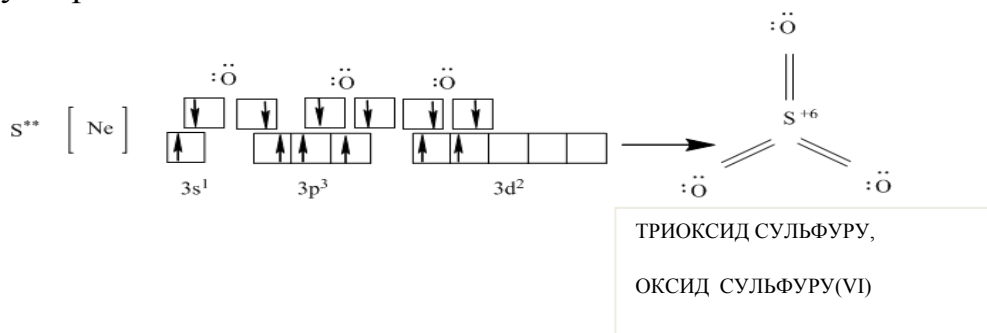
Часто за одиницю кількісної характеристики валентності елементів беруть валентність Гідрогену, що дорівнює 1. У такому разі валентність хімічного елемента визначають як число атомів Гідрогену, яке може приєднати 1 атом певного елемента або замінити їх у сполуках. Це - так звана стехіометрична валентність. Проте вона не дає чіткого розуміння валентності.

У відповідності до теорії будови речовин валентність визнається числом хімічних зв'язків, які утворює атом у молекулі або кристалі сполуки.

Згідно із сучасними уявленнями про природу хімічного зв'язку

валентність визначається загальним числом валентних орбіталей (а не електронів), які беруть участь в утворенні зв'язків. Отже, останні постають із участю одноелектронних, двоелектронних та вакантних (незайнятих) орбіталей.

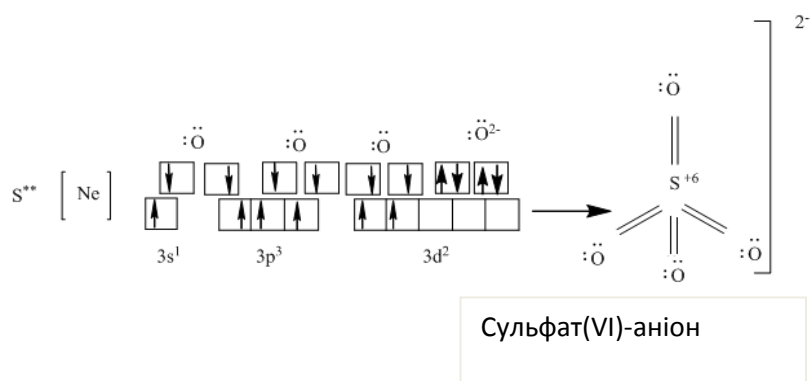
Через це дуже часто валентність елемента значно перевищує число валентних електронів, яке визначається номером групи, у якій знаходиться даний елемент. Так центральний атом утворює систему ковалентних зв'язків шляхом спарювання неспарених валентних електронів , а також за донорно – акцепторним механізмом, коли неподілені електронні пари атомів – донорів займають вакантні (незайняті) орбіталі цього ж таки центрального атома – комплексоутворювача :



У цій сполуці атом Сульфуру – шестиковалентний, тобто валентність Сульфуру тут дорівнює 6, що відповідає номеру групи (VI), у якій знаходиться цей елемент.

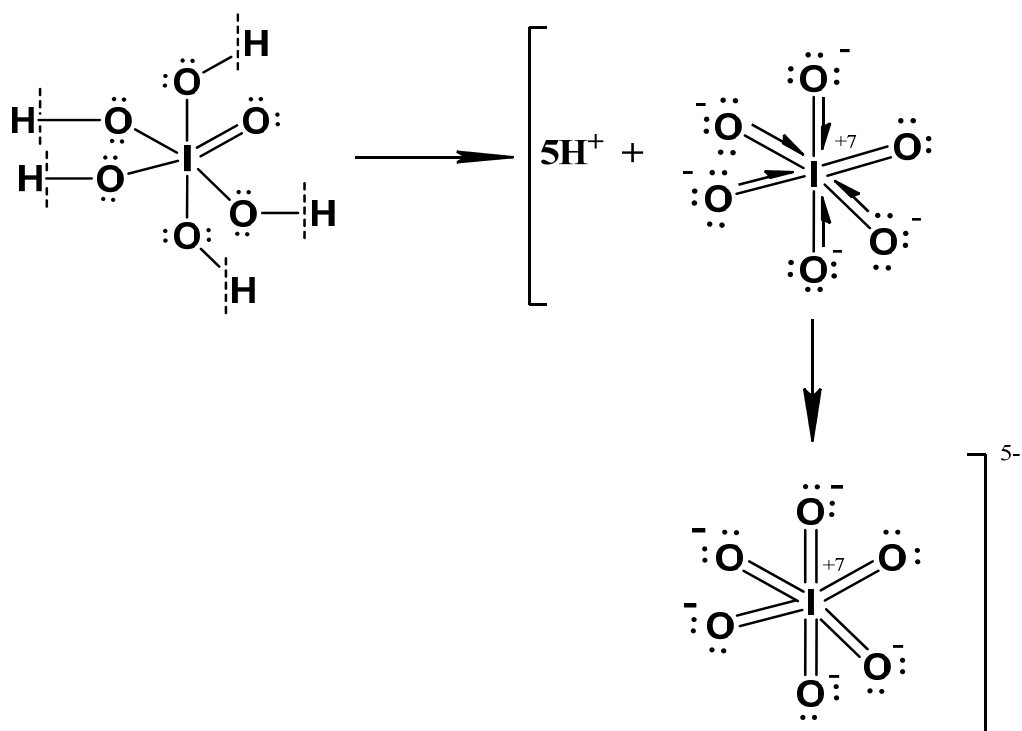


(де O^{2-} - оксид – аніон)



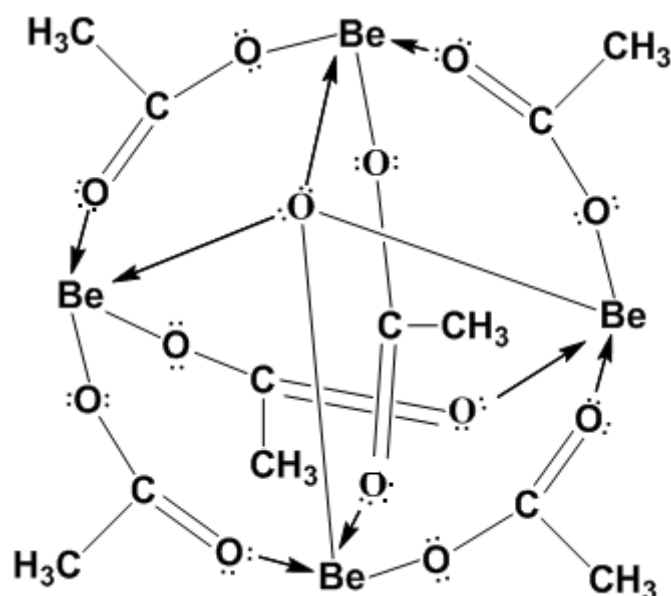
У цьому комплексному аніоні атом Сульфуру восьмиковалентний, а отже валентність Сульфуру тут дорівнює 8, хоч цей елемент тут перебуває у максимальному степені окиснення (+6), як і в SO_3 , адже Сульфур знаходиться у шостій групі періодичної системи.

У ортоперіодат-аніоні 7 ковалентних зв'язків виникають за рахунок спаровування семи неспарених електронів тричі збудженого атома Йоду, а 5 додаткових ковалентних зв'язків I-O виникають за донорно – акцепторним механізмом:

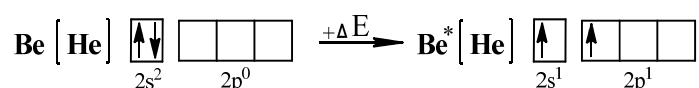


У такому реальному ортоперіодат-аніоні атом Йоду у ступені окиснення +7 стає вже дванадцятиковалентним, хоча цей галоген і знаходиться у VII групі періодичної системи і його стехіометрична валентність має становити 7.

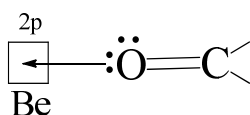
У кулястому клешнеподібному (клешнюватому) гексаацетатооксотетраберилії



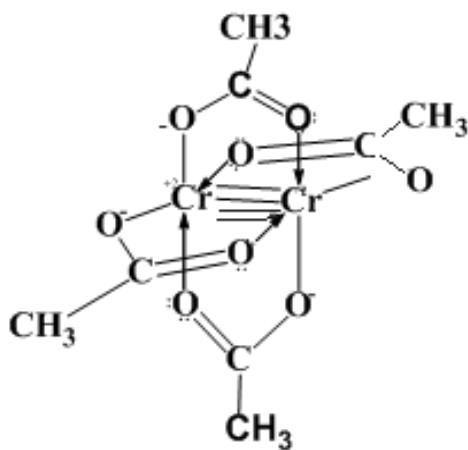
Кожний атом цього легкого металу є чотиривалентним, хоча його стехіометрична валентність становить 2, адже Берилій знаходиться у II групі періодичної системи.



Тут 2 зв'язки Be-O виникають при спаровуванні неспарених електронів двох атомів Оксигену, а ще 2 зв'язки Be — O утворюються за донорно-акцепторним механізмом за рахунок двох вакантних 2p-орбіталей і донорних електронних пар двох карбонільних груп ацетат-аніонів:

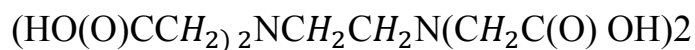


Дивовижною несподіванкою для хіміків стала будова ацетату хрому(II), хоча його синтезували ще у 1844р. Відомо, що йонні солі хрому(II) – $\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ інші – волошкового кольору. Таке ж забарвлення мала б і сіль складу $\text{Cr}^{2+} (\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^-)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Проте біс [ацетатохром(II)] має склад $[\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_4)]$. Це брунатно – червоні кристали і за своєю будовою сіль належить до двоядерних хелатів-кластерів, адже обидва атоми Хрому сполучені тут між собою чотирма ковалентними зв'язками:

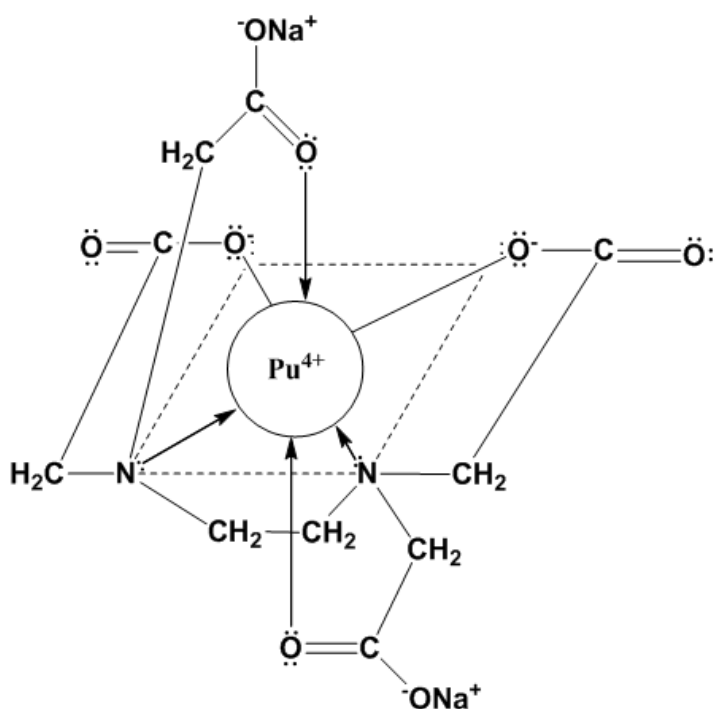
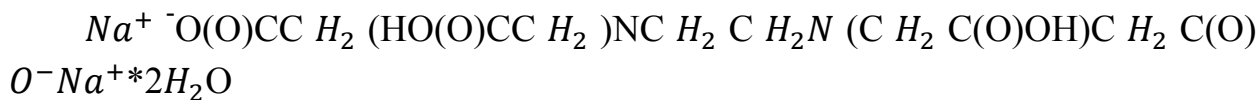


Як видно із формули, кожний атом Хрому у хелаті-кластері восьми ковалентний, має координаційне число 5, а формальний ступінь окиснення +2.

Дуже тривкі координаційні клешнюваті сполуки утворюють дво-, три-, чотиризарядні катіони металів із спрутоподібним лігандом – етилендіамінтетраацетатною кислотою (EDTA):

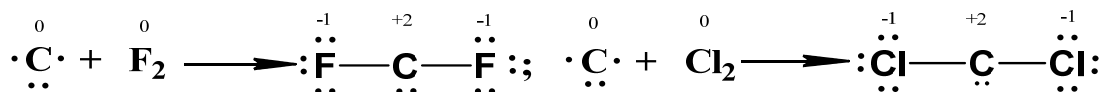


Та її кислотою двонатрійною сіллю у вигляді дигідрату («трилоном Б»):

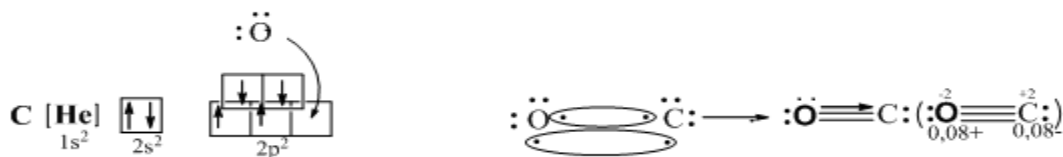


Як бачимо, катіон Pu^{4+} зі стехіометричною валентністю 4 у цій сполуці є вже шестиковалентним, бо утворює 4 зв'язки із чотирма оксигеновими атомами та ще 2 зв'язки із двома електронодонорними нітрогеновими атомами.

У незбудженому атомі Карбону є лише 2 неспарених електрони, проте його двоковалентних сполук відомо лише дві, а саме CF_2 і CCl_2 – галогеніди карбону (II), які вдалося добути:

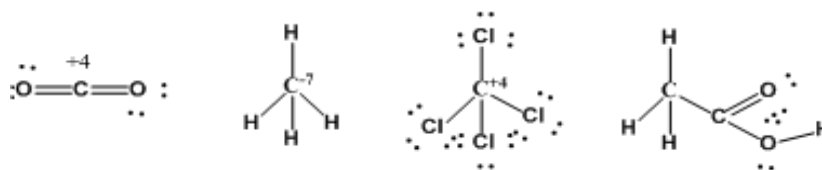


Причому дифлуорид (дифторид) карбону тривкіший за його дихлорид.



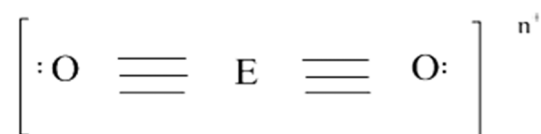
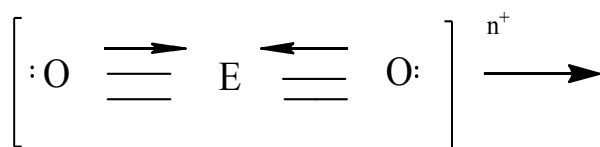
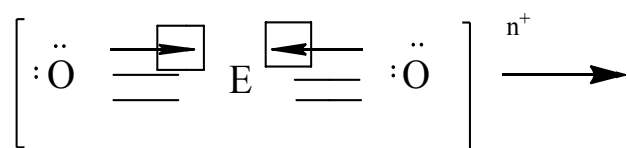
Як видно зі схеми, у молекулі монооксиду карбону (чадного газу) атоми Карбону і Оксигену є триковалентними, де 2 ковалентні зв'язки утворюються завдяки спаровування неспарених електронів Карбону і Оксигену, а третій – внаслідок донорно - акцепторного механізму.

Цікаво, що двоковалентний і тривалентний Карбони є валентноненасиченими, а отже відповідні сполуки – реакційнозжвавів відновники. І лише сполуки чотириковалентного Карбону є валентнонасиченими, як-ото

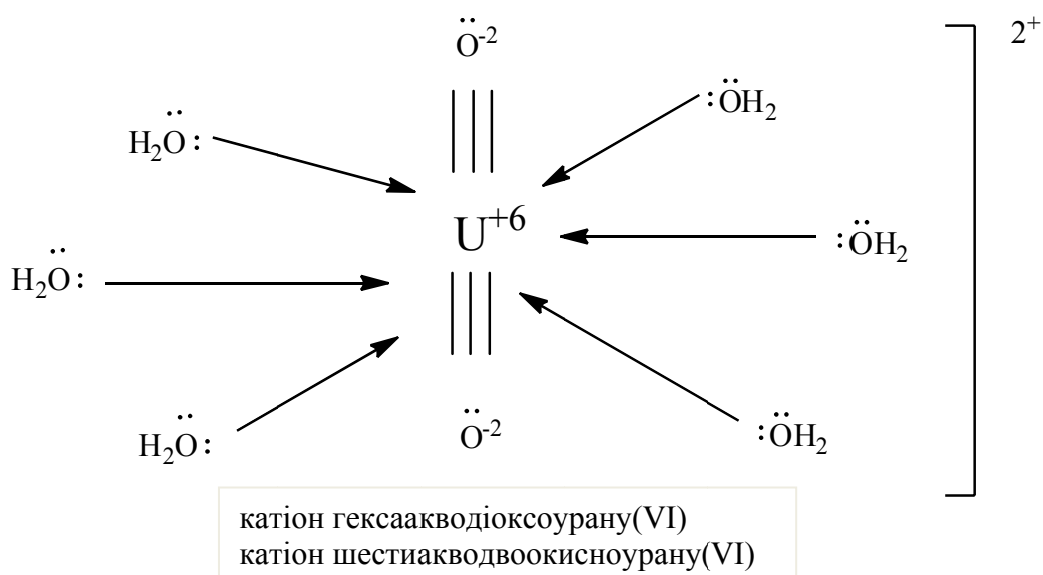


Дуже цікавими сполуками тривалентного Оксигену є актинільні катіони – протактиніл (PaO_2^+), ураніл (NO_2^{2+}), нептуніл (NpO_2^{2+}), плутоніл (PuO_2^{2+}), америціл (AmO_2^+) та ін.

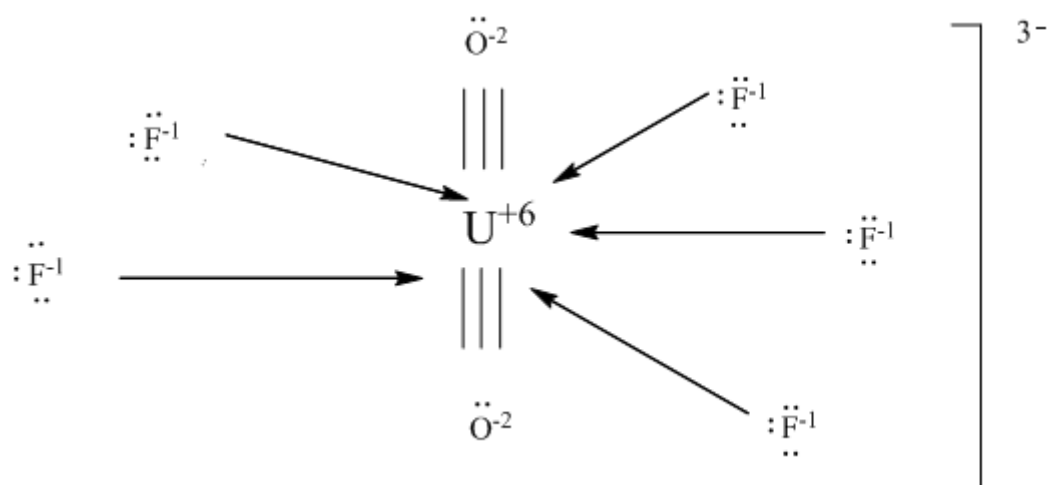
Особлива тривкість їхня полягає в тому, що між атомами Актиноїду і Оксигену утворюється потрійний ковалентний зв'язок завдяки двом неспареним електронам атома Актиноїду і двом неспареним електронам оксигенового атома, а третій зв'язок постає за рахунок неподіленої електронної пари атома Оксигену і вільної (вакантної) орбіталі Актиноїду:



Актинильні групи можуть входити до складу як катіонних, так і аніонних комплексів:



Як бачимо, у цьому комплексному катіоні атом Урану, перебуваючи у максимальному ступені окиснення +6, є дванадцятиковалентним і двоелектровалентним і має координаційне число 8, адже оточений вісьмома найближчими атомами-сусідами Оксигену, що сполучені системою хімічних зв'язків з Ураном.



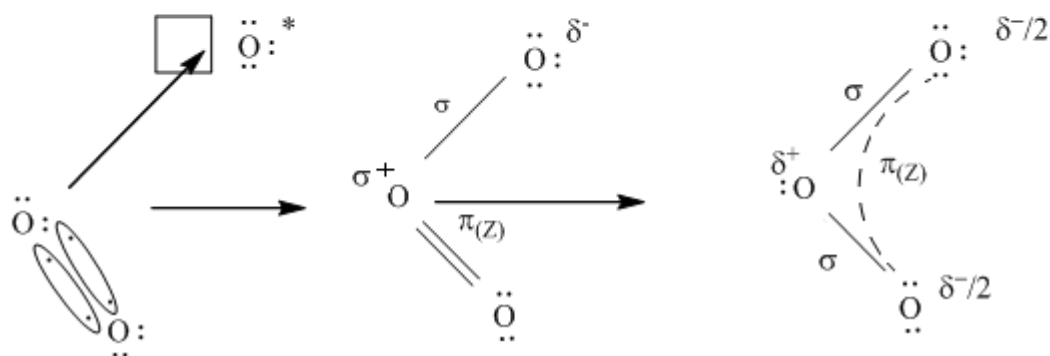
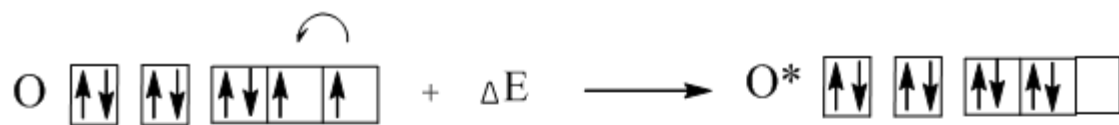
У цьому комплексному пентафлуородіоксоуранат(VI)- або п'ятифтородвоокисноуранат (VI) – аніоні атом Урану є дев'ятиковалентним і триелектровалентним, а координаційне число його становить 7.

Молекула або кристал із атомною ґраткою (зокрема бору, алмазу, силіцію, карбіду силіцію SiC, боразону і гексаніту Р (BN), *корунду* Al_2O_3 тощо – це сукупність атомів, сполучених між собою завдяки перекриванню атомних орбіталей. Цей простий і наочний спосіб пояснення будови хімічних сполук – простих і складних речовин отримав назву методу валентних зв'язків (ВЗ). При цьому припускають, що електрони які не задіяні в утворенні зв'язків, займають ті ж орбіталі, що і в ізольованих атомах хімічних елементів. Цим методом можна успішно пояснити властивості молекул та комплексів, утворених локалізованими двоелектронними зв'язками, коли спільні електронні пари, що виникають, локалізуються (зосереджуються) між ядрами двох атомів. Атоми можуть бути зв'язані однією спільною електронною парою (одинарний зв'язок A-B), двома (A=B), трьома (A≡B), чотирма (A≡B) електронними парами (подвійний, потрійний, четверний, тобто кратний зв'язок). Метод ВЗ пояснює такі властивості ковалентних зв'язків, як здатність до насичення і просторову спрямованість.

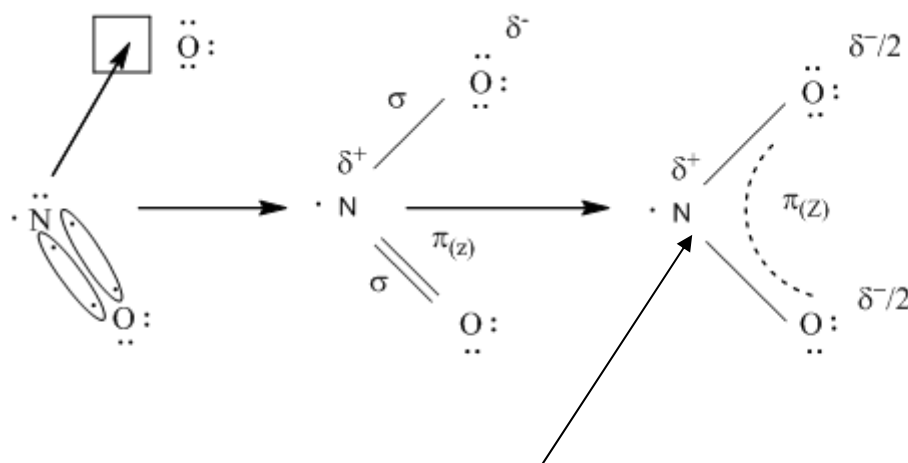
Проте, з погляду цього методу дуже важко, а часто й неможливо пояснити будову і властивості молекул і кристалів багатьох хімічних сполук, зокрема металів, металідів, парамагнітного O_2 , йонів CO_3^{2-} , NO_3^- , O_2^+ , O_2^- , O_2^{2-} , а також CO, O_3 , NO, NO_2 , N_2O_5 , HNO_3 , бензену (фену) C_6H_6 , боранів тощо. Це вдається зробити лише завдяки методу молекулярних орбіталей (МО). Докладно цей метод розглядатиметься у наступному розділі «Хімічний зв'язок»

Та все ж таки пояснимо дещо спрощено утворення системи хімічних зв'язків у молекулах таких важливих сполук, як O_3 , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5 , HNO_3 подібно до молекули CO, що розглядалося раніше. Тут стане в нагоді давно

розроблене уявлення про так званий семіполярний ковалентний зв'язок, який виникає за донорно - акцепторним механізмом між атомами Карбону, Нітрогену, Оксигену тощо:

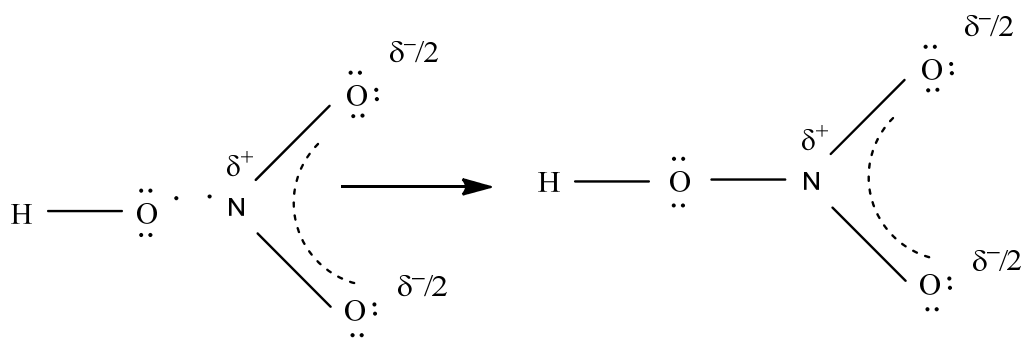


Триоксиген, діоксид оксигену, оксид оксигену(IV), озон



Делокалізована (розсереджена) трицентрова $P_{(z)}$ - електронна пара

діоксид нітрогену, оксид нітрогену(IV)



Нітратна кислота, нітратна (V) кислота, триоксонітрат гідрогену

Підсумовуючи усе вище сказане, зазначимо, що певну величину валентності можна визначити лише у молекулах, кристалах і комплексах із системою двоцентрових ковалентних зв'язків. У випадках молекул, кристалів і комплексів із дуже складною системою багатцентрових (мультицентрових) делокалізованих хімічних зв'язків визначити величину валентності надзвичайно важко, а часто й неможливо. Це стосується передовсім металів, металідів (сполук металів між собою), борогідрогенів (боранів) «бутербродних» («сендвічевих») сполук, багатьох сполук змінного складу – гідридів, берилідів, карбідів, нітридів, оксидів, силіцидів, фосфідів, халькогенідів тощо типу PdH_x , PtH_y , $\text{TiC}_{0,6-1}$, $\text{UC}_{0,74-1}$, $\text{TiO}_{0,7-1,3}$, $\text{FeS}_{1,09-1,3}$, $\text{TaSe}_{1,75-2,51}$, Na(Hg)q та ін.

Розглядаючи різні типи хімічного зв'язку, доходимо висновку, що поняття «валентність» далеко не таке просте й однозначне, як впливає із атомно-молекулярної теорії. Позаяк дуже часто стираються відмінності між різними типами хімічного зв'язку, слід розрізняти ковалентність, електровалентність, координаційне число, справжній (ефективний) електричний заряд на атомі в молекулі, кристалі чи комплексі та ступінь окиснення елемента у сполучі.

Усе це докладно викладається в наступних розділах.

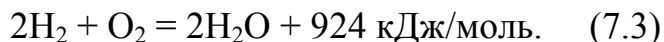
7.2 Енергія хімічного зв'язку

Мірою міцності хімічного зв'язку служить енергія зв'язку. Її величина визначається роботою, необхідною для руйнування зв'язку, або виграшем в енергії за утворення речовини з окремих атомів. Наприклад, енергія зв'язку Н-Н у молекулі водню дорівнює 435 кДж/моль. Це значить, що за утворення 1 моль газуватого водню з ізольованих атомів за рівнянням:



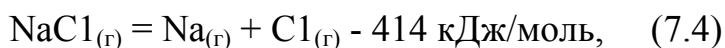
виділяється 435 кДж. Така ж кількість енергії має бути витраченою на розпад 1 моль H_2 до атомарного стану (енергія атомізації молекули). За утворення багатоатомних молекул, що містять однакові зв'язки (наприклад, молекул

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:



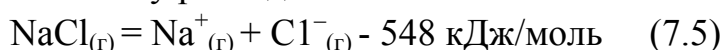
Звідси середні енергії зв'язків C-H і O-H рівні відповідно $1647 : 4 = 412$ кДж/моль і $924 : 2 = 462$ кДж/моль. Для визначення енергії поодинокого зв'язку необхідно середні енергії розділити на число Авогадро. Усі зв'язки в кожній з розглянутих молекул рівноцінні.

Уявлення про енергію зв'язку є універсальним і рівною мірою застосовне як до молекул, так і до кристалічного стану. Однак, величина енергії зв'язку при переході від молекул до кристалу змінюється, оскільки при цьому змінюються координаційне число і енергетичний стан атомів. За утворення кристала з газуватих молекул спостерігається виграш в енергії, обумовлений упорядкованим розташуванням атомів у кристалічній ґратці. Щоб оцінити цей виграш, потрібно порівняти між собою енергії розривання зв'язку в кристалі і газуватій молекулі. Розривання зв'язку у молекулі може бути здійснене *гомолітично* (з утворенням нейтральних атомів) і *гетеролітично* (з утворенням йонів). Для молекули NaCl в першому випадку, згідно з рівнянням:

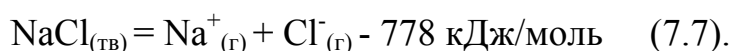
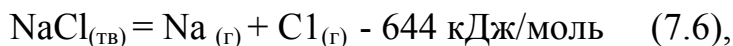


необхідно витратити 414 кДж /моль.

При гетеролітичному розпаді:



ця енергія зростає на 134 кДж/моль. Зв'язки в кристалі можна також розірвати за гомолітичним і гетеролітичним механізмами:



Рівняння (7.6) відображає процес сублімації кристалічного NaCl з утворенням моноатомної пари компонентів. Відповідна енергія (644 кДж/моль) називається *енергією атомізації кристалічної сполуки*. Для утворення вільних газуватих йонів відповідно до рівняння (7.7) енергія, необхідна для здійснення цього гіпотетичного процесу, дорівнює за величиною і протилежна за знаком так званій *енергії кристалічної ґратки*.

Енергія зв'язку в кристалічному NaCl , що являє собою енергію

розривання, взяту з протилежним знаком, на 230 кДж/моль більшу, ніж для газуватої молекули ($644 - 414 = 778 - 548$). Енергія розривання зв'язку за гомолітичним і гетеролітичним типами 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 електрона для Хлору (361,5 кДж/моль) і визначає енергію, необхідну для утворення газуватих йонів Cl^- з ізольованих атомів.

Таким чином, необхідно підкреслити, що характер хімічної взаємодії докорінно змінюється при переході від газуватих молекул до кристалічного твердого тіла, що перш за все відображається на енергії зв'язку за різних агрегатних станів. Енергії зв'язку в рядах однотипних сполук як для газуватих молекул, так і для кристалів змінюються закономірно. Відзначимо три основні закономірності: по-перше, енергія зв'язку зменшується за збільшення атомного номера елементів; по-друге, енергія зв'язку в кристалі завжди вища, ніж у відповідній молекулі; по-третє, енергія дисоціації за гомолітичним механізмом для молекул і для кристалів нижча, ніж по гетеролітичним. Отже, від нагрівання ці сполуки розпадаються на атоми, а не на йони. Відзначені 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 притягання врівноважені силами відштовхування і енергія системи мінімальна. Довжини зв'язків визначають експериментально за рентгеноструктурними і спектральними даними.

Довжина зв'язку збільшується зі зростанням атомного номера елемента, що добре корелює із зменшенням енергії зв'язку як у низці молекул, так і кристалів. Однак при переході від газуватих 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 газуватого енергією зв'язків і механізмом їхнього утворення.

Атоми в молекулах і кристалах коливаються біля положення рівноваги, причому частота коливань характерна для кожного зв'язку і не залежить від температури, тоді як амплітуда (розмах) 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.

У 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 зв'язаних атомів.

Якщо використовувати тільки масові числа, то розрахункова формула для визначення силової константи (Н/нм) набирає вигляду:

$$k = 5,8 \cdot 10^{-14} / \mu \omega^2 \quad (7.10)$$

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 $E = h\nu = h c \omega$, що встановлює прямий зв'язок між хвильовим числом і відповідною енергією. Отже, силова константа характеризує енергію, необхідну для збудження власних (резонансних) коливань даного зв'язку. Чим більша величина k , тим більшу енергію необхідно витратити для збудження коливань, тим жорсткішим є зв'язок. Якщо енергія зв'язку визначає його 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
Н-F	564,3	3935	8,65
Н-Cl	430,5	2886	4,74
Н-Br	364	2553	3,78
Н-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 потрійних. Силкові константи кратних зв'язків наведені нижче

Таблиця 7.2

Силкові константи кратних зв'язків

Зв'язок	C-C	C=C	C≡C	C-O	C=O	C≡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, триатомні молекули типу AB_2 бувають як лінійними (CO_2 , $HgCl_2$), так і кутовими (H_2O , SO_2 , H_2S). Просторова будова молекул може бути виявлена різними методами. До них належать, зокрема, дослідження обертальних спектрів молекул в далекій інфрачервоній ділянці, визначення електричних моментів диполів і деякі інші.

Електричний момент диполя є мірою полярності молекули. Між взаємодіючими атомами, які розрізняються за електронегативністю, виникають полярні зв'язки. Внаслідок зрушення електронної щільності в бік електронегативнішого партнера відбувається поділ "центрів ваги" позитивного і негативного зарядів і виникає *диполь*, який являє 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 сполучених атомів. Довжина диполя для окремого зв'язку завжди менша довжини зв'язку і змінюється від нуля для гомоядерних молекул (типу A_2) до 0,17 нм для однієї з найполярніших молекул LiF (довжина зв'язку Li-F дорівнює 0,21 нм).

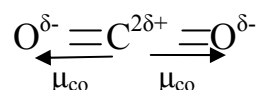
Диполь виражають через *електричний момент диполя* μ , який являє собою добуток заряду δ на довжину диполя l :

$$\mu = l\delta \quad (7.11)$$

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 їхні електричні моменти (вектори) складаються за правилом паралелограма. Залежно від форми молекули, яка визначається

спрямованістю зв'язків, результативний електричний момент диполя відрізняється від електричних моментів диполя окремих зв'язків і для високосиметричних молекул може дорівнювати нулеві, незважаючи на значну полярність окремих зв'язків. Наприклад, лінійна молекула CO_2 неполярна ($\mu = 0$), хоча кожний зв'язок $\text{C}=\text{O}$ має значний електричний момент диполя ($\mu = 8,9 \cdot 10^{-29}$ Кл·м). Це пояснюється тим, що рівні за величиною електричні моменти диполя зв'язків спрямовані назустріч одне одному:



Також це стосується до неполярних плоскої трикутної молекули BF_3 і октаедричної молекули 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 $\text{O}-\text{H}$ 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 $\text{O}-\text{H}$ повинні бути спрямовані під кутом 105° один до одного. Будову молекули амоніаку можна гіпотетично уявити подвійним чином: у вигляді плоского трикутника або тригональної піраміди. У першому випадку вислідковий електричний момент диполя молекули NH_3 має дорівнювати нулеві. Проте експериментально знайдена величина ($4,8 \cdot 10^{-29}$ Кл·м) свідчить про пірамідальну структуру.

Таким чином, існування електричних моментів диполів в молекулах та їхня величина визначаються просторовою спрямованістю хімічного зв'язку. В кристалах спрямованість хімічного зв'язку також існує, що особливо яскраво виявляється, 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 за хімічної взаємодії різнорідні атоми прагнуть набути конфігурацію зовнішньої оболонки благородних газів. Це досягається віддаванням 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 притягання утворюваних різнойменних йонів. У цьому полягає сутність теорії йонного зв'язку.

Згідно теорії йонного зв'язку, в ґратці йонного кристала (наприклад, NaCl) відбувається не тільки притягання різнойменних йонів, а й відштовхування однойменних йонів, а також електронних оболонок йонів. За цих умов стійкість подібних кристалів пояснюється тим, що відстані між різнойменними йонами менші, ніж між однойменними. Тому кулонівські сили притягання домінують над силами відштовхування, що й забезпечує йонний зв'язок.

Однак ідеально йонних сполук взагалі не існує, а отже, істинного йонного зв'язку теж. Навіть за хімічної взаємодії найелектропозитивніших і найелектронегативніших 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 щодо ефективних зарядів атомів, що входять до складу сполук.

Ефективний заряд атома, що входить до складу сполуки, визначається як алгебрична 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, окрім хіба що $K^{1+}I^{1-}$. Всі інші сполуки, в тому числі галогеніди, оксиди, сульфідні кальцію і магнію, є тільки частково йонними. Крім того, ефективні заряди на типових електронегативних атомах (Оксиген, Сульфур) майже не перевершують 1, тоді як заряди металічних елементів (Кальцій, Алюміній) можуть бути помітно більшим за одиницю. Це пояснюється тим, що енергія приєднання двох електронів до Оксигену та Сульфору (спорідненість до електрона другого порядку) негативна. Розрахунки показують, що спорідненість до електрона другого порядку для Оксигену -732 , а для Сульфору становить -334 кДж/моль. Отже ж, йони типу O^{2-} , S^{2-} не існують і всі оксиди, сульфідні незалежно від активності металів не відносяться до йонних сполук. Якщо двозарядні йони в дійсності не існують, тим більше нереальні багатозарядні одноатомні негативні йони, такі як B^{3-} , N^{3-} , P^{3-} , C^{4-} , Si^{4-} , Ge^{4-} тощо.

Самочинне передавання електрона від металічного атома до атома неметалу насправді навряд чи здійснюється. Справа в тому, що потенціал іонізації першого порядку навіть для найактивніших лужних металів більший, ніж спорідненість до електрона типових електронегативних елементів. Із цього погляду виявляється енергетично не вигідним утворення

йонної молекули NaCl з елементів, позаяк 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 А може бути малою, проте відмінною від нуля.

Таким чином, всупереч досить поширеній думці чисто йонних сполук з ідеальним йонним зв'язком насправді не існує. Між тим прийнято вважати, що хімічний зв'язок у переважної більшості неорганічних сполук має йонний характер. Пояснюється це двома історично сформованими причинами. По-перше, майже всі хімічні реакції досліджувалися у водному середовищі і є, по суті, йонними реакціями. Водночас поведінка речовини у водних розчинах докорінно відрізняється від його властивостей у відсутності води. Так, соляна кислота належить до числа найсильніших електролітів: розчинений у воді Гідроген хлорид повністю дисоціює на йони Гідрогену і Хлору. Ґрунтуючись на цьому факті, можна було б припустити йонний зв'язок в молекулі HCl. Однак безводний гідрогену хлорид являє собою майже неіонну сполуку, в якому ефективні заряди Гідрогену і Хлору відповідно рівні + 0,17 і – 0,17. По-друге, в світлі вчення про йонний зв'язок в неорганічній хімії запанували уявлення про позитивні та негативні валентності (електровалентності). Навіть якщо неможливі віддавання 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 окиснювально-відновних реакцій, яка постулює перехід електронів від відновників до окиснювачів. При цьому ступінь окиснення повністю ототожнювався з електровалентністю і для зручності підрахунку числа відданих і приєднаних електронів справжні 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 йонності (частка йонності). При цьому чим вищий ступінь йонності зв'язку, тим більші величини ефективних зарядів атомів, що входять до складу сполук. Термін "ефективні заряди" невдалий, тому що в дійсності дослідні і розрахункові їхні значення являють собою фактичні заряди атомів в сполуках. Ідеальний же 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 за хімічної взаємодії атоми прагнуть придбати конфігурацію зовнішньої електронної оболонки наступного благородного газу. Тільки, за Льюїсом, це досягається не віддаванням і приєднанням електронів, а утворенням спільної 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: $\text{H}:\text{H}$.

Головне у вченні про ковалентний зв'язок - усупільнення валентних електронів. В молекулі водню усупільнено обидва електрона - по одному від кожного атома Гідрогену, які і є валентними. При цьому одна усупільнена електронна пара відповідає одній "одиниці валентності" у законі 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), за Льюїсом, можна подати так:

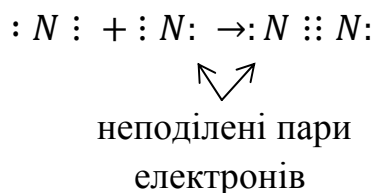


Рис.7.1. Утворення молекули Нітрогену

Кожен атом Нітрогену має по три неспарені електрони, що й утворюють три парно-електронні зв'язки. При цьому у кожного атома залишається по одній *неподіленій парі* електронів, тобто два електрони 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 нулеві. Ковалентний зв'язок виникає і за хімічної взаємодії атомів різних хімічних елементів. Тоді узагальнена електронна пара (або електронні пари) дещо

зрушується в бік електронегативнішого партнера. Незважаючи на таке зрушення, електронна пара продовжує бути спільною власністю обох з'єднаних атомів. Такий ковалентний зв'язок називається полярним і показаний на прикладі утворення молекули HF:

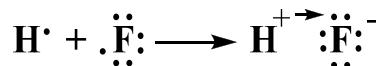


Рис.7.2. Утворення молекули гідрогену

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, за Косселем, може бути розглянутий як граничний випадок полярного ковалентного зв'язку. Справді, загальна електронна пара Льюїса в межі може бути зрушена (теоретично) повністю в бік одного зі сполучених атомів. Це рівнозначно тому, що один з партнерів безоплатно віддає належний 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 амоніаком 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 полярніші ковалентні зв'язки в порівнянні з органічними сполуками. Отже, за фундаментальною характеристикою молекул - природою 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 часто відсутні молекули і домінує ковалентний зв'язок між атомами.

7.7 Поняття про квантову хімію

В загальному вигляді квантова хімія - це розділ сучасної квантової теорії для розв'язування 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, 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 являє собою дисципліну на межі фізики і хімії і має першорядне значення для всієї сучасної хімії.

Під сучасну пору 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 (специфічними 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 Гайтлером і Лондоном, які 1927р. опублікували квантово-механічний розрахунок молекули водню. Вперше було подане наукове обґрунтування електронної пари Льюїса, відповідальної за ковалентний зв'язок. Надалі метод Гайтлера-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 Шрьодінгера для стаціонарного стану легко перетворюється на

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (7.12)$$

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 за весь об'єм 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 для побудови хвильової функції електронів молекули виходять з хвильових функцій електронів складових атомів. Нехай $\Psi_a(1)$ і $\Psi_b(2)$ 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) біля ядра a , а електрона (2) – біля ядра b дорівнює добутку ймовірностей $\Psi_a(1)$ і $\Psi_b(2)$:

$$\Psi = \Psi_a(1) \cdot \Psi_b(2), \quad (7.19)$$

Зважаючи на абсолютну нерозрізненість електронів, подаємо еквівалентне рівняння

$$\Psi = \Psi_a(2) \cdot \Psi_b(1), \quad (7.20)$$

За Гайтлером і Лондоном, хвильова функція молекули Гідрогену уявляється 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 Гідрогену і змінюється від нуля за між'ядерної відстані $R = \infty$ до одиниці ($R = 0$). За рівноважної відстані між атомами Гідрогену в молекулі H_2 він дорівнює 0,75. Тому без великої помилки можна прийняти, що повна енергія системи дорівнює алгебричній 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 поблизу 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.

За утворення 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 знаку функції Ψ_+ . Таку функцію називають *симетричною*. Навпаки, подібна інверсія просторових координат електронів в (7.19) пов'язана із зміною знаку функції Ψ_- . Тому функція Ψ_- називають *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

$$|\Psi_+|^2 = \Psi_a^2(1) \Psi_b^2(2) + \Psi_a^2(2) \Psi_b^2(1) + 2\Psi_a(1) \Psi_b(2) \Psi_a(2) \Psi_b(1) \quad (7.26)$$

$$|\Psi_-|^2 = \Psi_a^2(1) \Psi_b^2(2) + \Psi_a^2(2) \Psi_b^2(1) - 2\Psi_a(1) \Psi_b(2) \Psi_a(2) \Psi_b(1) \quad (7.27)$$

Для симетричної хвильової функції, коли електронні спіни антипаралельні, їхні 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 накладання однієї на одну 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, за виникнення хімічного зв'язку та утворення сполуки електронні хмари прагнуть витягнутися назустріч одна одній.

Обчислена за методом Гайтлера-Лондона енергія ковалентного зв'язку в молекулі водню дорівнювала 414,0 кДж/моль за рівноважної довжини 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 Гайтлером і Лондоном став переконливим доказом застосовності квантової механіки для розв'язання 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 :

$$\Psi = \sum_{i=1}^N c_i \Psi_i \quad (7.28)$$

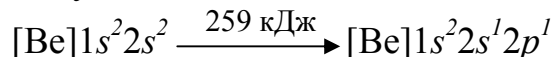
Головні положення МВЗ можна сформулювати так: 1) ковалентний зв'язок утворюють два електрона з антипаралельними спінами; 2) за утворення ковалентного зв'язку відбувається перекривання хвильових функцій електронів і між з'єднаними атомами збільшується щільність електронної хмари (15-20%), що призводить до зменшення енергії системи; 3) ковалентний зв'язок спрямований в бік максимального перекриття електронних хмар сполучених атомів (критерій найбільшого перекривання).

7.9 Валентність і МВЗ

Згідно МВЗ, перебування двох електронів з антипаралельними спінами в полі двох ядер енергетично вигідніше, 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 Гідрогену всього лише один електрон за нормального та збудженого станів, він функціонує як одновалентний елемент.

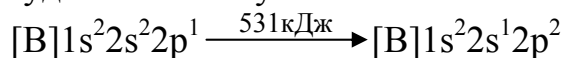
У атома Гелію за нормального стану немає неспарених електронів - обидва його електрони знаходяться на орбіталі 1s. Збудження ж атома з переходом електронів зі стану з одним головним квантовим числом n на орбіталі з іншим головним квантовим числом, особливо для низьких їхніх значень ($n = 1, 2$), вимагає великої витрати енергії. Для атома Гелію енергія збудження електрона зі стану 1s на орбіталі 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 за нормального стану 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, за збудженого стану у атома Берилію два неспарених електрони, завдяки яким він проявляє валентність, рівну двом. При цьому енергія збудження з надлишком компенсується енергією утворення двох хімічних зв'язків.

Атом Бору за нормального стану ($1s^2 2s^2 2p^1$) має один неспарений електрон, а тому повинен бути одновалентним. Однак для Бору одновалентний стан не характерний, позаяк відбувається промотування з переходом атома до збудженого стану:



Саме за збудженого стану 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 Карбону є два поодинокі електрони, але двовалентний стан для нього майже не характерний. Збудження атома Карбону з виникненням чотирьохвалентного стану показано схемою.

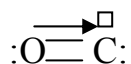
Наведених прикладів достатньо для підтвердження так званої спінової теорії валентності, згідно з якою валентність елемента визначається загальним числом неспарених електронів як за нормального, так і збудженого станів. Спосіб утворення ковалентного зв'язку, коли кожен із з'єднаних атомів віддає по одному 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. За донорно-акцепторного механізму 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 Карбону. У атомів Карбону і Оксигену є по два неспарених електрона. Тому можна було припустити, що між цими атомами виникає подвійний зв'язок за обмінним механізмом. Однак монооксид Карбону є дуже міцною молекулою з енергією зв'язку, близької до енергії зв'язку для молекули Нітрогену, у якої потрійний зв'язок. Крім того, молекули монооксиду Карбону та Нітрогену (азоту) *ізоелектронні*, тобто мають однакове число електронів, рівне 14. Сучасне

трактування хімічної будови молекули CO, згідно МВЗ, базується на визнанні потрійного зв'язку між атомами Карбону і Оксигену, одна з яких донорно-акцепторна:

Таким чином, атом Карбону функціонує як акцептор за рахунок однієї вакантної $2p$ -орбіталі, а атом Оксигену 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 Карбону є прикладом хімічної сполуки, коли валентність елементів перевищує число неспарених електронів. Карбон і Оксиген тривалентні, хоча атоми цих елементів мають по два неспарених електрона. Не слід думати, що монооксид Карбону - виняток. Навпаки, переважна більшість неорганічних сполук утворюється або за рахунок 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 Сульфуру, і, навпаки, кожен атом Сульфуру - з чотирма атомами Цинку. Тому атоми Цинку і Сульфуру проявляють однакову валентність, рівну чотирьом. Між тим атом цинку за нормального стану не має жодного неспареного електрона, а атом Сульфуру характеризується двома поодинокими електронами. За збудження атома Цинку відбувається промотування $4s$ -електрона на $4p$ -рівень і з'являються два неспарених електрони. У той же час у збудженого атома Цинку вакантні дві $4p$ -орбіталі, а атом Сульфуру має дві неподілені пари електронів при головному квантовому числі $n = 3$.

У висліді чотиривалентність атомів Цинку і Сульфуру досягається тим, що два ковалентні зв'язки утворюються за обмінним механізмом, а два інші - за донорно-акцепторним. Таким чином, цинку сульфід - сполука, в якому валентність елемента більше числа неспарених електронів не тільки за нормального, але й збудженого станів 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 насправді набагато глибший і фундаментальніший, 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 механізмами.

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 МВЗ, обмінний і донорно-акцепторний механізми його утворення - служать обґрунтуванням насичуваності хімічного зв'язку.

Гайтлер і Лондон вже в своїй першій роботі розглянули можливості хімічної взаємодії молекули водню з третім атомом Гідрогену. Квантово-механічний розрахунок енергії взаємодії в системі $H_2 + H$ показав, що третій атом Гідрогену не буде притягатися, тобто утворення молекули H_3 енергетично не вигідне, а отже, неможливе. Це стало теоретичним обґрунтуванням насичуваності ковалентного зв'язку. Формальна інтерпретація вказаного розрахунку Гайтлера і Лондона і, отже, насичуваності ковалентного зв'язку зводиться до того, що приєднання третього атома Гідрогену до молекули H_2 неможливе, позаяк спін його електрона буде обов'язково збігатися зі спіном одного з двох електронів молекули. Тому між третім атомом Гідрогену 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, позаяк від стехіометрії залежать формульний склад, масові співвідношення елементів, розрахунки за формулами і рівняннями тощо.

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. Під сучасну пору 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 зрушення зв'язуючої електронної хмари під впливом одного з атомів - поляризація, результатом чого є полярний зв'язок. Зрушення сполучної електронної хмари відбувається в бік електронегативнішого атома. І потенціал іонізації, і спорідненість до електрона порізно не можуть служити достатньою мірою електронегативності елемента. Маллікен запропонував кількісну міру електронегативності атома у вигляді напівсуми першого іонізаційного потенціалу та спорідненості до електрона

$$\chi = (I + E)/2, \quad (7.29)$$

де I - перший іонізаційний потенціал; E – спорідненість до електрона. Однак на відміну від іонізаційного потенціалу, що визначається з великою точністю для будь-якого елемента за спектроскопічними даними, для електронної спорідненості поки немає надійних методів кількісного визначення. Тому Полінг пішов другим шляхом і виразив значення електронегативності елементів в умовних відносних одиницях. За Полінгом, енергія дисоціації сполуки АВ $D(A-B)$ повинна бути більшою напівсуми енергій дисоціації молекул A_2 і B_2 окремо і різниця між $D(A-B)$ та напівсумою позначається через Δ :

$$\Delta = D(A-B) - [D(A-A) + D(B-B)], \quad (7.30)$$

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, за 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 більший 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 погляду поляризації йонів. Можна відзначити 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, створеного 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 зв'язує поляризуючу дію йона.

Практично можна рахуватися 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 менші радіус і головне квантове число зовнішніх електронних орбіталей йона і більший його заряд, тим значніша його поляризуюча дія. Звідси сильну поляризуючу дію мають невеликі катіони перших рядів Періодичної системи, особливо при пересуванні зліва праворуч. Поляризованість аніонів залежить від тих же факторів, що і поляризуюча дія катіонів. Аніони з великими 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. У висліді 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 за своїм ефектом протилежна поляризації ковалентного зв'язку.

На підставі концепції поляризації йонів розглянемо хлориди елементів третього періоду Періодичної системи:

+1	+2	+3	+4	+5	+6
NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃	SiCl ₄	PCl ₅	SCl ₆

Зліва праворуч збільшується заряд і зменшується радіус поляризуючого агента - катіона - при одному і тому ж хлорид-аніоні. В результаті в цьому ж напрямку зростає поляризуюча дія катіонів та відповідно з цим закономірно зменшується йонність міжатомного зв'язку. Якщо натрію хлорид являє собою майже йонну сполуку, тетрахлорид силіцію характеризується порівняно малою полярністю, а гіпотетичний хлорид SCl₆ був би майже гомеополярним. До такого ж висновку щодо характеру міжатомного зв'язку можна дійти 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 правильнішою і науково обґрунтованішою слід вважати поляризацію ковалентного зв'язку, а не поляризацію йонів.

7.12 Спрямованість ковалентного зв'язку

Спрямованість ковалентного зв'язку і є тією 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 спрямований в бік максимального перекривання електронних хмар з'єднаних 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 вигідніше енергетично, позаяк 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 за різних станів, наприклад один валентний електрон на

s-орбіталі, інший - в *p*-орбіталі 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-C1 повинен бути *s-p*-зв'язком, а інший - *p-p*-зв'язком. Останній характеризується більшою міцністю, позаяк *p*-орбіталі витягнутіші від ядра в порівнянні з *s*-орбітальями, а тому сильніше перекриваються з орбітальями інших атомів. У той же час сукупність всіх властивостей молекули BeCl_2 (пара хлориду берилію) свідчить, що обидва зв'язки Be-C1 однаково міцні і розташовані під кутом 180° , тобто молекула BeCl_2 лінійна.

У збудженому атомі Бору маютьс я один *2s*-електрон і два електрона на двох *2p*-орбітальях. А збуджений атом Карбону характеризується одним *s*-електроном і трьома неспареними *p*-електронами. Однак в сполуках Бору та Карбону (наприклад, BCl_3 , CH_4 , CCl_4 і ін.) відповідно всі три або чотири зв'язки еквівалентні.

Для пояснення подібних фактів в рямцях 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 відрізняються не набагато. Тоді стан валентних електронів описуютьс я не чистими *s*-, *p*-, *d*-функціями, а змішаними або гібридними хвильовими функціями, які є лінійними комбінаціями власних функцій, що описують стан вихідних електронів. Наприклад, для збудженого атома Карбону 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 є сумарним числом вихідних орбіталей. Крім того, при виникненні гібридних орбіталей необхідне дотримання наступних умов: 1) добре перекривання гібридизованих електронних орбіталей; 2) невелика різниця в енергіях атомних орбіталей, що беруть участь в гібридизації. Наприклад, *1s*-орбіталі не можуть гібридизуватис я з *2p*-орбітальями, позаяк у них різні значення головного квантового числа, а тому їхні енергії сильно розрізняються. Гібридизація завжди супроводжується зміною форми електронної хмари. При цьому гібридна електронна хмара асиметрична: має велику витягнутість по один бік від ядра, ніж по інший. 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 sp -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 чого BCl_3 являє собою рівносторонній трикутник.

При sp^3 -гібридизації чотири гібридних хмари розташовуються під тетраедричним кутом $109^\circ 28'$. Цей кут є оптимальним, забезпечує максимальне взаємне віддалення 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 Карбону з чотирма тетраедрично спрямованими гібридними хмарами. Чотири атоми Гідрогену 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 складніших конфігурацій електронних хмар. Гібридизація за участю f -електронних орбіталей поки що 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
sp або dp	Пряма лінія
sp^2, dp^2 або sd^2	Плоский трикутник
pd^2	Тригональная піраміда
sp^3 або sd^3	Тетраедр
dsp^2	Квадрат
$sp^3d_{z^2}$ або spd^3	Тригональная біпіраміда

$sp^3 d_{x^2-y^2} (sp^3 d)$	Квадратна піраміда
$sp^3 d_{x^2-y^2} d_{z^2} (sp^3 d^2)$	Октаедр
$sp^3 d_{xy} d_{yz} (sp^3 d^2)$	Тригональна призма
$sp^3 d_{z^2} d_{x^2-y^2} d_{xy} (sp^3 d^3)$	Пентагональна біпіраміда
$sp^3 d^4$	Додекаедр

Розглянемо реальні приклади хімічної і кристалохімічної будови типових неорганічних речовин на основі концепції гібридизації електронних орбіталей атомів.

В молекулі амоніаку орбіталі атома Нітрогену піддаються sp^3 -гібридизації. При цьому атоми Гідрогену 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 амоніаку полягає і в тому, що кут між зв'язками в амоніаку менше тетраедричного і дорівнює 107° . Таким чином, геометрична модель молекули амоніаку 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 -хмаринки розташуються під прямим кутом на площині, а третя p -орбіталь - перпендикулярно до цієї площини. Саме такій просторовій орієнтації p -хмаринок відповідає мінімум енергії системи. Значить, в молекулі амоніаку ступінь sp^3 -гібридизації не досягає 100%: частка s -стану дещо менша, внаслідок чого кут між зв'язками менше тетраедричного.

Для гомологів амоніаку - 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 важчих елементів згори донизу за періодичною системою орбіталі мають великі "розміри", дифузніші, а тому гібридизація майже не відбувається.

У структурі молекули води кут між зв'язками О-Н дорівнює $104,5^\circ$, тобто близький до тетраедричного. Пояснюється це тим, що атом Оксигену також піддається неповній sp^3 -гібридизації. При цьому частка s -стану ще менша, ніж для Нітрогену в амоніаку. Звідси геометрична модель молекули води являє собою також дещо спотворений тетраедр, в якому дві вершини зайняті двома атомами Гідрогену, а дві інші - нееквівалентними електронними хмарами, які не беруть участі в утворенні хімічних зв'язків.

Отже, матеріал із гібридизації електронних орбіталей атомів за утворення 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 їхньої хімічної і кристалохімічної будови. Крім того, гібридизація робить тотожними неподілені електронні пари атомів. Нарешті, гібридні зв'язки мають більшу міцність (енергетично вигідніші) 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	s	p	sp	sp^2	sp^3	sp^2d	sd^3	sp^3d^2
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 (етену) C_2H_4 кожен з збуджених атомів Карбону схильний до sp^2 -гібридизації. Дві гібридні орбіталі використовуються на утворення зв'язку з двома атомами Гідрогену, а третя гібридна орбіталь – для зв'язку з іншим атомом Карбону. Таким чином, у кожного атома Карбону 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 за "лобового" перекривання атомних орбіталей. В молекулі етилену кожний атом Карбону утворює по три σ -зв'язки: один - один з одним, а два інших - з двома атомами Гідрогену. Наявні у атомів Карбону негібридні орбіталі утворюють один так званий π -зв'язок. Хімічний зв'язок, для якого зв'язуюча електронна хмара має тільки площину симетрії, що проходить крізь атомні ядра, називається π -зв'язком. Два зв'язки між атомами Карбону в етилені нерівноцінні: один з них - (σ -зв'язок, а інша π -зв'язок). Перекривання електронних хмар за утворення π -зв'язку менше. Крім того, ділянки перекривання лежать подалі 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 менша подвоєної енергії одинарного зв'язку, який завжди є σ -зв'язком. Крім того, σ -зв'язок має осьову циліндричну (оболову) симетрію і являє собою тіло обертання навколо лінії, що з'єднує атомні ядра. π -Зв'язок, навпаки, не володіє циліндричною симетрією. Це і є головною причиною, чому неможливе вільне обертання однієї групи CH_2 щодо іншої на лінії зв'язку між атомами Карбону 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 Карбону, утворений перекриттям двох sp -електронних хмар, позначається $\sigma_{sp^2-sp^2}$.

В утворенні σ -зв'язків між Карбоном і атомами Гідрогену з боку атомів Карбону беруть участь sp^2 -орбіталі, а гідрогенових 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 за перекривання d -орбіталей усіма своїми "вісімками".

Розглянемо молекулу Нітрогену, енергія дисоціації якої на атоми дорівнює 945 кДж/моль. Раніше вважали, що, оскільки в атомі Нітрогену вже за нормального стану є три неспарених електрона, між атомами Нітрогену здійснюється потрійний зв'язок: одна σ_{p-p} , а ще дві π_{p-p} . За експериментальними даними, енергія розривання 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 Нітрогену кожен атом піддається sp -гібридизації і два p -електрони залишаються негібридними. Розривання гібридного σ_{sp-sp} -зв'язку вимагає значно більшої енергії. Позначається ефект найбільшого перекривання електронної хмари. Таким чином, в молекулі Нітрогену здійснюються два зв'язки π_{p-p} за рахунок двох чистих негібридних орбіталей, наявних у кожного атома, і один 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 Нітрогену є по одній нееквівалентній орбіталі.

Наведені приклади дають підставу стверджувати, що одинарний зв'язок завжди є чистим 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 до одного.

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 Карбону і Оксигену знову ж складається з одного гібридного $\sigma_{sp^2-sp^2}$ 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 Оксигену розташовані на одній площині, а негібридна p -орбіталь другого атома Оксигену орієнтована перпендикулярно. Тому площини симетрії p -хмар, які є складовими двох різних кратних зв'язків, орієнтовані один відносно одного перпендикулярно. Нарешті, кожен атом Оксигену характеризується двома нееквівалентними sp^2 -орбіталами, розташованими під кутом 120° .

7.14 Зв'язки з надлишком і дефіцитом валентних електронів

За своєю суттю МВЗ припадає до двоелектронного і двоцентрового зв'язків. В цьому методі розглядаються хімічні зв'язки, здійснювані парою електронів (незалежно від їхнього походження), яка обслуговує два атомних центри. 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 для двоелектронного зв'язку. Раніше вважали, що в молекулі Оксигену здійснюється подвійний зв'язок між атомами: один σ_{p-p} і другий π_{p-p} . Це було б цілком логічно, позаяк кожен атом Оксигену має два неспарених електрони. 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, позаяк в структурі немає жодного неспареного електрона.

Існують також сполуки, в яких на кожний зв'язок доводиться менше двох електронів. Для молекулярного йона Гідрогену H_2^+ енергія зв'язку становить 267 кДж/моль за довжини 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 диборану (боретан) B_2H_6 . На відміну від етану C_2H_6 в молекулі диборану всього 12 валентних електронів (6 від двох атомів Бору та 6 від атомів Гідрогену). Атоми Гідрогену, через які зв'язуються два атома Бору, називаються *містковими*.

7.15 Поняття про метод молекулярних орбіталей

Універсальнішим 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 у багатоатомній системі описується молекулярними орбіталями (МО), подібно до того, як електрони в атомах характеризуються атомними орбіталями (АО). При цьому і АО і МО являють собою одноелектронні хвильові функції атома або молекули відповідно. Різниця полягає в тому, що АО – 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 на молекулярних орбіталях*.

Одноелектронне наближення в ММО зазвичай набирає форми 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 Гідрогену H_a і H_b . Згідно основної 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 вказують на частку участі відповідної АО у конструюванні МО. Якщо $\lambda_1 > \lambda_2$, то АО Ψ_a вносить більший внесок в утворення МО порівняно з АО Ψ_b . За взаємодії різних атомів λ_1 і λ_2 служать мірою полярності зв'язку. Дійсно, за $\lambda_1 > \lambda_2$ ймовірність перебування електрона біля атома з індексом 1 більше, ніж біля 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 аналогічний вираженню для неї в МВЗ. Обчислюють енергію системи E , яка може бути представлена як алгебрична 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.

Для антисиметричної хвильової функції

$$\Psi_- = \lambda_1 \Psi_a - \lambda_2 \Psi_b, \quad (7.35)$$

$E = Q - \beta$, що відповідає *розпушуючій молекулярній орбіталі* (РМО).

Для останньої енергія вища за енергію 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 позначаються відповідними буквами грецької абетки σ , π і ϕ . Розпушуючі молекулярні орбіталі позначають зірочками. Заселення їх електронами зменшує енергію і міцність хімічного зв'язку. Самі електрони на РМО називаються розпушуючими. Для ЗМО додавання електронів збільшує енергію зв'язку. Електрони на ЗМО також називаються зв'язуючими. Число МО дорівнює сумарному числу вихідних АО. В утворенні молекули водню з двох АО отримали дві МО, одна з яких ЗМО, а інша - РМО. У 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 є 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 співмірні 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 комбінуватися 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 частинці 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 нулеві, система нестійка і зв'язок не виникає. Це означає, що

для виникнення молекули або будь-якої багатоатомної системи необхідно, щоб заселеність електронами ЗМО була завжди більшою, ніж заселеність РМО. Тоді утворюється система енергетично вигідна, яка стабільно існує. Порядок зв'язку в ММО є, по суті, перетвореною формою 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 погляду ММО. Перш за все молекулярний йон Гідрогену H_2^+ , який в принципі не інтерпретується в рамках МВЗ, є найпростішим і найзрозумілішим 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 Гідрогену також буде дорівнює 0,5. Але міцність зв'язку в H_2^- дуже мала (16,7 кДж/моль), позаяк заселення електронами РМО зменшує енергію зв'язку.

Очевидно, молекула гелію He_2 виникнути не може, позаяк в цьому гіпотетичному утворенні два електрони повинні знаходитися на ЗМО і два інших - на РМО. Таким чином, порядок зв'язку дорівнює нулеві. 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 , Ba_2 , Mg_2 та ін.

Поряд з енергетичною діаграмою МО можна показати вид молекулярних електронних хмар, отриманих з вихідних атомних орбіталей шляхом перекриття їх (ЗМО) або, навпаки, відштовхування (РМО).

Для порівняння ММО і МВЗ розглянемо молекулу Нітрогену, обговорену раніше з позицій МВЗ. Заповнені повністю 1s-орбіталі атомів Нітрогену практично не беруть участі в утворенні зв'язків. Тому на два атоми Нітрогену 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 утворення зв'язку, позаяк число електронів на ЗМО точно дорівнює числу електронів на РМО. Шість p-електронів розміщуються на МО так: два електрони - на σ_{2s} -МО, а чотири - на двох вироджених π_{2p} -МО. Отже, в молекулі Нітрогену (азоту) є вісім зв'язуючих на два розпушуючих електрони, тобто порядок зв'язку дорівнює трьом. В дійсності власне

валентних електронів у атома Нітрогену всього три ($2p^3$), позаяк $2s$ -електрони, по-суті, не беруть участі в утворенні хімічних зв'язків. Тому можна вважати, що в молекулі Нітрогену на ЗМО знаходиться шість електронів, а на РМО немає жодного. Цим і пояснюються велика енергія дисоціації N_2 на атоми і діамagnetизм молекули Нітрогену.

З гетероатомних молекул на молекулу Нітрогену схожа за хімічною будовою і властивостями молекула монооксиду Карбону. Заселеність молекулярних орбіталей в СО точно така ж, як і в молекулі Нітрогену. Різниця полягає тільки в структурі АО: з боку Карбону беруть участь в утворенні МО чотири електрони, а з боку Оксигену - шість. Порядок зв'язку дорівнює трьом, тобто відповідає кратності зв'язку в СО згідно МВЗ.

У порівнянні з молекулою Нітрогену в молекулі Оксигену (кисню) мається на два електрони 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 Оксигену. Таким чином, в ММО парамагнетизм O_2 обґрунтований строго науково і немає необхідності в постулюванні триелектронного зв'язку.

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 за молекулу кисню. Енергія дисоціації молекули кисню на атоми дорівнює 497 кДж/моль, а для O_2^+ вона досягає 643 кДж/моль. Діоксигеніл-катіон ізоелектронний гетероатомній молекулі оксиду Нітрогену (+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 погляду МВЗ. Тоді відпадає необхідність вдаватися до формальних уявлень про триелектронні зв'язки. Таким чином, в ММО чітко виявляється 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 призводять до схожого результативного розподілу електронів; 3) в обох методах найістотніші усуспільнення електронної щільності зв'язуючих електронів між ядрами і концентрування щільності електронної хмари між ними; 4) σ - і π -зв'язки відрізняються один від одного як за характером перекривання електронних хмар, так і за властивостями симетрії.

Ця спільність методів спостерігається лише для двоцентрових зв'язків, позаяк МВЗ на відміну від ММО не може в принципі розглядати багатоцентрові зв'язки. Кожний з обговорюваних методів володіє своїми перевагами і недоліками. Метод МО - загальніший і універсальніший. 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, дві або три пари електронів, що зв'язують тільки два атоми і не беруть участі 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 збуджені стани молекул, чого не можна сказати про 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 закону хімічної будови А. М. Бутлерова.

7.17 Металічний зв'язок

Метали відрізняються від інших речовин високими значеннями електро- і теплопровідності, а їхні структури характеризуються високими координаційними числами. Про існування міжатомного зв'язку в металах свідчать енергії атомізації металів, які змінюються в широких межах. Для порівняння тут вміщено дані з енергії атомізації таких типових ковалентних кристалів, як силіцій і германій.

Енергії атомізації металів за 298 К

Метал	Енергія атомізації, кДж/моль	Метал	Енергія атомізації, кДж/моль	Метал	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 *sp*-метали. Для цих металів згори донизу 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 металічним 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, тобто розсосереджені. Цим пояснюються відсутність просторової спрямованості металічного зв'язку і високі координаційні числа металевих структур. Це означає, що металічний зв'язок не виявляє властивостей насичуваності, таких характерних для ковалентного зв'язку. Делокалізація ж валентних електронів в металах є наслідком багатоцентрового характеру металічного зв'язку. Багатоцентровий металічний зв'язок забезпечує високу електричну провідність і теплопровідність металів.

Металічний зв'язок - багатоцентровий хімічний зв'язок із дефіцитом електронів в твердій або рідкій речовині, заснована на усупільненні зовнішніх електронів атомів. Таким чином, металічний зв'язок характерний тільки для конденсованого стану речовини. В паруватому- та газуватому станах атоми всіх речовин, в тому числі і металів, пов'язані між собою тільки ковалентним зв'язком або не пов'язані взагалі, зокрема Na₂ і Hg.

Аналогію між ковалентним і металічним зв'язками підтверджує розподіл електронної щільності між атомними основами. Для обох типів зв'язків у просторі між атомними кістками зберігається значна електронна щільність, утворюючи електронні містки між з'єднаними атомами. Різниця полягає в тому, що в ковалентного зв'язку електронні містки мають строго певні просторові напрямки, а у металічного зв'язку електронна щільність рівномірно розподілена за всіма напрямками.

В металах з їхніми високими координаційними числами спостерігається сильний брак валентних електронів у порівнянні з двоелектронним і двоцентровим ковалентним зв'язком. З погляду ММО металічний зв'язок характеризується дефіцитом електронів проти нормального ковалентного зв'язку. Тому порядок зв'язку в металах і істинних металідах може бути будь-яким дробовим числом. Звідси металіди, як правило, не підкоряються правилам класичної валентності, тобто ковалентності. Через це для істинних металідів неможливо передбачити їхній формульний склад на основі класичних уявлень про валентність, а тому тут потрібні інші концепції.

Металічний зв'язок не виключає деякої частки ковалентності. Металічний зв'язок в чистому вигляді характерний тільки для лужних і лужноземельних металів. Ряд фізичних властивостей інших металів, особливо перехідних (температури топлення і кипіння, енергія атомізації, твердість, міжатомні відстані), свідчать про подібність хімічного зв'язку в них тільки до металічного. 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 *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 топлення 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.

Під сучасну пору прийнято вважати, що всі основні властивості металів визначаються природою металічного зв'язку. Але найспецифічнішою властивістю металів, який якісно вирізняє їх від інших речовин у 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 XX 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 невиразні; 2) обов'язкове виконання принципу Паулі, тобто в будь-якій системі за даного стану не може перебувати більше одного електрона з даною орієнтацією спіна; 3) зміна стану електронів визначається зміною хоча б одного з чотирьох квантових чисел. Розрахунки, проведені з урахуванням основних положень квантової статистики стосовно 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 I 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 за кімнатної температури (293,2 К) повинна дорівнювати $\sim 0,03$ еВ. Таким чином, в дійсності (квантова теорія) електрони в металах вже за 0 К мають енергію на два порядки вищу енергії, розрахованої за кінетичною теорією газів за кімнатної температури. Звідси підвищення температури практично не впливає на швидкість електронів. Такий стан системи називається виродженням. Отже, за металевого стану речовини електрони провідності енергетично виродилися.

Виродження електронів служить головною причиною, у висліді якої метали з підвищенням температури зменшують свою провідність. З ростом температури збільшується амплітуда коливань атомів у вузлах кристалічної ґратки, що веде до інтенсивнішого розсіювання електронів. Через це довжина вільного пробігу електронів падає, що зменшує їхню рухливість. Коливання атомних залишків ґратки 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 (металічний хід провідності) обумовлене зменшенням рухливості за практично незмінної 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. За взаємодії різних атомів з утворенням твердої речовини природа міжатомно зв'язку має складніший характер. Саме фізико-хімічна природа зв'язку між неоднаковими атомами являє найбільший інтерес, позаяк переважна більшість неорганічних сполук утворена 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 електронегативностей партнерів ковалентний зв'язок піддається поляризації, тобто електронна хмара зрушується в бік електронегативнішого атома. У висліді на ковалентність накладається певна частка йонності. Поляризація

призводить до полярного ковалентного зв'язку. Крім того, вже за температури, трохи відмінної від абсолютного нуля, існує ймовірність розпаду електронної пари, відповідальної за ковалентний зв'язок. Ця ймовірність зростає пропорційно температурі. А розпад електронної пари означає початок металізації зв'язку, позаяк 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 речовинах має *ковалентно-йонно-металічний* або *полярно-металічний 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 металічного 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-йонним. У антимоніді (стибіді індію) InSb , навпаки, практично відсутня йонна частка зв'язку ($C_2 \rightarrow 0$), тому в цій речовині хімічний зв'язок переважно ковалентно-металічний. 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". Діляться на орієнтаційну, індукційну і дисперсійну.

Орієнтаційні сили, диполь-дипольне притягання. Здійснюється між молекулами, які є постійними диполями. В результаті безладного теплового руху молекул при їхньому зближенні один з одним однойменно заряджені кінці диполів взаємно відштовхуються, а протилежно заряджені притягуються. Чим полярніші молекули, тим сильніше вони притягуються і тим самим більша орієнтаційна взаємодія. Енергія такої взаємодії обернено пропорційна кубу відстані між диполями.

Дисперсне притягання. Взаємодія між миттєвим і наведеним диполями. При зближенні молекул орієнтація мікродиполів перестає бути незалежною і їхня з'ява та зникнення в різних молекулах відбувається в такт один одному. Синхронна з'ява і зникнення мікродиполів різних молекул супроводжується їхнім притяганням. Енергія такої взаємодії обернено пропорційна шостому ступеню відстані між диполями.

Індукційне притягання. Взаємодія між постійним диполем і наведеним (індукованим). Зустрічаються полярна і неполярна молекули. Під дією полярної молекули неполярна молекула деформується і в ній виникає (індукується) диполь. Індукований диполь притягається до постійного диполя 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 вища полярність, тим значніша роль орієнтаційних сил: чим більша деформованість, тим значніша роль дисперсійних сил. Індукційні сили залежать від обох факторів, але самі зазвичай відіграють 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 (т. зв. «позашлюбний» 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 Гідрогену 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 електронегативнішого атома Оксигену. Ядро атома Гідрогену (протон), в свою чергу, майже повністю позбавляється електронної хмари і між ним і негативно зарядженим атомом Оксигену сусідньої молекули води виникає електростатичне притягання.

Воно й призводить до утворення водневого зв'язку. Отже, утворення водневого зв'язку обумовлено специфікою будови атома Гідрогену, що складається з протона і електрона. Чим більше електрон атома Гідрогену 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 менша 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 газуватого до конденсованого стану 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 газуватих речовинах, молекули яких знаходяться в безперервному хаотичному русі. У рідині відстань між молекулами менша, ніж в газі, і, відповідно, міжмолекулярні сили проявляються вже більшою мірою. 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 властивості насичуваності. Вони набагато слабкіші внутрішньомолекулярних хімічних зв'язків. Саме наслідком невеликих значень енергії міжмолекулярного зв'язку є те, що молекулярні кристали топляться за низьких температур і мають високу леткість.

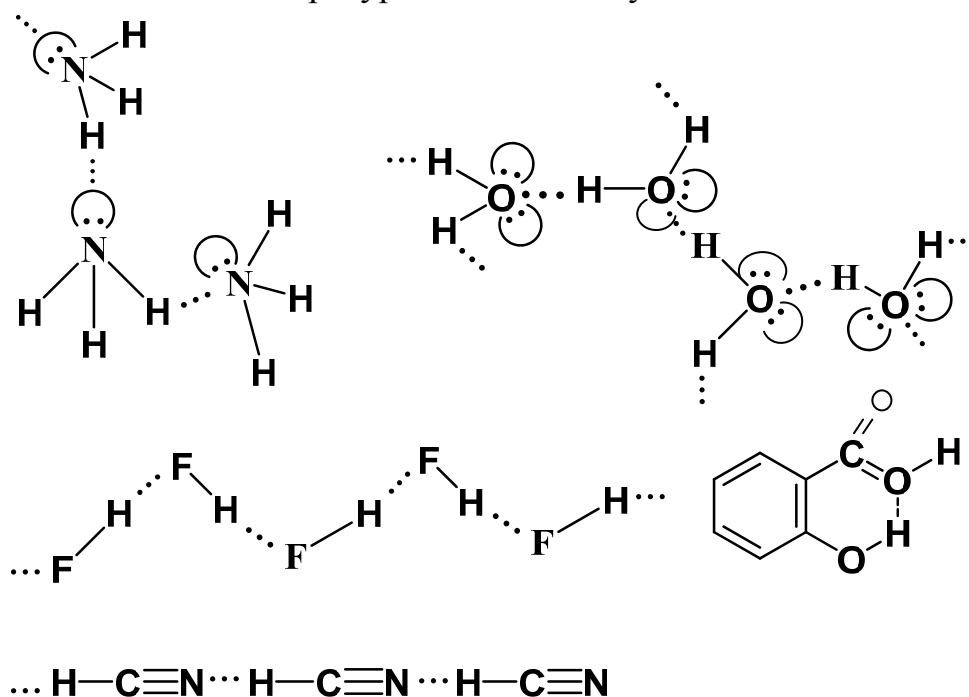


Рис. 7.3 Приклади речовин з водневим хімічним зв'язком

Тема 8. Вчення про розчини

Хімік і інженер, агроном і біолог, фармацевт і кухар 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 віддзеркалюють крайні погляди. Для першого підходу характерний розгляд процесу розчинення насамперед як хімічного явища, а для другого - трактування розчинення, як процесу фізичного. В хімічних теоріях передбачалося, що розчинена речовина і розчинник хімічно взаємодіють між собою. З фізичного погляду розчинену речовину можна в першому наближенні розглядати як таку, що перебуває за газуватого стану 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). Хімічний погляд 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 будь-де, 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. Та лише учням Нобелівського лауреата у царині хімії – В.Оствальда - В.О. Кістяківському і І.О. Каблукову вдалося об'єднати і погодити фізичну і хімічну теорії розчинів. Експериментально вони довели, що розчинення і електролітична дисоціація, а відтак і комплексоутворення – це складні фізико-хімічні процеси.

8.1 Визначення розчину

Розчини – однорідні суміші частинок (молекул, атомів або йонів), причому між частинками існують хімічні і фізичні взаємодії. З погляду теорії фаз розчини – це фази, яким властива безперервна зміна складу. Але склад розчинів можна змінити, зрозуміло, лише у відомих межах. Так, збільшуючи за даної температури 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 був час спостереження. Це значить, що він перебуває в термодинамічній рівновазі. Розчин солі у воді,

бензену в толуені, 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 силікатної кислоти поступово відбуваються процеси укрупнення частинок і їхньої кристалізації. Нерівноважні колоїдні розчини мають велике значення в біології. Усі найважливіші білкові системи клітини являють собою не рівноважні розчини. Дослідження їхнє складніше, ніж рівноважних, а властивості настільки специфічні, що галузь колоїдних нерівноважних розчинів виділилась в поширену і самостійну галузь 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 газуватими. До твердих розчинів відносяться, наприклад, деякі стопи і мінерали, а до газуватих - суміші азоту з амоніаком, звичайне повітря (N_2 , O_2 , Ar , CO_2 та ін.), природний газ (CH_4 , C_2H_6 , H_2S , He тощо). У сумішах (N_2 , NH_3) спостерігалось розшарування і утворення насичених розчинів амоніаку в азоті та азоту в амоніаці. Аналогічне розташування відбувається і за нагрівання під тиском водних розчинів сульфату та флюориду уранілу – UO_2SO_4 і UO_2F_2 . У холодній суміші фенолу C_6H_5OH з водою постає 2 шари – спідній (важкий) – насичений розчин води у фенолі і горішній (легший) – насичений розчин фенолу у воді. За нагрівання межа поділу щезає і утворюється однофазна система – однорідний розчин C_6H_5OH у воді.

Розчини відіграють важливу роль в живій і неживій природі, а також науці і техніці. Фізіологічні процеси в організмах людей, 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 за природних умов або приготувати їх в лабораторії надзвичайно важко.

Протягом тривалого періоду розвитку хімії основними об'єктами дослідження були речовини сталого складу, що утворюються за деяких раціональних і строго фіксованих стехіометричних співвідношень 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, В.О. Кістяківський, І.О. Каблуков, Д.П.Коновалов, М.С. Курнаков) показало,

що найзагальніший 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 під сучасну пору вивчення розчинів набуває абсолютно особливого сенсу, оскільки закономірності їхнього утворення і властивості в певному значенні застосовні для вивчення характеру хімічної взаємодії із загальних позицій.

Існує декілька формулювань, що характеризують розчини:

Розчини - це гомогенні (однорідні, одноманітні, одноцільні) термодинамічно стійкі системи, що складаються з 2-х і більше речовин, співвідношення яких визначається їхньою взаємною розчинністю.

Розчин - це однорідна система, що складається з двох і більше компонентів (складників, зложнів, су часток): розчинника, розчинених речовин і продуктів їхньої взаємодії.

Розчини - гомогенні системи змінного складу, що перебувають у стані хімічної рівноваги.

8.3 Дисперсні системи і їхня 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 поперечник їхній зазвичай не перевищує 5 нм (тобто $5 \cdot 10^{-9}$ м).

Суспензією називається гетерогенна (неоднорідна, неодноманітна, не одноцільна) 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 посудини. Суспендовані (завислі) частинки зазвичай мають діаметер порядку 1000 нм (тобто 10^{-6} м або 1 мкм) і більше.

Приблизно 1860 р. англійський хімік Томас Ґрем (1805-1869) виявив, що такі речовини, як клей, желатина, альбумін і крохмаль, дифундують в розчині дуже поволі: їх швидкості складають соті частки швидкостей дифузії звичайних розчинених речовин (наприклад, солі або цукру). Ґрем встановив також, що речовини цих двох типів помітно розрізняються за своєю здатністю проходити крізь мембрану, виготовлену з пергаменту або колодію; якщо розчин цукру і клею помістити в мішок з колодію і цей мішок опустити в протічну воду, то цукор швидко проникає крізь 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.

Під сучасну пору відомо, що ці відмінності в здатності проникати крізь пори 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 діаметер 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 **золь** - для колоїдного розчину (дисперсія твердої речовини в рідкому середовищі) і **гель** - для дисперсії, що має розвинену структуру, яка перешкоджає рухливості. Розчин желатини у воді за підвищених температур є золем, а за низьких температур - гелем. **Гідрозоле** називають дисперсію у воді, а **аерозолем** - дисперсію твердої речовини в повітрі чи будь-якому газовому середовищі. **Емульсія** - колоїдна дисперсія однієї рідини в іншій. Найвідоміші емульсії - це емульсії олії у воді або води в ілії. Мило - ефективний миючий засіб, воно має здатність перетворювати жири і мастила на водні емульсії.

Ефект (феномен, явище) Тіндаля. Якщо пропускати промінь світла крізь колоїдну дисперсію, світло частково розсіюється 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 крізь накурене приміщення. Якщо уважно простежити за таким променем світла, можна розрізнити в ньому безладні рухи крихітних іскорок. Цей хаотичний рух розсіюючих світло частинок називається броунівським рухом. Його можна спостерігати у всіх прозорих або напівпрозорих колоїдах, що містять газувате або рідке дисперсійне середовище.

За утворення справжнього (істинного) розчину (або просто розчину) розподілена в середовищі речовина диспергована до атомного або молекулярного рівня. Приклади таких систем численні: повітря (газуватий розчин, що містить кисень, азот, аргон тощо), рідкі водно-сольові системи, стопи міді із золотом, що є прикладом твердих розчинів, і багато інших. Для справжніх розчинів – термодинамічно рівноважних систем, на противагу суспензіям, характерна необмежена стабільність в часі. Найбільше значення

мають рідкі, а останнім часом і тверді розчини, що знаходять широке застосування в найрізноманітніших галузях науки і техніки. Проміжне положення за ступенем дисперсності і властивостями займають колоїдні розчини. У них частинки речовини, що диспергує, є відносно простими агрегатами з розмірами, проміжними між істинними розчинами і суспензіями. З цього погляду, колоїдні розчини можна розглядати як мікрогетерогенні системи. Розчини - це, як мінімум, двокомпонентні системи. Зазвичай **розчинником** вважають складник, який за даних умов знаходиться за того ж агрегатного стану, що й утворюваний. Це визначення істотне лише тоді, коли речовини, що розчиняються, знаходяться за іншого агрегатного стану (наприклад, розчинення солей і газів у воді з утворенням рідких розчинів). Якщо ж складники (зложні), що утворюють розчин, знаходяться за одного і того ж агрегатного стану, то поняття розчинника і розчиненої речовини стають певною мірою умовними. В цьому випадку розчинником називають ту речовину, якої за масою або об'ємом більше.

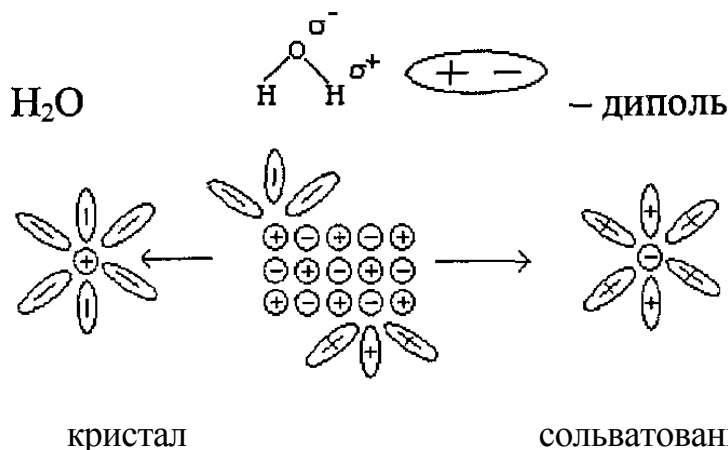
8.4 Теорії утворення розчинів.

В ході розвитку науки були висловлені два погляди на природу розчинів:

Фізична теорія. С. Ареніус, В. Оствальд, Я. Вант-Гофф розглядали процес розчинення як механічний процес рівномірного розподілу частинок розчиненої речовини у всій товщі розчинника. Розчинник приймали за індиферентне середовище. Іншими словами, розчини розглядалися як механічні суміші. За допомогою фізичної теорії вдалося пояснити деякі властивості розведених розчинів (підвищення температури кипіння, зниження температури замерзання, тиску пари над розчином і так далі), тобто ті властивості, які залежать від їхньої природи. В той же час фізична теорія не змогла пояснити властивостей концентрованих розчинів.

Хімічна теорія (1887 року Д.І. Менделєєв, потім В.О. Кістяківський, І.О. Каблуков, М.С. Курнаков) розглядали 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. За розчинення речовин з йонною структурою молекули розчинника утримуються біля йона силами йон-

дипольної взаємодії. За розчинення речовин з молекулярною структурою сольвати (гідрати) утворюються внаслідок диполь-дипольної взаємодії. Диполі розчиненої речовини можуть бути при цьому сталими (у речовин з полярними молекулами) або наведеними, тобто індукованими дією розчинника (у речовин з неполярними молекулами). Причиною їхнього 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 відіграють 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 більший їхній 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 неіндиферентний стосовно розчиненої речовини. Проте слід зазначити, що оскільки розчини певною мірою виявляють 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 гідратів виділені в кристалічному вигляді. Це так звані кристалогідрати: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ тощо. Включена до їхнього складу вода називається кристалізаційною.

2. Стадія розчинення, під час якої відбувається дифузія гідратів (сольватів) в різні частини системи, роблячи її однорідною (гомогенною).

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 за розчинення таких речовин у воді вивільнюється 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 (одноманітні або гомогенні).
- Характеризуються тепловими явищами.
- Контракцією (скороченням (стисненням) об'єму за змішування рідин), наприклад коли змішують $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ і H_2O .

Як механічні суміші розчини:

- ✓ Не підкоряються закону сталості складу.
- ✓ Можуть бути розділені на складові частини (зложні, сучастки, складники або компоненти).

Розчинність - це здатність речовини розчинятися (розпускатися) в тому або іншому розчиннику. Кількісно розчинність виражається числом

грамів, яке можна розчинити в 100 г розчинника за даної температури. 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 за даної температури.

Розчин називається **насиченим**, якщо він знаходиться в рівновазі з розчиненою речовиною, тобто в насиченому розчині міститься граничний (межовий) 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 за особливих умов, вони дуже нестійкі, швидко переходять в насичені.

Розчинність залежить

- від природи речовини і розчинника. Цю залежність визначає емпіричне правило алхіміків: «подібне подібним розчиняється» «*similia similibus solventur*», тобто для розчинення йонних сполук і ковалентних полярних молекул краще використовувати полярні розчинники (наприклад, воду), неполярні речовини краще розчиняються в неполярних і малополярних розчинниках (бензен, хлороформ, петролейний етер тощо);
- від температури.

При цьому:

а) розчинність твердих речовин і рідких з підвищенням температури, як правило, збільшується (можливі винятки, наприклад NaCl , AlCl_3 - майже не змінюється, CaC_2O_4 , Li_2CO_3 , CaCl_2 , CaSO_4 , Ca(OH)_2 , кальцій цитрат тощо- зменшується);

б) розчинність газів за підвищення 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 за дуже високого тиску (порядку тисячі атмосфер, або 100 тис. кПа).

Вплив тиску на розчинність газів в рідинах виражає *закон Генрі*: Маса газу, що розчиняється за сталої температури 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 відзначити, що гази підкоряються закону Генрі за не дуже високого тиску і лише в тому разі, якщо вони не вступають в хімічну взаємодію з розчинником. Якщо над рідиною знаходиться суміш газів, то кожний 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 розчинятися в двох рідинах, які не змішуються, розподіляється між ними так, що відношення його концентрацій в цих розчинниках за сталої температури 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 вища концентрація солі в розчині, тим нижча розчинність в ній газів. Наприклад: за температури 20°C і нормального тиску в 1 мл води розчиняється 2,26 мл Cl_2 , а в 26% розчині натрію хлориду - тільки 0,3 мл. Цим користуються для зберігання хлору над водою. Ця закономірність підтверджується за розчинення твердих і рідких речовин.

Зменшення розчинності речовин у присутності солей називається висолюванням. Додавання карбонату калію – K_2CO_3 до водних розчинів етанолу $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ призводить до висолювання останнього – той спливає у вигляді 92 % - розчину і утворює горішній шар над насиченим водним розчином поташу. М.І. Сеченов звернув увагу на розчинність монооксиду карбону в крові, яка знижується за збільшення концентрації солей у лімфі. Цей прийом використовується для виведення чадного газу з крові за отруєння ним.

Тема 9. Способи вираження складу розчинів

Поняття «розчинник» і «розчинена речовина» втрачають сенс, коли йдеться про суміші з приблизно рівними або близькими концентраціями компонентів. Спільним способом вираження складу розчину буде за цих випадків подання концентрацій за допомогою мольних часток або мольно-масових відношень.

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 молярністю c_i) або до 1000 г розчинника, тоді отримаємо 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 числі мольної маси еквівалентів речовини на літр розчину (нормальність). Для технічних цілей користуються міліграм-еквівалентами, масовими 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 числового значення будь-якої властивості, віднесеного до моля 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. Парціяльні мольні величини характеризують саме зміну властивостей і стають вже інтенсивними величинами. Вони можуть відрізнятися 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 погляду 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 за розчинення. Компоненти при цьому змішуються, як ідеальні гази; передбачається, що сили взаємодії між частинками немає і речовини змішуються без вивільнення або вбирання тепла. Введення поняття «ідеальний розчин» обґрунтоване теоретичними міркуваннями.

Розчини, що не задовольняють зазначених умов, 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 за будь-яких концентрацій. Розчинам полярних речовин, особливо електролітів, властиве помітне відхилення від ідеальності вже за концентрацій, 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 розведені розчини. Ці закони взаємно пов'язані і можуть бути виведені один з іншого.

9.3 Недоліки простого фізичного трактування розчинів

Основний недолік простої фізичної теорії розчинів полягає в ігноруванні хімічних взаємодій розчиненої речовини і розчинника.

Інший недолік теорії, що ототожнює стан речовини в розчині з газовим станом, зумовлений глибокими відмінностями в характері рухів частинок газу та частинок рідини. У газі молекули, рухаючись безладно, після

зіткнення (зударяння) часто змінюють напрямок руху і в періоді зіткнень проходять порівняно великі відстані; в рідині молекули після зіткнення залишаються поблизу від свого партнера і мов би «тупцюють на місці», здійснюючи невеликі переміщення в обмеженій ділянці. Лише після цього настає порівняно великий стрибок, і молекула полишає ту «клітинку», в якій вона рухалася. Величезні сили притягання між молекулами рідини роблять рідини майже нестискуваними за тих тисків, 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 Розчини електролітів. Теорія електролітичної дисоціації

Припущення про існування в розчинах заряджених частинок висловлював ще Т. Гротгус 1818 р, однак тільки С. Арреніус 1883 р чітко сформулював принципи, які увійшли в науку під назвою теорії електролітичної дисоціації. Згідно цієї теорії речовини, які проводять в розчинах електричний струм, розпадаються на заряджені складові частини (катіони і аніони), при цьому мають відповідно позитивний і негативний заряди. Електроліти, що розпадаються на два йони (KCl , $NaCl$), називаються бінарними. Вони можуть бути одно-одновалентними (позначаються 1-1-електроліт), дво-двовалентними (2-2-електроліт) і т. д., електроліти, що розпадаються на три йони називаються тернарними (K_2SO_4) (позначаються 2-1 або 1-2-електроліт), ті, які розпадаються на чотири йони (K_3PO_4) - кватернарними і т. д. Можна припустити, що в загальному випадку електроліти розпадаються на йони лише частково. Частка, яку становлять дисоційовані молекули від всього числа молекул електроліту, є ступінь його дисоціації:

$$\alpha = \frac{\text{число розкладених (продисоційованих) молекул}}{\text{число молекул до початку дисоціації}}$$

Розпад на йони є процесом, що призводить до рівноваги. Тому, наприклад, для бінарного електроліту типу MeA можна написати:



Це рівняння дисоціації, воно відповідає константі рівноваги:

$$\frac{c_{Me^+} \cdot c_{A^-}}{c_{MeA}} = K \quad (9.3)$$

Якщо загальна концентрація солі дорівнює c , то концентрації йонів Me^+ і A^- дорівнюють αc , а концентрація недисоційованих молекул 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 хімічною 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 у порівнянні з очікуваним осмотичний тиск. Вант-Гофф формально виправив рівняння $\pi = cRT$, ввівши в нього коефіцієнт, i , який залежить від типу молекули електроліту. Наприклад, для молекул багатьох бінарних солей ($NaCl$, KCl) він дорівнював 1,86.

З погляду 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 дослідним шляхом. Якщо сіль розпадається не на два, а на n йонів, то аналогічне міркування покаже, що коефіцієнт Вант-Гоффа за цього випадку дорівнюватиме:

$$i = 1 + \alpha(n-1) \quad (9.4)$$

Коефіцієнт враховує явище електролітичної дисоціації. У всіх цих міркуваннях хімічна природа частинок не береться до уваги, а лише значення їхнього числа у певному обсязі. Коефіцієнт i можна ввести в формулу, яка

показує зниження температури замерзання розчину (і відповідно в ебуліоскопічній формулі):

$$\Delta T = \frac{RT^2}{L} \cdot \frac{gM_2}{GM_1} = \frac{RT^2}{L} \cdot \frac{n_2}{n_1} \quad (9.5)$$

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 зниження точки замерзання, яке спостерігається за розчинення 1 моль електроліту в 1000 г розчинника, буде в i разів більше. Знаючи молекулярну масу (M) твердого електроліту, можна знайти i , а отже, і ступінь дисоціації. Якщо електроліт дає при дисоціації йони, 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 В.О. Кістяківського та І. О. Каблукова було доведено, що енергія, необхідна для розпаду молекули або для розриву зв'язків між йонами 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 притягання протилежно заряджених йонів. У води діелектрична проникність дуже велика ($\epsilon = 81$), тому у водних розчинах електроліти дисоціюють краще, ніж, наприклад, в спирті або бензені.

Теорія електролітичної дисоціації, як показали досліди, застосовна і до розведених 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 досконалішої теорії сильних електролітів.

Поділ електролітів на сильні, які добре дисоціюють, і слабкі, які погано дисоціюють, не вичерпує всіх випадків взаємодії речовин в розчинах. Загальнішим 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. Такими є 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 за 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 (дихлорид ртуті).

В розчинах солей спостерігається утворення йонних пар. Йонна пара являє 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 «тріників».

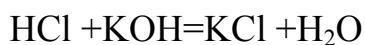
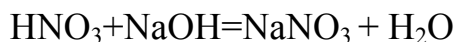
Всі ці чинники важко врахувати кількісно, і тому сучасні теорії розчинів, хоча і сильно відрізняються від перших примітивних уявлень, все ж містять ще багато спрощень.

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^- призводить до реакції. Йонні рівноваги внаслідок цього встановлюються миттєво, і довелося розробити спеціальні методи дослідження надшвидких реакцій для вивчення подібних процесів.

Спільність йонних процесів у реакцій, молекулярна форма яких здається різною, пояснює риси подібності між ними. Дослід показав, що при нейтралізації різних сильних кислот сильними основами виділяється одна і та ж кількість тепла, рівна 57,1 кДж / моль еkv., незалежно від природи кислоти і основи. Цей факт не знаходив собі пояснення з погляду молекулярних уявлень, але з погляду теорії електролітичної дисоціації він легко пояснюваний. У всіх випадках нейтралізації сильною кислотою сильною основи по суті протікає одна і та ж реакція з'єднання йонів Гідрогену з гідроксид-йонами. Нехай в одному випадку азотна кислота реагує з

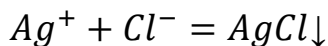
гідроксидом натрію, а в іншому соляна кислота нейтралізується гідроксидом калію. У молекулярній формі реакції здаються різними:



Але, якщо написати ці рівняння реакцій нейтралізації у йонній формі, то обидві вони зводяться до одного процесу:

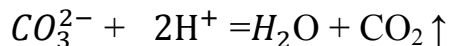


Аналогічний результат отримаємо, якщо проаналізувати реакції між сильними електролітами, пов'язані з утворенням поганорозчинної солі, яка випадає в осад. Так розчинні хлориди (у тому числі і соляна кислота) з різними розчинними солями срібла дають осад хлориду срібла, і єдиною реакцією, яка насправді протікає при їхній взаємодії, є реакція:

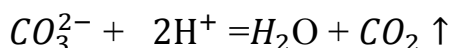
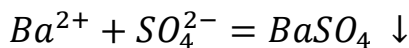


Те ж саме стосується реакцій утворення сульфату барію (при змішуванні розчинів сульфатів з розчинними солями барію), сульфату плюмбуму, сульфіду купрум тощо.

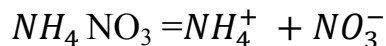
Речовина може вилучатися із царини взаємодії йонів не тільки у вигляді осаду, але і у вигляді газу, молекули якого недисоційовані. За взаємодії карбонатів і сильних кислот за підвищених температур карбонатна кислота практично повністю розкладається на карбон (4) оксид і воду:



В йонних рівняннях, що показують, який процес є в даній реакції переважаючим, прийнято формули речовин, які випадають в осад чи вивільнюються у вигляді газів, писати в молекулярній формі (хоча кристали осаду солі фактично можуть бути і йонними). Іноді формулу осаду відзначають стрілкою, наведеною вниз, а формулу газу - стрілкою, спрямованою вгору:



За всіх випадків, розглянутих нами йонних рівнянь, виділяють тільки заряди катіона і аніона. Як саме розподілені заряди між атомами, що утворюють той чи інший йон, покищо обговорювати не будемо. Отже, рівняння:



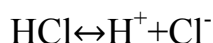
означає лише те, що нітрат амонію дисоціює на йон NH_4^+ і NO_3^- йони. Перший несе загальний позитивний, а другий - загальний негативний заряд. Необхідно, також пам'ятати, що заряд молекули в цілому повинен бути

рівний нулеві і сума зарядів в лівій частині рівняння повинна дорівнювати сумі зарядів в правій частині.

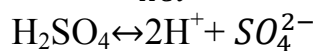
9.6 Йонні рівноваги

До реакцій між йонами застосовні закони хімічної кінетики і рівноваги. Тому можна сказати, що швидкість йонного процесу прямо пропорційна добутку концентрацій йонів, а за стану рівноваги швидкості прямої та оберненої реакції дорівнюють одна одній.

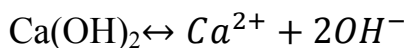
Отже, для реакції дисоціації електролітів кислот, основ, солей можна подати і відповідні константи рівноваги, наприклад;



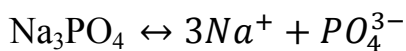
$$K = \frac{c_{H^+} \cdot c_{Cl^-}}{c_{HCl}}$$



$$K = \frac{c_{H^+}^2 \cdot c_{SO_4^{2-}}}{c_{H_2SO_4}}$$



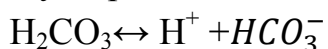
$$K = \frac{V c_{Ca^{2+}} \cdot L \cdot c_{OH^-}^2}{c_{Ca(OH)_2}}$$



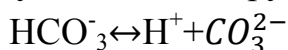
$$K = \frac{c_{Na^+}^3 \cdot c_{PO_4^{3-}}}{c_{Na_3PO_4}}$$

Позаяк константи часто являють собою дуже малі числа, то при розрахунках користуються логаритмами констант рівноваги с із оберненим знаком, позначаючи їх буквою р. Символ рК позначає $\lg K$. У таблиці наведені константи рівноваги для деяких сполук.

Якщо електроліт дисоціює з утворенням декількох катіонів або аніонів, то дисоціація має східчастий характер, при цьому перші йони відщеплюються легше, чим наступні. Так, карбонатна кислота дисоціює спочатку за рівнянням:



потім йон гідрогенкарбонату відщеплює другий йон Гідрогену:



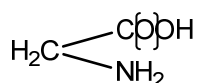
першому ступеню відповідає константа дисоціації:

$$K_1 = \frac{c_{H^+} * c_{HCO_3}}{c_{HCO_3}} = 5 \cdot 10^{-4}$$

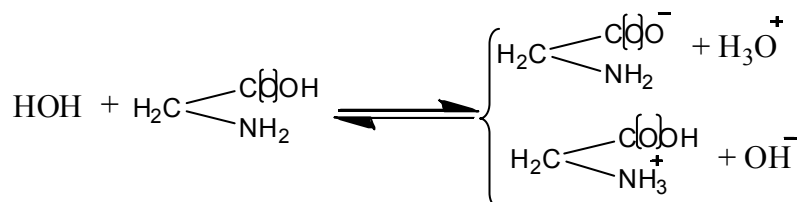
а другому:

$$K_1 = \frac{c_{H^+} * c_{CO_3}}{c_{HCO_3}} = 5,2 \cdot 10^{-11}$$

Ця різниця у величинах констант пояснюється тим, що від негативно зарядженого йона (HCO_3^-) важче відлучити протон, ніж від нейтральної молекули. Деякі органічні кислоти містять в одній молекулі кілька функціональних груп, з яких одні відщеплюють йони Гідрогену, тобто функціонують як кислотні, а інші проявляють основні властивості. Особливо важливий випадок амінокислот, що містять групи $C(O)OH$ і NH_2 . Прикладом служить амінооцтова кислота (гліцин або гліколь):



Її дисоціація може йти за двома напрямками:

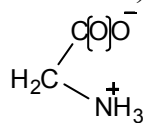


Константи дисоціації деяких електролітів за 298,1 К і 1 атм, які відщеплюють йон водню (за Мальвін-Хьюзом і Полінгом)

Електроліт	Рівняння дисоціації	$K_{a(b)}$
Нітритна кислота	$HNO_2 \rightleftharpoons NO_2^- + H^+$	$5,1 \cdot 10^{-4}$
Бензойна (бензоатна) кислота	$HC_7H_5O_2 \rightleftharpoons C_7H_5O_2^- + H^+$ $(C_6H_5C(O)OH) \rightleftharpoons C_6H_5C(O)O^- + H^+$	$6,14 \cdot 10^{-5}$
Гіпобромітна кислота	$HBrO \rightleftharpoons BrO^- + H^+$	$2,1 \cdot 10^{-9}$
Мурашина (форміатна) кислота	$HC(O)OH \rightleftharpoons HC(O)O^- + H^+$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Фтороводнева (флуорогідрогенова) 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	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}^+$ $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + \text{H}^+$	$5,7 \cdot 10^{-8}$ $1,2 \cdot 10^{-13}$
Карбонатна кислота	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$4,3 \cdot 10^{-7}$ $5,6 \cdot 10^{-11}$
Оцтова (ацетатна) кислота	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^- + \text{H}^+$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Фосфатна кислота	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$ $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$ $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$	$7,5 \cdot 10^{-3}$ $6,2 \cdot 10^{-8}$ $2,2 \cdot 10^{-13}$
Ціанідна (синильна) кислота	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{CN}^- + \text{H}^+$	$4,9 \cdot 10^{-10}$
Оксалатна (щавлева) 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 амонію	$\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1,77 \cdot 10^{-5}$
Гідроксид плюмбуму	$\text{Pb}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{PbOH}^+ + \text{OH}^-$ $\text{PbOH}^+ \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{OH}^-$	$9,6 \cdot 10^{-4}$ $3,0 \cdot 10^{-8}$
Гідроксид цинку	$\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{ZnOH}^+ + \text{OH}^-$ $\text{ZnOH}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{OH}^-$	$5,0 \cdot 10^{-5}$ $1,5 \cdot 10^{-9}$

Кожна з форм характеризується власною константою дисоціації. В розчинах, де є надлишок кислоти, дисоціація відбувається головним чином за лужним типом, у лужному середовищі - за кислотним. В розчинах, які мають помірні значення рН, велике число молекул знаходяться в стані йону з подвійним зарядом (позитивним і негативним):



Це цвітер-йони, вони містяться також в розчинах білків.

9.7 Поняття про активності

Робота хімічної реакції за стандартних умов може бути виражена простим рівнянням, яке містить константу рівноваги:

$$A_{\pi} = RT \ln K \quad (9.7)$$

Якщо підставити в це рівняння константу, виразивши її через концентрації, то вийде неточний результат. Особливо значні відхилення від досліду спостерігаються, коли застосовують такі рівняння до йонних реакцій, де концентрації великі. Чим більша 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, позаяк спрощені уявлення про розчини припустимі лише для сильно розведених розчинів, але робляться вже явно неправильними за великих концентрацій. Для того щоб зберегти звичну і зручну форму вираження закону дії мас, роботи хімічної реакції тощо замість концентрацій вживають активності (а) концентрації, помножені на поправковий коефіцієнт (коефіцієнт активності). В сильно розведеному розчині коефіцієнт активності дорівнює одиниці. Чим концентрованіший 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 їхніх 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 логаритм коефіцієнта активності дорівнює:

$$\lg \gamma = -A z_1 z_2 \sqrt{I} \quad (9.9)$$

У цьому рівнянні A є стала, 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

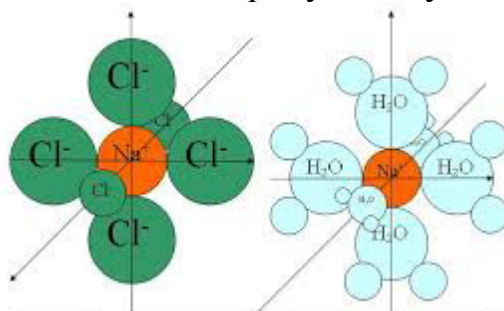
Основна ідея сольватної теорії полягає в припущенні, що між розчинником і розчиненою речовиною відбувається хімічна взаємодія, у висліді якого виходять сполуки - сольвати (від слова solutio - розчин).

Сольватацію в сучасному розумінні слід відрізнити від асоціації. Асоціація - процес скупчення (поєднання) 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, позаяк не цілком зрозуміле питання про природу сольватації. В деяких випадках можна обчислити координаційне число сольватації за даними про межу 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.

За різко вираженої хімічної взаємодії утворюються типові комплексні з'єднання, склад яких надається розрахунку за квантомеханічним методом.

Гідратна оболонка навколо хлориду металу.



Але і за тих випадків, 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 притягання між розчиненими частинками і молекулами розчинника. На малюнку вказано розміщення молекул води в першій гідратній оболонці, йона металу в концентрованому водному розчині хлориду двовалентного металу. Молекули води розташовані у кутах октаедра; великі білі кулі зображують хлорид-йони; в центрі знаходиться йон металу.

Молекули води розташовані по кутах октаедра; великі білі кулі зображують хлорид-йони; в центрі знаходиться йон металу.

При видаленні розчинника, наприклад при упарюванні водних розчинів солей, часто виділяються кристалогідрати - кристали солі, що містять молекули води (у певному співвідношенні до формульної одиниці солі). До них належать відомі сполуки: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Природа йона позначається на ступені його гідратації. Чим менший радіус йона і вищий його заряд, тим за інших рівних умов буде різкіше виражений ефект гідратації, і більше число молекул води він зможе втримати.

9.9 Теплоти розчинення, енергія гідратації

Відповідно до сольватної теорії за розчинення повинен спостерігатися тепловий ефект, позаяк зміна запасу енергії взагалі характерна для хімічних процесів. Дійсно, в більшості випадків розчинення супроводжується тим чи іншим тепловим ефектом. З погляду чисто фізичних уявлень розчинення, наприклад, кристалів солі - це насамперед подрібнення масивного тіла на частинки атомних або молекулярних розмірів. Подрібнення вимагає витрати енергії, і, отже, можна очікувати вбирання тепла і відповідно охолодження розчину. При розчиненні деяких солей, наприклад роданіду чи нітрату амонію, температура розчину насправді падає навіть нижче нуля (до -20°C і нижче). Однак дуже часто виділяється тепло, що вказує на хімічну взаємодію між розчинником і розчиненою речовиною. Так, безводний сульфат міді розчиняється у воді з вивільненням значної кількості тепла. У висліді реакції з водою сульфат утворює кристалогідрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Розчинення його вже не супроводжується вивільненням тепла.

Кількість тепла, що виділяється при розчиненні, залежить від умов розчинення. Якщо потрібно визначити ту кількість тепла, 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 меншої 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 розведений, то відповідну теплоту називають «першою теплотою розчинення». За розчинення 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 розведених. Між теплотою розчинення речовини, енергією кристалічної ґратки і теплотою гідратації цієї речовини або продуктів її дисоціації існує зв'язок. Розглянемо процес розчинення солі. Для руйнування ґратки потрібно витратити енергію. Якщо йони солі за розчинення віддаляються на великі відстані один від одного (виходить нескінченно розведений розчин), то виконана робота дорівнюватиме енергії кристалічної ґратки. В розчині йони приєднують молекули води і енергія в цьому процесі виділяється. Фактична зміна енергії -

теплота розчинення A дорівнюватиме різниці між сумою енергії гідратації йонів $\sum q$ та енергії кристалічної ґратки:

$$A = \sum q - U \quad (9.10)$$

Зрозуміло, що якщо енергія гідратації менше енергії ґратки, то процес гідратації не зможе покрити витрату енергії на відокремлення йонів (на руйнування ґратки) і сіль не перейде до розчину; навпаки, якщо енергія гідратації більше енергії ґратки, відбудеться розчинення. Енергії ґратки обчислюються за термохімічними даними. Теплота розчинення приступна 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. За визначення 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 припущення, що теплоти гідратації йонів цезію і йоду ($\text{Cs}^+ + \text{I}^-$) однакові. Були запропоновані й інші вихідні гіпотези, але припущення К. П. Міщенка, як показали дослідження А. Ф. Капустинського і К. Б. Яцимирського, найкращим чином узгоджується з експериментальними даними.

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. Міщенка, А. М. Сухотина, В. І. Данилова та інші довели існування в розчинах і розтопах неоднорідностей і структур різних типів.

У твердих кристалогідратах молекули води оточують катіони солі, а деякі з них розташовані між катіоном і аніоном. В солях магнію, алюмінію, нікелю, феруму міститься група з шести молекул води, що оточують катіон і

розташованих у кутах октаедра, наприклад: $6\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot$

В сульфаті купруму (II) $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ чотири молекули води розміщуються поблизу йона міді, а п'ята молекула води зв'язана з Оксигеном сульфатної групи. Недисоційовані молекули утворюють сольвати, і зокрема гідрати.



Пентагідрат сульфату купруму (II), п'ятиводний сульфат купруму (II) або моногідрат сульфату тетрааквокупруму (II), одноводний сульфат тетрааквокупруму (II).

Гідрат хлору $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ відомий ще з часів Фарадея, що досліджував цю сполуку. Гідрати газів нетривкі і розкладаються вже за кімнатної температури. За підвищених тисків можна отримати численні гідрати особливого роду. Це продукти втиснення молекул газів в проміжки між молекулами води — клатратні сполуки. Хімічна взаємодія тут виражена слабо. Тут 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 довколишнє 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 «топиться» і зникає.

Невеликі йони, наприклад йон літію, мають впорядковану гідратну оболонку і на будову довколишніх шарів води впливає слабо, великі йони (йон цезію), що володіють менш жорстко організованою гідратною оболонкою, сильніше спотворюють структуру води в шарах, прилеглих до гідратованого йона. У висліді відбувається зменшення густоти (в'язкості) і зростає рухливість йона.

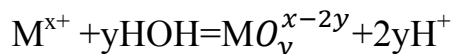
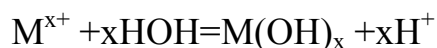
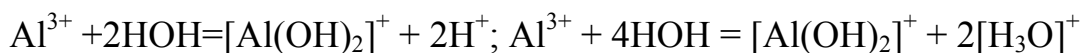
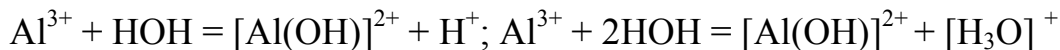
О. Я. Самойлов розвинув теоретичну концепцію, згідно якої для гідратації характерне не зв'язування води йонами, а вплив їх на рух (трансляційний рух) молекул води. Він показав також, що деякі йони знижують, а інші підвищують рухливість молекул води (в цьому випадку спостерігається «негативна гідратація»). Енергія зв'язку молекул води з йоном може бути і дуже великою. Це обставина не позначається на швидкості виміни молекул між гідратною оболонкою і довколишнім середовищем. Для швидкості виміни вирішальною є зміна енергії на малій

відстані між гідратною оболонкою і середовищем. Виміну між гідратною оболонкою і середовищем досліджували ізотопними методами, і з'ясувалося, що швидкість виміни визначається не міцністю сполук, а рухливістю атомів в сполуці і характером зв'язку. Для полярніших зв'язків швидкість виміни буде більшою.

9.11 Крайні випадки взаємодії іона і води

Процес гідратації супроводжується зміною стану йона і молекул води. Поляризаційна дія, яка чиниться йоном на молекули води, виявляється іноді у зміні забарвлення. Блакитне забарвлення розчинів солей купруму пов'язана з поляризаційною дією йона Купруму на молекули води. Замінення молекул води на молекули амоніаку, які ще сильніше поляризуються, призводить до підвищення інтенсивності забарвлення (амінокомплекси купруму забарвлені в темно-синій колір). Електронна оболонка йона металу також відчуває вплив електричних полів молекул розчинника: ефект поляризації є в загальному випадку взаємним.

За ще сильніших взаємодій всередині частинки гідрату може відбутися хімічна реакція. Центральний катіон, сильно притягає гідроксид-йон або Оксиген і відштовхуючи йони Гідрогену, утворює гідроксокатіон, гідроксид або аніон кислоти за схемою:



Йон Гідрогену завжди зв'язаний з однією молекулою води. Сполука або H_3O^+ називається йоном гідроксонію (оксонію або водонію). Йон гідроксонію утворюється у всіх водних розчинах, і слід було б в рівняннях з його участю писати не просто H^+ (такого йона у водних розчинах просто немає), а H_3O^+ . Заради скорочення запису цим правилом зазвичай нехтують.

9.12 Добуток розчинності, йонний добуток. Константа дисоціації.

Вираз константи рівноваги солі, яка дисоціює на йони, спрощується, якщо розчин солі насичений і концентрація постійна. Такі розчини практично найчастіше зустрічаються в аналітичній роботі за дослідження погано розчинних речовин: галогенідів аргентуму, різних сульфідів і т. д. Наприклад, в розчині хлориду аргентуму, що містить осад цієї солі, концентрація молекул хлориду постійна $\text{C}_{\text{AgCl}} = \text{const}$, а тому можна написати:

$$\text{C}_{\text{Ag}}\text{C}_{\text{Cl}^-} = \text{const} = \text{L}_{\text{AgCl}} \text{ (за } T = \text{const)}$$

$$K = \frac{c_{Ag+} \cdot c_{Cl-}}{c_{AgCl}} \quad (9.11)$$

Аналогічне рівняння буде справедливе для будь-якої солі, якщо вона перебуває в насиченому розчині (що знаходиться в рівновазі з твердою сіллю). Добуток концентрацій йонів в такому розчині називається добутком розчинності солі, і позначається скорочено ДР, Lp (Löslichkeit product – нім.), Sp (Solubility product – англ.), ПР – произведение растворимости (моск.).

Величина добутку розчинності відіграє важливу роль для визначення умов, за яких може відбуватися випадання речовини в осад або його розчинення.

Якщо в розчині присутні, наприклад, йони Аргентуму і Хлору, то осад хлориду аргентуму не утворюється до тих пір, поки добуток концентрацій цих йонів залишається меншим, ніж добуток розчинності L_{AgCl} . Але як тільки добуток концентрацій зазначених йонів зробиться більшою за величину L_{AgCl} , почнеться випадання осаду хлориду. Звідси випливає, що концентрації йонів Аргентуму і Хлору можуть бути однаковими або різними, осад утворюється лише тоді, коли добуток $c_{Ag+} \cdot c_{Cl-}$ перевищить L (ДР). З цієї причини розчинність хлориду аргентуму в розчині, який має підвищену концентрацію йонів хлору є меншою, ніж у чистій воді. Цим користуються в аналітичній хімії: для зменшення втрат речовини промивання ведуть водою, що містить речовину, що знижує розчинність осаду. Так, промиваючи осад хлориду аргентуму, додають до води соляну кислоту, при очищенні сульфиду металу користуються розчинністю сірководню і т. д. Аналогічно для дисоціації води $H_2O = H^+ + OH^-$ можна написати:

$$K = \frac{c_{H^+} \cdot c_{OH^-}}{c_{H_2O}} \quad (9.12)$$

Із-за низької степені дисоціації концентрація молекул H_2O практично стала, 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 гідрогенових йонів добуток залишається сталим: $K_w = c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = 10^{-14}$ (за 22°C); так, з підвищенням температури йонний добуток води збільшується.

Якщо розчин нейтральний, то він містить йони Гідрогену і гідроксид-йона в рівних концентраціях, то

$$c_{H^+} = c_{OH^-} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моля/л}$$

Логаритм концентрації водневих йонів, узятий з оберненим знаком, позначається рН. Тоді $\text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+}$ - або, точніше, $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$, a_{H^+} — активність.

В нейтральному середовищі, очевидно, $\text{pH} = 7$, в кислому $\text{pH} < 7$, в лужному $\text{pH} > 7$.

Знаючи рН розчину, наприклад, слабкої кислоти, можна обчислити значення константи дисоціації K_A . Дійсно, припустимо, що є розчин слабкої кислоти, нормальність якого n і рН відомі. Написавши константу рівноваги кислоти:

$$K = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} \text{ берем до уваги, що: } c_{\text{H}^+} = c_{\text{A}^-}$$

Дисоціація води мала, і концентрацією йонів H^+ , утворюваних за рахунок води, можна знехтувати.

$$c_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}}$$

$$c_{\text{HA}} = n - c_{\text{H}^+}$$

Наприклад, якщо взятий 0,1 н. розчин оцтової кислоти, у якої $\text{pH} = 2,87$, то

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{A}^-} = 10^{-2,87} = 1,34 \cdot 10^{-3}$$

$$c_{\text{HA}} = 0,1 - 1,34 \cdot 10^{-3} = 0,099$$

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 рН розчину слабкої кислоти:

$$c_{\text{H}^+} = K_A \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}}$$

але позаяк

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{A}^-}$$

то

$$c_{\text{H}^+}^2 = K_A c_{\text{HA}}$$

$$c_{\text{H}^+} = \sqrt{K_A c_{\text{HA}}}$$

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} [\lg K_A + \lg c_{\text{HA}}] \quad (9.13)$$

Якщо кислота дуже слабка, концентрація недисоційованих її молекул 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 їхні концентрації рівними одиниці, бачимо, що концентрація йонів Гідрогену 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 Гідрогену приблизно складають $1,4 \cdot 10^{-4}$, $1,3 \cdot 10^{-4,5}$, $1 \cdot 10^{-5,5}$, що відповідає значенням pH : 4; 4,5, 5,5. Цей розрахунок, звичайно, наближений, але він зручний для швидкої орієнтації.

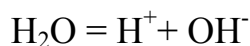
9.13 Протолітична теорія кислот і основ

В хімії довгий час дотримувалися погляду, згідно з яким кислотні властивості розчину повинні бути пов'язані з присутністю в ньому йонів Гідрогену. Останні 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, гідроксид-йонів і навіть молекулі води.

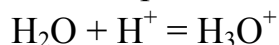
Крім того, були отримані безперечні докази того, що йон Гідрогену у вільному стані взагалі не існує у водних розчинах. Енергія утворення сполуки йона Гідрогену з молекулою води (енергія утворення йона гідроксонію H_3O^+) у деяких випадках становить приблизно 756 кдж / моль йонів (енергія гідратації йона H^+ ще більше - близько 1092 кдж / г-йон) ця енергія настільки велика, що практично можна вважати, що у водних розчинах всі йони Гідрогену зв'язані з молекулами води. Таким чином, не йон Гідрогену 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, здатну за даних умов відщеплювати (відлущувати) протон, а основи сполуки, здатні в даних умовах приєднувати протон:



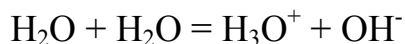
За зміни умов сполука, яка відщеплює протон, може придбати здатність його приєднувати, т. д. Кислота може перетворитися на основу. Наприклад, рівняння:



показує, що вода відіграє роль кислоти, а рівняння

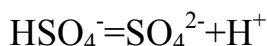
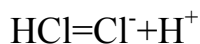
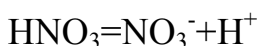


свідчить, що вода може бути і основою, позаяк в цьому випадку вона приєднує протон. Загалом у рівнянні, що виражає йонну рівновагу у воді, одна молекула води відіграє роль основи, а інша - кислоти:



Йон OH^- - основа, позаяк він приєднує протон; до основи належить і амоніак (приєднуючи протон, він переходить в йон амонію). Йон амонію повинен вважатися кислотою, позаяк він може відщепити йон Гідрогену. Взагалі будь-який аніон проявляє в тій чи іншій мірі властивості основи. Наведемо декілька прикладів, що показують, наскільки широким є визначення Бренстеда:

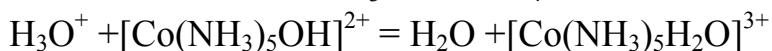
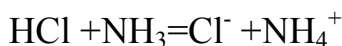
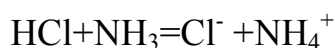
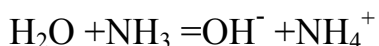
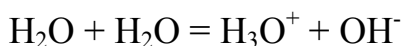
Кислота: Основа:



Позаяк вільних протонів в розчинах немає, то взаємодію кислоти з основою завжди можна виразити загальною схемою:

Такі пари кислот і основ називають спряженими або кореспондуючими.

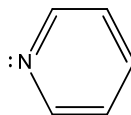
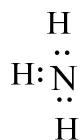
В рівняннях:



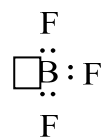
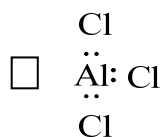
Перші формули зліва відображають [кислоту]₁, другі [основу]₂, а праворуч відповідно до перших формул— це [основа]₁, а другі—[кислоти]₂. Отже кислоти і основи можуть бути як йонами, так і будь-якими молекулами, що здатними до відщеплення або приєднання йонів Гідрогену. Важливим наслідком з теорії Бренстеда є висновок про роль розчинника у визначенні сили кислот.

9.14 Кислоти і основи Льюїса

Досвід показав, що деякі типово кислотні властивості, наприклад здатність змінювати колір індикатора, виявляють не тільки сполуки, що містять йон H^+ . На цій підставі був висунутий загальніший погляд на природу кислот. Г. Льюїс запропонував вважати кислотами речовини, здатні приєднувати електронну пару, а основами - речовини, що мають неуспільнену пару електронів. З погляду Г. Льюїса, основами є, наприклад, амоніак і піридин, позаяк в їхніх молекулах є неподілена пара електронів:

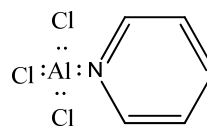
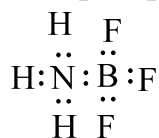


а кислотою буде, наприклад алюміній хлорид, флуорид бору або хром триоксид:



Вони прагнуть приєднати пару електронів.

Взаємодія кислот і основ призводить до утворення сполук, аналогічних солям,— електроні 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 до двофазної системи 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, розподіленого між двома фазами за даної температури, є величиною незмінною (сталю).

Розглянемо газ, що знаходиться в рівновазі з розчином того ж газу в рідині. Позначимо концентрацію газу в рідкій фазі c_1 , а газуватій фазі c_2 :

$$\frac{c_1}{c_2} = \text{const} \quad (10.2)$$

Концентрація газу в газуватій фазі пропорційна його тискові $c_2 = kp$ звідси:

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{c_1}{kp} = \text{const}, \text{ або } c_1 = gp, \quad (10.3)$$

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 тискові даного газу.

В. Г. Хлопін в 20-х роках ХХ ст., досліджуючи розподіл малих кількостей радіоактивних речовин між розчином і твердою кристалічною фазою, ізоморфній з радіоактивною речовиною, довів, що при досягненні термодинамічної рівноваги між кристалами і розчином радіоактивна домішка розподіляється між твердою і рідкою фазами за законом:

$$\frac{c_T}{c_p} = K \quad (10.4)$$

де c_T і c_p — концентрації радіоактивного компонента в твердій і рідкій фазах, а K — стала величина.

Концентрації радіоактивних компонентів у дослідах Хлопіна були дуже малими (10^{-3} — 10^{-10} моль/л), тому за кристалізації склад фаз (розчин, кристали) практично залишався незмінним.

Закон Хлопіна (окремий випадок закону розподілу) виявився дуже корисним в роботах із дослідження рівноваги між розчинами і твердими фазами і у вивченні методів концентрування радіоактивних ізотопів.

10.2 Закон Рауля

Згідно з цим законом тиск пари речовини над розчином дорівнює тиску пари чистої речовини, помноженому на її мольну частку в розчині. Якщо речовини А і В мають в чистому вигляді тиск пари, p_A^0, p_B^0 то в суміші n_A молей А і n_B молей В за тієї ж температури він дорівнюватиме:

Тиск пари А:

$$p_A = p_A^0 \cdot \frac{n_A}{n_A + n_B} = p_A^0 N_A \quad (10.5)$$

Тиск пари В:

$$p_B = p_B^0 \cdot \frac{n_B}{n_A + n_B} = p_B^0 N_B \quad (10.6)$$

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 зниження тиску пари $\frac{\Delta p}{p_0}$ дорівнює мольній частці розчиненої речовини.

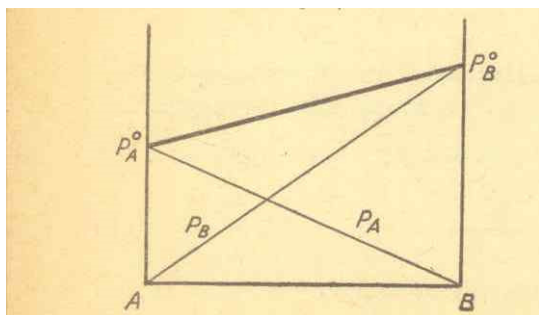
10.3 Склад пари сумішей

Якщо зобразити графічно залежність тиску пари кожної речовини двокомпонентної суміші від його мольної частки, то вийде пряма лінія. Нехай дано речовини А і В. Позначимо їхні 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, позаяк 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 летючіші 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 притягання.



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 більшими за обчислені, 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 меншими за обчислені (негативні відхилення). В деяких випадках ці відхилення настільки значні, що крива загального тиску проходить крізь максимум або мінімум, містять суміші, які киплять за мінімальної або максимальної температур (порівняно з іншими сумішами). Такі суміші киплять за постійної температури і виділяють пару того ж складу (азеотропні суміші).

Зв'язок між складом рідкої і газуватої 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 пари обох фаз однаковий.

10.4 Температура замерзання і кипіння розчинів

Зниження тиску пари розчинника, викликане нелеткою розчиненою речовиною, позначається на температурах кипіння і замерзання розчину. За температури кипіння тиск пари над рідиною має стати рівним зовнішньому тиску, а за температури замерзання тиск пари повинний зробитися рівним тиску пари над затверділою рідиною. Зниження тиску пари призводить до того, що розчин треба нагріти до більшої температури, щоб досягти того ж тиску, за якого закипає чиста рідина. Розчини нелетких речовин, таким чином киплять за температури вищої і замерзають за температури нижчої, ніж чисті розчинники.

Зниження температури замерзання розведених розчинів прямо пропорційне 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 зниження 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 зниження температури замерзання буде криоскопічною 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 криоскопічну константу називають ще мольним зниженням або мольною депресією. Підвищення температури кипіння розчину, що містить 1 моль речовини в 1000 г розчинника, називається ебуліоскопічною константою (для води 0,52).

Теоретично можна показати, що зниження температури замерзання ΔT пов'язане з прихованою теплотою топлення 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 топлення 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:

$$\Delta T = \frac{RT^2}{1000l} \times \frac{g}{M_1}, M_1 = \frac{RT^2g}{1000\Delta Tl} = K \frac{g}{\Delta T} \quad (10.12)$$

де g – наважка речовини, яка припадає на 1000 г розчинника. Це криоскопічна формула. Величина $\frac{RT^2}{lg} = K$ – мольне зниження точки замерзання; для $G = 1000$ г має такі значення: вода – 1,86, бензен – 5,12, оцтова кислота – 3,9, фенол – 7,4°С (криоскопічні 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:

$$\frac{M - 1,86^\circ\text{C}}{g - \Delta T} = \frac{g \cdot 1,86}{\Delta T} \quad (10.13)$$

Отже, якщо виміряти зниження температури замерзання, можна визначити молекулярну масу розчиненої речовини. Метод називається криоскопічним, дає можливість визначати молекулярні маси таких речовин, які розкладаються за нагрівання (наприклад, вибухових) або істотно змінюють свій стан (наприклад, білків, згортаються при нагріванні). Завдяки цій обставині криоскопічний метод широко увійшов в практику наукових лабораторій і є одним з найпотужніших і найуніверсальніших 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, бензен – 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 топлення має меншу розчинність. Чим більша теплота топлення, тим за рівних інших умов розчинність менша. За розчинення руйнуються зв'язки твердого тіла (руйнується кристалічна ґратка), що цілком аналогічно розриву зв'язків при топленні і чим більшу роботу треба на це витратити, тим важче розчинятиметься речовина.

Теоретично поки ще не можна обчислити точно величину розчинності даної речовини в певному розчиннику. Подібність в хімічній природі двох речовин збільшує їхню 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 переконливішим прикладом є вплив числа груп ОН на розчинність. Вуглеводні з довгим відкритим ланцюжком атомів практично в воді

нерозчинні. Якщо ввести в кінцеву групу CH_3 гідроксил, то отриманий спирт володітиме «поверхневою активністю». Його молекула, потрапивши у воду, закріпиться на межі розділу вода - повітря полярною гідроксильною 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 рідин виявляють здатність до необмеженої взаємної розчинності. Так бензен і толуен, вода і гліцерин, вода і етиловий спирт змішуються один з одним у будь-яких співвідношеннях. За всіх цих випадків проявляється та ж загальна закономірність. Рідини з обмеженою взаємною розчинністю утворюють розшаровану систему, наприклад, вода — етер, вода— фенол та ін.

У міру підвищення температури взаємна розчинність зазвичай збільшується і тоді рідини повністю змішуються, утворюючи однорідну масу— межа розділу між розчинами зникає. Температура, за якої настає змішування, називається критичною температурою змішування. Дослідження спектрів вбирання 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 найзагальнішим методом 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 (толоком), який пропускає молекули розчинника (наприклад, води), але затримує частинки розчиненої речовини. Підходящим матеріалом для поршня будуть тваринний міхур, целофан або плівка колодію; вони проникні для води, але затримують рух більших молекул, наприклад молекул цукру. Розчинник проникатиме крізь 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 вища концентрація розчиненої речовини. Ця сила і є осмотичний тиск.

Осмотичний тиск відіграє велику роль в житті клітин, позаяк їхні оболонки стосовно 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, вбирають її, збільшуються в об'ємі, набрякають. При цьому розвиваються дуже великі сили: тиск, що викликається набряканням 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; являє собою той тиск, який чинили б на стінки посудини, яка містить розчин, частинки розчиненої речовини, якщо б ця речовина, перебуваючи в газуватому стані займала весь обсяг розчину; значення p може бути визначене експериментально:

$$p = \frac{n}{V}RT = cRT \quad (10.18)$$

де c є концентрація розчиненої речовини. Для перевірки його треба експериментальним шляхом знайти залежність між осмотичним тиском і концентрацією за даної температури і порівняти результати досліду з величинами осмотичного тиску, обчисленими за рівнянням $p = cRT$. Крім того, за даної концентрації осмотичний тиск повинен бути прямо пропорційний абсолютній температурі розчину.

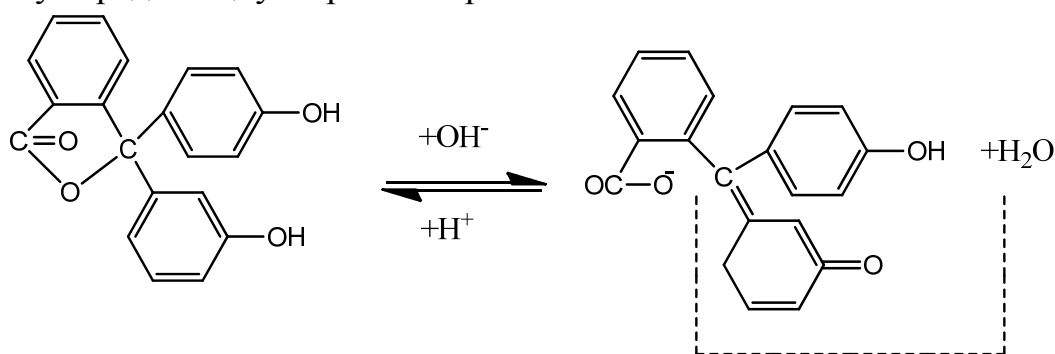
Рівняння $p = cRT$, що отримало назву рівняння Вант Гоффа, було перевірено Пфеффером для одновідсоткового розчину цукру у воді. За $6,8^\circ\text{C}$ осмотичний тиск виявився рівним 0,664 атм, в той час, як за рівнянням Вант-Гоффа вийшло 0,665 атм, за $15,5^\circ\text{C}$, відповідні числа були 0,665 і 0,686 атм. Однак розчини електrolітів і концентрованіші розчини неелектrolітів вже не підлягали цьому рівнянню. Подальший розвиток теорії розчинів показав, що аналогія з газом може розглядатися тільки, як дуже грубе наближення.

10.7 Визначення pH , індикатори

Індикаторний метод вимірювання величини концентрації гідрогенових йонів не належить до числа точних, але практично він зручний і часто застосовується. Метод заснований на використанні зміни забарвлення розчинів деяких органічних речовин (в залежності від pH середовища). Таких речовин багато, навіть звичайний чай може служити грубим індикатором: в кислому середовищі його забарвлення помітно послаблюється, в лужному - стає інтенсивнішим. В хімії застосовують індикатори, колір яких істотно

змінюється у вузькому інтервалі значень рН. Цей інтервал визначає ділянку 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 малиново-червоного забарвлення, а в концентрованих лугах знову знебарвлюється.

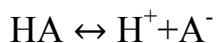
Індикатори являють собою речовини, здатні до електролітичної дисоціації, причому забарвлення йонів у них різне. Зрушення рівноваги дисоціації і призводить до зміни забарвлення. Позаяк зміщення рівноваги викликається і коливаннями концентрації йонів Гідрогену, отже ж, і індикатор повинен бути кислотою або основою. З погляду протолітичної теорії кислотні або основні функції може проявляти як йон, так і недисоційована молекула, тому не можна визначити, яка саме частинка (кислота або поєднання її з основою) буде нейтральною. Наприклад, у фенолфталеїну 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 фенолфталеїну, як видно з наведеного рівняння, обумовлена не просто дисоціацією з відщепленням йона Гідрогену, а супутньою їй перебудовою системи зв'язків в молекулі (йоні) фенолфталеїну. У висліді виникають особливі (хіноїдні) сукупності зв'язків, що зумовлюють появу яскравого червоно-малинового забарвлення. Позаяк різні таутомерні форми знаходяться в стані рівноваги одна з одною, то у гарного індикатора рівновага повинна відповідати значним переважанням забарвленої форми в одному з станів (йонному або молекулярному). Зазвичай індикатори є слабкими кислотами.

Позначимо такий індикатор HA , і нехай вони дисоціюють за схемою:



$$\frac{c_{H^+} \cdot c_{A^-}}{c_{HA}} = K_{\text{інд}}, \quad \frac{c_{A^-}}{c_{HA}} = \frac{K_{\text{інд}}}{c_{H^+}} \quad (10.19)$$

$K_{\text{інд}}$ називається константою індикатора. Очевидно, якщо $C_{A-} = C_{HA}$, то $K_{\text{інд}} = C_{H+}$. Якщо, наприклад A^- забарвлений, а HA безбарвна, то $K_{\text{інд}}$ дорівнює тій концентрації йонів H^+ , за якої 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 барви одного з складових частин суміші і як наслідок зміну загального забарвлення суміші. До досліджуваного розчину додають (1-2 краплі на 5-6 мл розчину) універсального індикатора і отримане забарвлення порівнюють з набором еталонів. Еталони (взірці) являють собою залютовану пробірку з індикатором у 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)

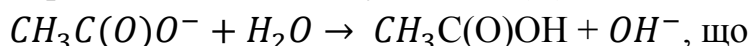
Індикатор	Ділянка переходу рН	Забарвлення	
		В кислішому середовищі	В менш кислому середовищі
Тимоловий синій	1,2-2,8	Червоний	Жовтий
Метилловий оранжевий	3,1-4,4	Червоний	Жовтий
Бромфеноловий синій	3,0-4,6	Жовтий	Блакитний
Метилловий червоний	4,2-6,4	Червоний	Жовтий
Нітрофенол	5,6-7,6	Безбарвний	Жовтий
Феноловий червоний	6,8-7,4	Жовтий	Червоний
Тимоловий синій	8,0-9,6	Жовтий	Блакитний
Фенолфталеїн	8,3-10	Безбарвний	Червоний
Тимолфталеїн	9,2-11,6	Безбарвний	Блакитний
Алізариновий жовтий	10,0-12,0	Жовтий	Ліловий- Оранжево - брунатний
Нітроамін	11,0-13,0	Безбарвний	Ліловий- Оранжево – брунатний
Індиго-кармін	11,6-14,0	Синій	Жовтий

10.8 Вибір індикатора

За титрування (мірничкування) кислих або основних розчинів часто постає 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, титрується слабкою кислотою, наприклад оцтовою, то продукт в розчині буде мати лужну реакцію і т. д. За співвідношень кислоти і лугу, що відповідають повній формальній нейтралізації, рН розчину буде більшою 7. В цьому випадку треба застосувати індикатор, область переходу якого вища 7. Таких індикаторів, звичайно, багато; треба вибрати той, ділянка переходу якого збігається з рН розчину даної солі. Якщо слабка кислота НА дисоціює на H^+ і A^- , то.

$$\frac{K_w}{K_A} = \frac{c_{HA} \cdot c_{OH^-}}{c_{A^-}} \quad (10.20)$$

В цьому рівнянні шуканою величиною є c_{OH^-} . Припустимо, що за титрування утворився 0,1 М. розчин солі. Тоді $C_{Na^+} = 0,1$. За гідролізу $CH_3C(O)ONa$ утворюється одна молекула $CH_3C(O)OH$:



відповідає вивільненню одного йона OH^- ($C_{OH^-} = c_{CH_3C(O)OH}$), а концентрація йонів $CH_3C(O)O^-$ 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 ділянку переходу близько рН=9. Фенолфталеїн цілком задовольняє цій умові. За титрування (мірничкування) сильної кислоти слабкою основою вийде сіль, що має кислу реакцію, і треба буде вибирати індикатор із ділянкою переходу нижче 7. Нарешті, у часі титрування сильної кислоти сильною основою треба застосувати індикатор з ділянкою переходу, близької до 7. Так, для титрування розчинів амоніаку $HC1$ доцільніше вибрати метиловий оранжевий (область переходу близько 4), а для сильних кислот і сильних основ лакмус або тимоловий синій.

10.9 Буферні дії

Розглянемо суміш розчинів слабкої кислоти ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$) та її солі ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{ONa}$). Скорочено позначимо кислоту HA , сіль MeA . Рівняння дисоціації:



У відповідність з рівнянням дисоціації кислот:

$$K = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} \quad (10.22)$$

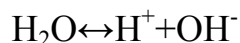
Кислота дисоціює слабо, тому прирівняємо концентрацію аніонів кислоти до концентрації аніонів солі, а концентрацію молекул HA — початкової концентрації кислоти:

$$c_{\text{H}^+} = K \frac{c_{\text{кисл}}}{c_{\text{солі}}} \quad (10.23)$$

Тоді отримаємо просте співвідношення, яке показує, що концентрація йонів Гідрогену визначається відношенням концентрації кислоти до концентрації солі. При розведенні суміші це співвідношення в значних межах зберігає своє значення, отже, концентрація йонів Гідрогену практично не змінюється. При додаванні до суміші будь-якої кислоти надлишкові йони H^+ зв'язуються аніонами A^- ; додавання лугу (підвищення концентрації OH^-) викликає зв'язування OH^- йонами H^+ . І в тому, і в іншому випадках рівновага дисоціації кислоти зрушується. За достатніх концентрацій кислоти і солі це мало відбивається на концентрації йонів H^+ , а також розчин володіє «буферною» дією - зберігає характерне для нього значення pH за розведення, додавання кислот або лугів. Буферні системи відіграють величезну роль в біології, позаяк автоматично регулюють кислотність клітинного соку, забезпечуючи тим самим оптимальні умови для роботи ферментів і гормонів.

10.10 Гідроліз

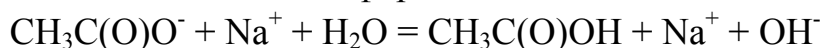
Сутність процесу гідролізу полягає в зрушенні хімічної рівноваги дисоціації води під впливом взаємодії води з розчиненою речовиною. Розглянемо спочатку гідроліз солей. Напишемо рівняння дисоціації води:



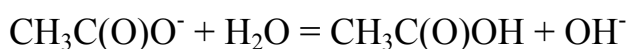
Рівновага в цій реакції встановлюється швидко, і, поступово, можна написати, що за даної температури $c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = K_{\text{W}}$. Тому якщо аніон солі зв'язує йон Гідрогену, то підвищується концентрація йона OH^- і розчин робиться лужнішим; якщо ж один з йонів солі пов'язує йон OH^- , то підвищується концентрація йонів H^+ і розчин набуває кислотної реакції. Гідролітичні реакції не протікають до кінця і є зворотними. У висліді

гідролізу встановлюється новий рівноважний стан, і тоді в загальному випадку рН розчину відрізнятиметься від 7.

Нехай сіль утворена сильною основою і слабкою кислотою. За приклад можна взяти ацетат натрію $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{ONa}$. В розчині цієї солі є йони натрію і йони ацетату. Йони $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ зв'язують йони H^+ , концентрація їх зменшується і відповідно з рівнянням $c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = K_w$ зростає концентрація йонів OH^- . У висліді реакція розчину робиться лужною. Написавши рівняння реакції між сіллю і водою в йонній формі



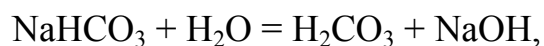
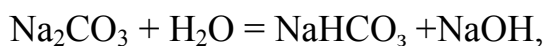
і скоротивши символи загальних йонів зліва і справа (йони натрію), бачимо, що процес гідролізу зводиться до зв'язування йонів Гідрогену води аніонами солі:



Реакція гідролізу протилежна реакції нейтралізації, і до даного рівноважного стану можна прийти і «зліва» і «справа», т. д. Взявши в якості вихідних речовин кислоту і основу або сіль і воду.

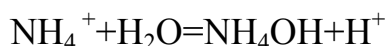
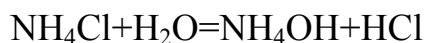
Солі, утворені сильними основами (що містять катіони типових металів) і слабкими кислотами, мають в розчині лужну реакцію, (рН розчину таких солей вище 7). Позаяк гідроліз в цьому випадку обумовлений зв'язуванням йонів Гідрогену аніонами солей, то солі називають такими, які гідролізують за аніоном.

Іншими прикладами солей, що створюють в розчині лужну реакцію, можуть служити KCN , Na_2CO_3 , $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Якщо сіль утворена аніоном із зарядом, більшим за одиницю, то гідроліз протікає східчасто, наприклад:



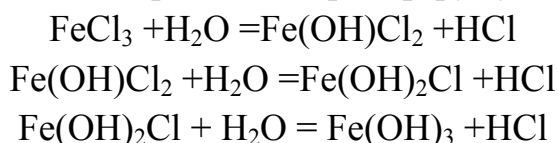
причому утворюються кислі солі. Рівновага в окремих реакціях може бути сильно зрушена за зміни умов. Так, при кип'ятінні розчину гідрогенкарбонату натрію вугільна кислота розкладається і видаляється з розчину практично повністю. В розчині залишається тільки гідроксид натрію.

Припустимо тепер, що в розчині знаходиться сіль, утворена слабкою основою і сильною кислотою, наприклад хлорид амонію. Тоді йони амонію зв'язуватимуть гідроксид-йони, що утворюються за дисоціації води, і концентрація йонів Гідрогену внаслідок цього зросте:

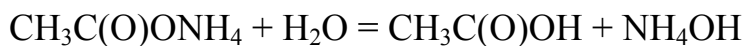


Реакція розчину буде кислою, рН буде меншим за 7. Отже, солі, утворені слабкою основою і сильною кислотою, дають в розчині кислотну

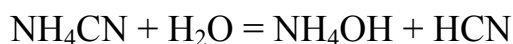
реакцію (солі гідролізують за катіоном). Більшість металів утворюють з сильними кислотами солі цього типу. Якщо метал має валентність, більшу за одиницю, то гідроліз його солей набуває східчастого характеру, причому утворюються основні солі, наприклад хлорид феруму гідролізує:



Сіль може бути утворена слабкою основою і слабкою кислотою. За цього випадку внаслідок гідролізу виходять продукти які слабо дисоціюють, причому реакцію розчин може набувати нейтральну, кислу або лужну, зважаючи на те, яка з отриманих речовин краще дисоціює. Так, ацетат амонію $\text{CH}_3\text{C(O)ONH}_4$, взаємодіючи з водою, дає оцтову кислоту і гідроксид амонію:

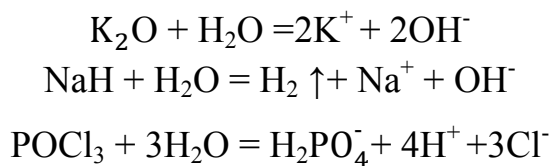


Сіль гідролізує за катіоном і аніоном. Константи дисоціації кислоти і основи в цьому випадку практично однакові, і тому реакція розчину нейтральна. За гідролізу ціаніду амонію NH_4CN реакція розчину буде слабколужною:



позаяк константа дисоціації синильної кислоти приблизно в 1000 разів менша за константу дисоціації гідроксиду амонію.

Зміна концентрації йонів Гідрогену і відповідно гідроксилу (зрушення рівноваги дисоціації води) викликають не лише солі, а й оксиди, гідриди, хлорангідриди та інші сполуки, які взаємодіють з водою, наприклад:



10.11 Константа гідролізу

Константою гідролізу називають константу рівноваги реакції гідролізу. Наприклад, гідроліз ацетату натрію $\text{CH}_3\text{C(O)O}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{C(O)OH} + \text{OH}^-$ характеризується константою рівноваги:

$$\frac{c_{\text{CH}_3\text{C(O)OH}} \cdot c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{CH}_3\text{C(O)O}^-}} = K_{\text{гидр}}$$

Концентрація води практично стала і тому у вираз константи не входить. Позаяк $c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = K_w$

$$K_{\text{гидр}} = \frac{c_{\text{CH}_3\text{C(O)OH}} \cdot c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{CH}_3\text{C(O)O}^-}} = \frac{c_{\text{CH}_3\text{C(O)OH}} K_w}{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{CH}_3\text{C(O)O}^-}} = \frac{K_w}{K_{\text{CH}_3\text{C(O)OH}}}$$

або в загальній формі:

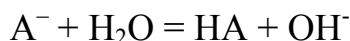
$$K_{\text{гiдр}} = \frac{K_w}{K_{\text{кисл}}} \quad (10.24)$$

Це важливе співвідношення дозволяє за константою дисоціації слабкої кислоти ($K_{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}}$) вирахувати константу гідролізу солі цієї кислоти із сильною основою. Аналогічно для солі, утвореної основою і сильною кислотою, знайдемо:

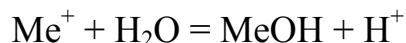
$$K_{\text{гiдр}} = \frac{K_w}{K_{\text{осн}}} \quad (10.25)$$

Це значить, що, чим більше, дисоційована кислота (1-й випадок) або чим більше дисоційована основа (2-й випадок), тим меншим буде гідроліз відповідної солі.

Ступінню гідролізу називається відношення числа формульних одиниць солі, що піддалися гідролізу, до загального числа формульних одиниць солі. Рівняння гідролізу показує, яким способом можна посилити або послабити гідроліз, змінити степінь 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 рівновага цієї реакції зрушується праворуч за зв'язування йонів OH^- (додавання кислоти). Навпаки, гідроліз буде послабленим, якщо збільшити концентрацію йонів OH^- . Змінюючи відносний вміст води і сол, тобто збільшуючи або зменшуючи концентрацію A^- і H^+ , можна також варіювати степінь гідролізу. Розведення розчину збільшує гідроліз. Сіль, утворена сильною кислотою і слабкою основою, має кислу реакцію, і її гідроліз в загальній формі для одновалентного катіона виражається рівнянням:



Звідси впливає, що гідроліз посилиться і рівновагу реакції буде зрушено праворуч при додаванні до розчину солі речовин, що зв'язують йони Гідрогену, наприклад основ, а також аніонів слабких **кислот** (CO_3^{2-} , PO_4^{3-}). Зрозуміло, що за зміни концентрації солі також можна змінювати степінь гідролізу. Надлишок кислоти зрушить рівновагу ліворуч (придушить гідроліз). Константа дисоціації води зростає з температурою, з цієї причини степінь 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 меркурію. Це наслідок сильного гідролізу солі, утвореної слабкою основою. Таблиця дає уявлення про порівняльну здатність

гідроксидів до дисоціації, тобто про їхню основність. Амфотерні гідроксиди можуть дисоціювати, відщеплюючи гідроксид-йони (дисоціація за основним типом) або відщеплюючи йон Гідрогену (дисоціація за кислотним типом). Дисоціація за основним типом переважає в кислому середовищі, за кислотним - в лужному.

Дисоціацію гідроксиду алюмінію можна зобразити за схемою:



Кислотний тип

Основний тип

Фактично процес дисоціації амфотерних гідроксидів досить складний і часто супроводжується утворенням комплексних йонів. Так при дисоціації $\text{Be}(\text{OH})_2$ за основним типом $\text{Be}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Be}^{2+} + 2\text{OH}^-$, 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 за гідролізу

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 феруму, прийнявши, до уваги, що йон Феруму 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 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, точніше $\text{Fe}(\text{OH}_2)_6^{3+}$.

3. У внутрішній гідратній оболонці одна з молекул води відщеплює протон: $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{OH}_2)_5\text{OH}]^{2+} + \text{H}^+$.

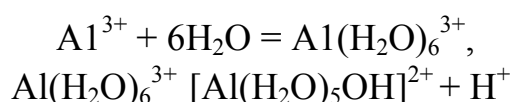
4. Протон утворює йон гідроксонію: $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+$

Процеси 2, 3, 4, проходять практично одночасно і призводять до рівноваги:



Отже, йон слабкої основи (йон Феруму) зв'язує OH^- води, попередньо приєднавши до себе молекулу води. Гідроліз тут є реакцією, яка відбувається всередині координаційної сфери комплексу. Можна також сказати, що комплекс $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ відіграє роль слабкої оксокислоти. Якщо замість Fe^{3+} взято Fe^{2+} , то кислотність розчину буде меншою, позаяк кислота $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$ має меншу константу дисоціації, адже йон H^+ не так сильно відштовхується від йона з меншим позитивним зарядом (Fe^{2+}).

Цілком аналогічно гідролізу хлориду феруму 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:



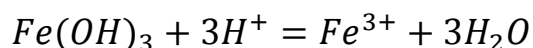
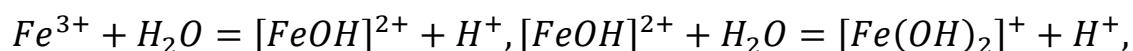
і виходить слабка оксокислота. Йон $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ віддає і другий протон, так, що утворюється $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$. Якщо ж рН розчину вищий за 3, то відщепляється третій протон – виходить $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3$. З розчину $\text{Al}(\text{OH})_3$ випадає в осад, утримуючи при цьому невизначену в залежності від умов кількість води.

Рівняння сумарної реакції (будемо мати на увазі, що фактично кожен протон гідратований) може бути записане так:

- 1) $\text{AlCl}_3 = \text{Al}^{3+} + 3\text{Cl}^-$
- 2) $\text{Al}^{3+} + 6\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$
- 3) $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+} + \text{H}^+$
- 4) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+ + \text{H}^+$
- 5) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+ \rightleftharpoons \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3 + \text{H}^+$
- 6) $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{OH})_3 + (3-x) \text{H}_2\text{O}$

Розчинність $\text{Al}(\text{OH})_3$ дуже мала і становить всього близько 10^{-8} моль/л. Видалення молекул $\text{Al}(\text{OH})_3$ з розчину викликає зниження концентрації цих молекул в розчині і відповідно зрушення рівноваги праворуч (6). Це в свою чергу зміщує праворуч рівновагу (5). В результаті, якщо середовище слабколужне, майже весь алюміній переходить до осаду.

Сучасні дослідження продуктів гідролізу солей металів показали, що серед них часто зустрічаються багатоядерні комплексні сполуки. Так, гідроліз солей феруму (III) призводить до утворення таких сполук:



Гідроліз, різні взаємодії між йонами, які призводять до утворення комплексів, а інколи окисно – відновні реакції роблять більшість процесів досить складними. Уяву про розчинення солі як про процес, пов'язаний тільки з дисоціацією її на катіони або аніони, часто не відповідає дійсності. Так, наприклад, в насиченому розчині дихлориду меркурію сулеми за присутності металічної ртуті містяться такі частинки: Hg_2^{2+} , Hg_2OH^+ , HgOH^+ , HgCl^+ , Hg_2Cl^+ , H^+ , Hg^{2+} , $\text{Hg}(\text{OH})_2$, OH^- , HgCl_2 , HgCl_3^- , HgCl_4^{2-} .

Визначення концентрацій всіх цих частинок вимагає розрахунку відповідних констант рівноваги і є результатом трудомістких і марудних досліджень. Відомості про фактичний якісний і кількісний склад розчинів деяких електролітів наведений в таблиці (див. таб. 7 наприкінці підручника).

Для правильного уявлення про властивості того чи іншого розчину кількісні характеристики мають велике значення. Так, в 0,1М розчині середнього ортофосфату натрію Na_3PO_4 концентрація йонів рівна: $[\text{PO}_4^{3-}] = 6,9 \cdot 10^{-2}$, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 2,2 \cdot 10^{-7}$, $[\text{HPO}_4^{2-}] = 4,0 \cdot 10^{-2}$, $[\text{OH}^-] = 4,0 \cdot 10^{-2}$. Велика концентрація гідроксид-йонів вказує на високу лужність розчину; рН в цьому випадку дорівнює 12,6. Ортофосфат натрію - сильна основа, майже така ж, як гідроксид натрію (Д. Батлер).

10.13. Типи кислот

Кислоти ділять на дві групи: оксокислоти, у яких зв'язок між атомами неметалу і Гідрогену здійснюється через Оксиген, і бінарні кислоти, в молекулах яких Гідроген зв'язаний з неметалом безпосередньо. Прикладом оксокислот може слугувати сульфатна, нітратна, гіпо(недо)хлоритна тощо.

Прикладами бінарних кислот є:

- флуоридна (фторидна) H_2F_2
- хлоридна HCl
- бромідна HBr
- йодидна HI

Силу оксокислот можна приблизно оцінити за наступним простим правилом: послідовні константи дисоціації цих кислот відносяться один до одного як 1: 10^{-5} : 10^{-10} (величина першої константи дисоціації залежить від числа атомів Оксигену, зв'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 приблизно дорівнювати 10^{-12} , насправді друга константа дорівнює $4,7 \cdot 10^{-11}$. Неточність пов'язана з тим, що значна частка кислоти знаходиться в розчині у вигляді CO_2 .

Друге правило має і кількісне вираження: якщо число атомів Оксигену (надлишкових над числом атомів водню) дорівнює нулеві (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 атомів Гідрогену, дорівнює 2 або 3 - константа дорівнює 10^3 або 10^8 (наприклад, H_2SO_4 , HMnO_4).

До дуже слабких кислот належать:

- ✓ гіпохлоритна, гіпобромітна, гіпойодитна, силікатна, боратна, арсенітна, стибітна і т. д.; до слабких – сульфітна, фосфатна, арсенатна, нітритна, йодатна) та ін.

До сильних належать:

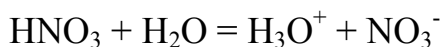
- ✓ сульфатна, хлоратна (також ціанатна HOCN і тіоціанатна (роданогідрогенова) HSCN).

До дуже сильних

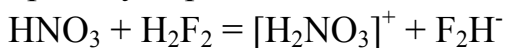
- ✓ перхлоратна, перброматна, перманганатна, флуоро(фторо)фосфатні кислоти. До бінарних кислот належать галогеногідрогенові кислоти. Всі вони, за винятком флуорогідрогенової (фтороводневої) кислоти, є сильними кислотами. Слабкість фтороводневої кислоти пояснюється великою міцністю зв'язку між атомами Гідрогену і Флуору (сильнополярного ковалентного H-F та гідрогенового (водневого) $\text{H-F} \cdots \text{H-F}$).

10.14 Сила кислот

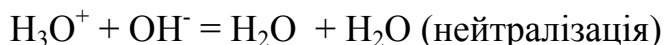
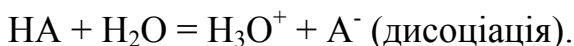
Процеси гідратації або в загальному випадку сольватації, обумовлені розпадом молекул (або кристалічної ґратки) на сольватовані йони. Цим пояснюються і ті відмінності, які спостерігаються при дисоціації даного з'єднання в різних розчинниках. Припустимо, що в певному розчиннику розчиняють кислоту. Під цим терміном слід розуміти (у відповідності 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, врешті ступінь дисоціації, за яким 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 виявляє себе як типова кислота, в іншому випадку виявляє себе як дуже слабка кислота або навіть виявляє властивості основи. Так, наприклад, азотна кислота у водному розчині поводить себе, як сильна кислота внаслідок реакції:



(гідроксонійовий йон, мабуть, ще додатково гідратується), але в рідкому фтороводні азотна кислота виявляє властивості основи; молекула HNO_3 в цьому випадку приєднує протон:

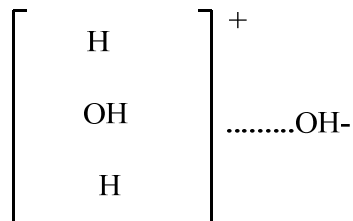


За всіх випадків переходу протона від кислоти до іншої молекули (узагальненої основи) першою стадією є утворення водневого зв'язку. Це стосується як процесу дисоціації, так і реакції нейтралізації кислоти основою. Обидва ці процеси схожі за механізмом:



В першому випадку водневий зв'язок утворюється між AH і H_2O : A^-

H... OH₂ в другому – між H₃O⁺ і OH⁻



Йон Гідрогену (протон) має здатність приєднуватися до більшого числа різних молекул, що мають неподілену пару електронів; приєднуючись до води, він утворює йон гідроксонію H₃O⁺, приєднуючись до амоніаку - йон амонію – NH₄⁺, з аніліном утворюється йон аніліновію C₆H₄NH₃⁺, з толуїдин - йон толуїдинонію CH₃C₆H₃NH₃⁺

В наведених розчинах кислот дисоціація також визначається взаємодією протона з молекулою розчинника. З цієї причини бензойна (бензоатна) кислота дуже добре дисоціює в рідкому амоніаку. Молекула амоніаку 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 амоніаковому розчині і слабкою в водному.

Зниження енергії зв'язку між Гідрогеном і неметалом в безоксигенових кислотах, збільшення дипольного моменту молекули кислоти – являють собою фактори, що сприяють дисоціації. Теоретично розрахунок константи дисоціації кислоти можна провести для безоксигенових кислот, якщо відомі фізичні характеристики процесів випаровування і дисоціації в газуватій фазі, іонізаційний потенціал, спорідненість до електрона і абсолютні ентропії кислоти та її йонів. Розрахунок заснований на круговому процесі.

Переведемо подумки кислоту НА до стану газу. Нехай процесу НА_р – НА_г відповідає зміна ентальпії ΔH_3 (в калоріях). Всі розрахунки вестимемо на 1 моль кислоти у водному середовищі.

Нехай тепер НА дисоціює в газі на атоми Н і А, для цього потрібна енергія дисоціації E_d . Припустимо, що Н переходить в йон Н⁺, для цього треба витратити енергію I (потенціал іонізації в розрахунку на 1 моль-атомів). Атом А нехай приєднає електрон – вивільниться енергія E_c (спорідненість до електрона). Переведемо газові йони в розчин (водний). Йони гідратуються, і вивільняється теплота, рівна зміні ентальпії (процеси ведуть за незмінних Т і р) ΔH_1 і ΔH_2 . У висліді отримуємо замість 1 моль кислоти 2 моль йонів Н⁺ і А⁻. Те ж саме станеться, якщо 1 моль кислоти прямо диссоціює на йони. Якщо дисоціація відповідає зміні ентальпії ΔH_p° то за законом Гесса можна написати рівність:

$$\Delta H_p^\circ = \Delta H_2 + \Delta H_2 - \Delta H_3 + E_d + I + E_c \quad (10.26)$$

а для HCl, наприклад:

$$\Delta H_2 + \Delta H_2 = -348,8; \quad \Delta H_3 = -4,2; \quad E_d + I - E_c = 331;$$

За табличними даними знаходять абсолютну ентропію. Ентропія реакції дисоціації дорівнює:

$$\Delta S^0 = S_{HA}^0 - (S_{H^+}^0 + S_{A^-}^0) \quad (10.27)$$

Знаючи ΔH_p , ΔS^0 , можна вичислити і ізобарний потенціал реакції, точніше ΔG^0

$$\Delta G^0 = \Delta H_p - T \Delta S^0 \quad (10.28)$$

Всі термодинамічні величини є стандартними (відносяться до стандартних умов). Тому $\Delta G^0 = RT \ln K$ і знаючи ізобарний потенціал, легко знайти рівновагу дисоціації кислоти. Для HCl вирахована величина $\lg K = 7$ співпадає з досліджуваною.

10.15 Колоїдні системи

До колоїдних систем належить велике число розчинів як рідких, так і твердих, а також систем, що складаються з твердих або рідких частинок у газовому середовищі.

Розміри колоїдних частинок в більшості випадків перевершують розміри молекул, хоча це і не є загальним правилом. Колоїдні частинки часто являють собою скупчення окремих молекул і можуть мати як аморфну, так і кристалічну будову. Колоїдні розчини високомолекулярних і полімерних сполук містять дуже великі молекули; ці молекули іноді утворюють скупчення агрегатів (як це спостерігається, наприклад, в розчинах білків), а іноді зберігають індивідуальність так, що кожна молекула являє собою рівночасно і колоїдну частинку. Більший чи менший ступінь подрібнення масивної речовини, з якої утворилися колоїдні частинки, називається ступеню 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 погляду термодинаміки, характерною рисою колоїдних систем є їхня нерівноважність. Розчин «істинний», наприклад, розчин хлориду натрію у воді, ізольований від зовнішніх взаємодій, зберігає незмінним свій стан за заданих умов, скільки б часу не минуло 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 нетривкий або лабільний. За певних умов можна отримати і термодинамічно рівноважний колоїдний розчин. До розчинів такого типу належать 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). Позначимо твердий стан Т, рідкий - Р і газуватий - Г. Тип колоїдної системи зазначимо, вказавши першою літерою стан дисперсної фази, а другою – стан середовища.

Відомо кілька типів колоїдних систем.

1. Колоїдні системи в газах:

Т – Г (наприклад, дим або пилюка в атмосфері);

Р – Г (тумани, хмари).

Якщо середовищем є повітря, то системи називають аерозолями.

2. Колоїдні системи в рідинах:

Т – Р – суспензії (ступінь дисперсності $10^{-3} - 10^{-5}$), золі (ступінь дисперсності $10^{-5} - 10^{-7}$ см);

Р – Р – емульсії (наприклад, олія у воді);

Г – Р – піни.

3. Колоїдні системи в твердих тілах:

Т – Т (наприклад, рубінове скло, в якому частинки золота розподілені в масі скла, гума з наповнювачем і т. д.);

Р – Т – тверді емульсії (ртуть у парафіні, мінерали з рідкими включеннями);

Г – Т (пінопласти, пемза – природна тверда піна).

Колоїдні системи в силу своєї гетерогенності розсіюють світло (опалесценція). На цій підставі розроблені оптичні методи визначення дисперсності колоїдних систем: ультрамікроскопія, нефелометрія.

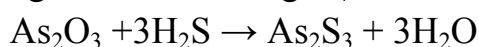
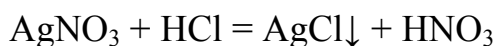
В ультрамікроскопі використано принцип розсіювання світла (явище Тіндалля) частинками в напрямку, перпендикулярному падаючому променю. Молекули середовища дають дуже слабе світлорозсіювання, і колоїдна частинка в ультрамікроскопі здається яскравою крапкою на темному тлі. Під сучасну пору широкого застосування набув протічний ультрамікроскоп. Цей прилад, сконструйований Б. В. Дерягіним і Г. Я. Власенком, застосовувався спочатку для дослідження аерозолів. Особливістю протічного ультрамікроскопа є можливість спостереження частинок у потоці, які рухаються уздовж осі мікроскопа. Дуже плідним виявилось і застосування методів електронної мікроскопії для дослідження колоїдних систем. Електронний мікроскоп дозволяє робити електронографічні 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 – подрібнення. Спосіб конденсації зводиться до вибору певної хімічної реакції і умов синтезу, за яких колоїдні частинки постають з молекул, йонів або атомів. Наприклад, золь гідроксиду феруму можна отримати, нагріваючи розчин хлориду, що піддається гідролізу:



Золі галогенідів і сульфідів арсену утворюються за об'ємними реакціями:



Спосіб диспергації полягає у подрібненні речовини в рідкому середовищі за допомогою різних дробарок, кульових млинів, колоїдних млинів, вібропомолів. Диспергування може бути також здійснене за допомогою ультразвуку або електророзпорошувача 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 зумовлює стрибок (скік) потенціалу за переходу від поверхні колоїдної частинки до внутрішніх зон розчину.

Йони міцно утримуються на колоїдній частинці і обумовлюють її заряд та потенціал (потенціали, які визначають йони). Йони протилежного за знаком заряду розташовуються у довкіллі. Внаслідок теплового руху концентрація цих «протиіонів» більш-менш плавно зменшується в міру 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 обкладинках 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 за тих випадків, коли дисперсним середовищем є рідина, зокрема вода. Частинки аерозолів (наприклад, частинки пилюки в повітрі або в газах заводських печей) також несуть на поверхні електричний заряд, що виникає внаслідок

адсорбції йонів або тертя. Нейтралізуючи його, можна викликати осадження пилових частинок. На цьому засноване очищення газів від пилу. Гази, що підлягають очищенню, пропускають між електродами, що мають високий потенціал (50 000 В). Частинки 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 вислідом порушення агрегатної стійкості колоїдної системи. Цей процес полягає в агрегації частинок, які диспергують з наступним випаданням в осад. Коагуляція золів і суспензій може бути спричинена введенням до колоїдної системи електролітів, неелектролітів, зниженням температури, кип'ятінням, струшуванням, дією сонячного світла, додаванням сторонньої твердої фази, перемішуванням. У процесі коагуляції відбувається зміна кольору, скаламутнення, випадання осаду. На малюнках VIII, IX і X показані пізні стадії коагуляції золя $\text{MnO}(\text{OH})_2$, що утворюється внаслідок реакції окиснення сульфїту натрію перманганатом в нейтральному середовищі. Коагуляція протікає дуже швидко, позаяк розчин містить різні електроліти. Світло-жовтий золь $\text{MnO}(\text{OH})_2$ темніє, з нього виділяються брунатні частинки, злипаються у великі пластівці, видні неозброєним оком. Пізні стадії коагуляції, що характеризуються утворенням осаду, називаються седиментацією. Іноді золь застигає до гелю (концентровані суспензії глини, концентровані золі силікатної кислоти).

Існують загальні закономірності електролітної коагуляції золів і суспензій, так звані правила коагуляції:

1. всі електроліти, взяті за певної концентрації, здатні коагулювати колоїдні системи;
2. для коагуляції необхідна якась певна кількість електроліту, що визначає «поріг коагуляції»;
3. коагуляція розпочинається поблизу ізоелектричного стану;
4. коагулюючим є йон, за знаком протилежний заряду частинки;
5. коагулююча дія йонів зростає з їхньою валентністю. Пороги коагуляції електролітів з одно-, дво- і тризарядними 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 порогові коагуляції.

Явища коагуляції поширені в природі і часто становлять предмет досліджень в біології, техніці та промисловості.

Випадання значних опадів з річкової води в місці впадання річки в

море є наслідок коагуляційних процесів, що протікають під дією електролітів морської води.

Абсолютно аналогічний процес застосовується в техніці водоочищення: до очищуваної води додають солі алюмінію і трохи лугу – осад $\text{Al}(\text{OH})_3$, який коагулює, захоплює із собою частинки домішок і вода «просвітлюється».

Хмари являють собою дрібні краплі води в повітряному середовищі (аерозоль); за цього випадку укрупнення частинок і подальше випадання великих крапель може бути викликане введенням до хмар-частинок йодиду аргентуму, пухкого дуже розпушеного $(\text{SiO}_2)_n$ («аеросилу») або кристаликів твердої вуглекислоти, що відіграють роль центрів кристалізації (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 лікар, біолог, кухар, інженер і хімік однаково зацікавлені в прогресі науки про колоїдні системи.

10.18 Основні уявлення теорії фаз

Фаза, компонент, степінь вільності

Теоретичне і практичне значення теорії фаз в тому, що її об'єктами є різноманітні фізичні і фізико-хімічні системи, що мають велике значення в багатьох областях науки і техніки. Висновки теорії фаз важливі у вивченні властивостей стопів, розчинів, силікатних матеріалів, мінералів і т. д. Фазою називають, однорідну частину системи, відокремлену від інших складників 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. Рідка вода і пара, звичайно, складаються з молекул, які рухаються, в цій малій ділянці всередині фази може виявитися більше чи 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 частинки, розміри яких значно перевищують середні розміри атомів і молекул.

Важливою особливістю фази є існування у кожної з них власного рівняння стану. Так, газувата 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 складніше, а для рідини взагалі неможливо 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 – є концентраціями 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-якої фази.

У кожній фазі даний компонент (складник, зложня, сучастка) 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 степенів свободи системи (не плутати з механічними степенями свободи).

Основним завданням теорій фаз є визначення числа перенесених, які можна вільно змінювати без порушення рівноваги системи. Якщо за заданого числа 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.

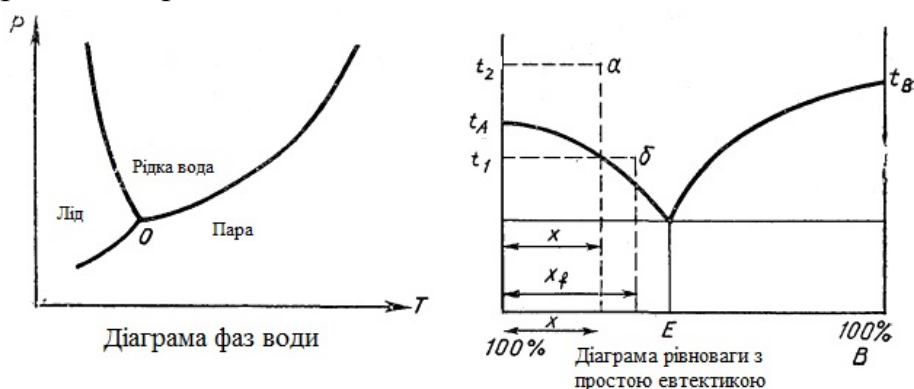
Правило фаз Гіббса

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 степенів вільності (Φ) (n) і числа компонентів (k). Рівняння, згідно правила 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, яке впливає з рівняння $\Phi = k + 2 - n = 3 - n$ не може бути більше трьох: за фаз, рівних трьом, однокомпонентна система не має степенів свободи. Прикладом однокомпонентних систем може служити система, утворена водою за різних агрегатних станів. Якщо вода знаходиться за стану пари, то точки, що представляють стан пари $p-T$, на діаграмі займуть деяку частину координатної площини. У цій ділянці можна довільно вибирати тиск і температуру, і пара не може перетворюватися ні на воду, ні на лід. Точки, що зображують різні стани рідини, і які відповідають різним значенням тиску і температури, за яких існує рідка вода, теж займуть деяку частину координатної площини. Так само маємо справу і з твердою фазою — льодом; він теж може існувати за різних тисків і температур і, отже, точки, які відображають його стан, займуть певну ділянку — «ділянку льоду».

На діаграмі фаз води є всього одна точка (потрійна точка), умови якої відповідають рівновазі вода — лід — пара. 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 — пара — вода є, таким чином, нонваріантною системою; вона існує тільки за $+ 0,0075^\circ \text{C}$ і тиску водяної пари 4,6 мм рт. ст.



Діаграма стану.

А і В не утворюють твердих розчинів один з одним.

У двокомпонентних системах $k = 2$, $\Phi = 2 - n + 2 = 4 - n$. Отже, $\Phi = 0$. Система нонваріантна за $n = 4$. Розглянемо систему тверда речовина — лід — розчин — пара. Якщо система нонваріантна, то в рівновазі знаходяться чотири фази: пара, рідкий розчин, твердий розчинник і тверда речовина. Ці фази співіснують тільки за строго визначених і єдиних значень p, T, c (концентрація розчиненої речовини). Якщо система складається з розчину і пари, $n = 2$ і $\Phi = 2 - 2 + 2 = 2$, система диваріантна: можна довільно змінювати дві змінні, наприклад задавати будь-яку температуру і концентрацію, тоді тиск буде

цілком визначеним. Вираз «довільно змінювати» припускає, що існуюча величина все ж обмежена. Наприклад, температура для системи, що складається з рідкої води, обмежена знизу температурою замерзання, згори - критичною температурою, вище якої вода не може існувати в рідкому вигляді.

Кріогідрати і стопи

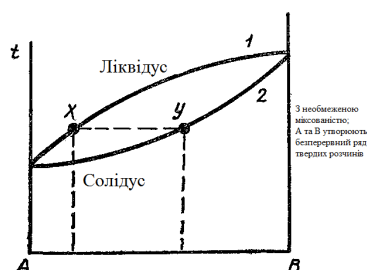
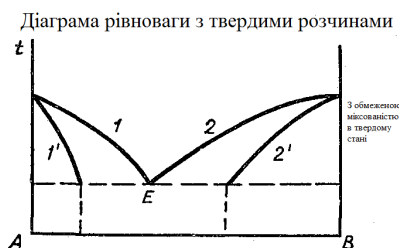
Загальні висновки правила фаз справедливі для всіх систем незалежно від хімічної природи компонентів. Деякі системи, наприклад розчини солей, стопи, мають велике практичне значення і вивчені особливо докладно. Нехай до речовини А додано трохи речовини В. Температура топлення А від цього знизиться (знизиться температура рівноваги між речовиною А і розтопом). Побудувавши ряд точок на діаграмі склад - температура, отримаємо криву залежності температури рівноваги між А і розтопом від складу розтопу. Вважатимемо, 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 розтоп. У двокомпонентній системі за чотирьох фаз число вільностей дорівнює нулеві; точка перетину кривих при цьому не може зрушуватися.

Суміш А і В у точці Е, якщо А і В - метали, називають евтектикою. Якщо одна з речовин – вода, а інша, наприклад, сіль, то їхню 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 тощо.

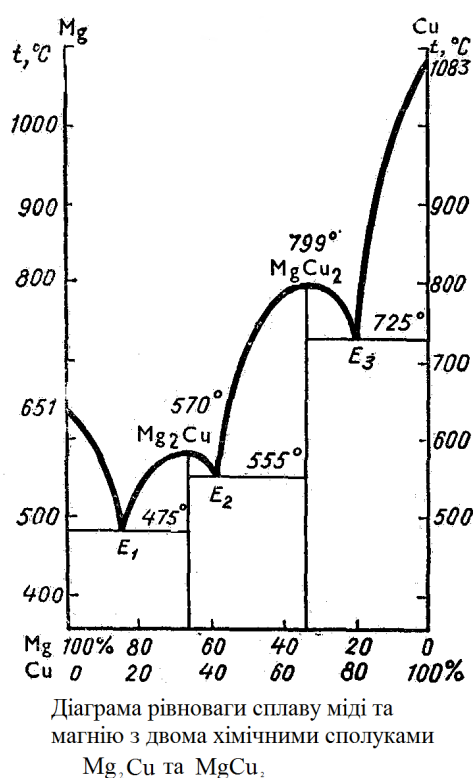
У кристалічній ґратці якої-небудь речовини окремі вузли можуть бути зайняті частинками іншої речовини. Тоді постає твердий розчин замінення. Іноді ці сторонні частинки, які розміщуються в проміжках між частинками основної речовини, утворюють подібну нової кристалічній ґратки. Такі системи називаються твердими розчинами вкорінення. Речовини, що мають атоми, що сильно відрізняються за об'ємом і зарядом, ледве утворюють або зовсім не утворюють твердих розчинів.

З термодинамічного погляду система є твердим розчином, якщо за її утворення можна отримати роботу, яку потрібно витратити на розділення компонентів. Властивості твердого розчину повинні безперервно змінюватися, якщо безперервно змінюється його склад. Твердий розчин являє собою одну фазу і отже, розглядається як однорідне ціле.



За тих випадків, коли одна речовина дає з іншою тверді розчини лише в обмеженій ділянці концентрацій, із розтопу виділяються не чисті фази, а тверді розчини, склад яких зображають окремими гілками на діаграмі. Розтопи, що мають склад, який 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 станах в будь-яких співвідношеннях (такими властивостями володіють нікель і мідь). Діаграма рівноваги речовин з необмеженою змішуваністю показана на малюнку.



Кривій 1 відповідають різні стани розтопу речовин А і В; кривій 2 – різний стан твердих розчинів, які виділяються із розтопу. Розтоп складу, який вирається точкою х, перебуває в рівновазі зі складом у.

Нарешті, можуть бути випадки, коли два метали утворюють хімічну сполуку. Вона поводить себе як нова індивідуальна речовина з характерною температурою топлення та іншими специфічними властивостями. За наявності хімічного з'єднання діаграма стану ніби розпадається на дві діаграми: одна представляє систему сполук – перший компонент, а друга – систему сполук – другий компонент. Представлена така діаграма для Mg і Cu. Тут утворюються три евтектики: E_1 , E_2 , E_3 і дві хімічні сполуки Mg_2Cu (гемікуприд магнію) і $MgCu_2$ (дикуприд магнію). Це конкретний приклад діаграми з хімічними сполуками, що постають у стопі міді з магнієм.

Наведеними прикладами не вичерпується все різноманіття діаграм, з якими доводиться мати справу за дослідження стопів 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 до сторін, дорівнює висоті трикутника. Довжину висоти приймають за 100%, а довжини перпендикулярів відповідають процентному вмісту компонентів. Якщо на відрізках, перпендикулярних до площини трикутника, відкладати, наприклад, температуру топлення стопів або сольових систем, що відповідають кожній точці діаграми, то вийде об'ємна призматична діаграма, яка виражає залежність даної властивості (температури топлення або іншої властивості) від складу трикомпонентної системи.

Утворення хімічних сполук, твердих розчинів, фаз впровадження (вкорінення) і т. д. істотно позначається на фізичних та хімічних властивостях складних систем. Тому, зокрема, стопи сильно відрізняються за властивостями від своїх складників. Змінюючи якісний і кількісний склад, можна отримати тверді, в'язкі, жаростійкі, хімічно інертні стопи. Поява в стопах хімічних сполук, утворення яких відповідає більшому тепловому ефекту, часто підвищує хімічну стійкість стопу, його твердість, температуру топлення, жаротривкість тощо. Евтектичні стопи вирізняються дрібнокристалічною будовою; включення твердих тендітних кристалів сполуки в м'яку масу стопу робить його придатним для виготовлення вкладнів кульковалень. Сучасна техніка дозволяє змінювати властивості стопів у широких межах.

Цікаво, що у багатьох стопів з'являються властивості, яких немає у їхніх окремих складників.

Так першу сталь із високим вмістом Mn (близько 13%) витопив 1882 р. англієць Р. Гадфілд. Така сталь вирізняється доброю тужавістю, надзвичайною міцністю і твердістю, особливо після загартування. Через це вона має високу зносостійкість. Та найдивовижнішим є те, що мангановмісна сталь під дією навантажень стає все твердішою і твердішою... Відтак виявилось, що її нічим замінити в деталях, які в процесі експлуатації (визиску) стираються від значного питомого тиску. Саме з неї виготовляють залізничні й трамвайні рейки, вагонні осі та колеса, дробарки граніту, кулькові млини, плазунові траки, а також гарматні жерла і танкову броню...

У сучасній техніці чудово зарекомендували себе і манганіни - стопи Mn-Cu-Ni з високим електричним опором, що не залежить від температури, зате змінюється залежно від тиску. Отож, вимірюючи електроопір манганіну під тиском, вдається з великою точністю вимірювати величину останнього. На цьому й ґрунтується принцип дії електроманометрів, адже газові чи

рідинні манометри за тисків у десятки й сотні тисяч атмосфер зовсім непридатні.

Стопи, що містять 70% Mn і 30% Cu, за міцністю не поступаються сталям. З них виготовляють ковальське і штампувальне обладнання, яке в процесі роботи не створює шкідливих оглушливих виробничих шумів (гуркоту).

Уже створений стоп на основі мангану з домішкою міді, що запам'ятовує свою первісну форму, а отже, легко відновлює її від нагрівання і цим перевершує уже відомий «нітинол» (Ni-Ti). Із таких стопів виготовляють, наприклад, тороїд (бублик) або дротину. Ці вироби можна понівечити холодним куванням або пресуванням і перетворити на компактний кавалок металу. Якщо ж нагріти ці спресовані шматки до певної температури, вони відроджують свої первісні форми у вигляді тороїда чи дротини. Цим можна скористатися для розгортання радіо- і телевізійних ловичок (антен) на космічних кораблях і станціях уже після виходу до відкритого космосу.

Особливою жаротривкістю і міцністю відзначають Ti- Mo-стопи, що пояснюється значною часткою ковалентного зв'язку між атомами Титану і Молібдену. Надзвичайно жаротривким і міцними є і стоп Cb-1Zr що містить всього 1% цирконію (Cb- колумбій - первісна назва ніобію). Такі стопи знайшли широке застосування в авіа та ракетобудуванні та ядернореакторних конструкціях.

Білі метали - індій і паладій утворюють в залежності від співвідношення складників забарвлені стопи - від жовтого до червоного, що нагадують золото.

Як відомо, лужні метали - м'які і ріжуться ножом. Та стоплені натрій і калій за звичайної температури є рідкими у досить широкому проміжкові їхніх концентрацій, наприклад металід $K^+[Na:Na]^- (KNa_2)$ - динатрид калію. Такі рідкі стопи можна використовувати як тепловимінник для відбирання вивільнюваного тепла у контурах ядерних реакторів, що працюють на швидкісних нейтронах (т.зв « брідерів »). Рідкі Na-K-стопи дуже зручно розпорошувати у товщі сумішей бензину або газойлю із загусником-алюмінійовим милом (мішаниною нафтенатів і пальмітату алюмінію)- «напалмом». Емульсію ж рідких Na-K- стопів у напалмі називають «супернапалом». Для маскуваня від ворога густу струмину його викидають із вогнемета, не підпалюючи. Та зіткнувшись із мокрим ґрунтом, водою чи снігом, він спалахує. Температура його горіння досягає 3000°C! Відтак постає випалена земля, вкрита склуватою силікатною плівкою...

Тема 11. Основні поняття хімічної термодинаміки. Перший закон термодинаміки. Термохімія

Усі без винятку хімічні зміни, які відбуваються в системі у часі перебігу хімічних реакцій, супроводжуються вивільненням або вбиранням енергії. Хімічне перетворення є якісний стрибок (скік), за якого зникають одні речовини і утворюються інші. Перебудова електронних структур атомів, що відбувається при цьому, йонів і молекул супроводжується вивільненням або вбиранням 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 виявлятися у різних формах — у формі тепла, світла, виконаної електричної чи механічної роботи тощо.

Закони взаємного перетворення різних видів енергії у 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 теплом і іншими формами енергії в процесі хімічних реакцій.
2. Можливість самочинного перебігу хімічних реакцій за даних умов.
3. Умови, за 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, у висліді яких змінюється хімічний склад та структура сполук. У термохімії схеми хімічних перетворень записують за допомогою термохімічних рівнянь.

У термохімічних рівняннях вказують агрегатний стан усіх 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, алм. – 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 довколишнє (зовнішнє) середовище - довкілля.

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 виміни з довколишнім середовищем речовиною і енергією розрізняють системи трьох типів: ізолювані (що не вимінюються з довкіллям ані речовиною, ані енергією) у ізолюваних системах загальний запас енергії залишається сталим, енергія може тільки з одного виду перетворюватися на інший; закриті (що вимінюються енергією, виміна речовиною є неможливою) і відкриті (що вимінюються і речовиною і енергією).

Якщо система ізолювана від довкілля, вона через деякий час переходить до стану рівноваги, - стану, 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, за якого запас енергії буде ще меншим, то це означає, що досягнута абсолютна рівновага. Якщо система стійка, але існує стан із 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 однакової за складом структури і, отже за властивостями у всіх своїх мікроділянках, вона називається гомогенною. Система називається гетерогенною, якщо вона складається з декількох фаз, розмежованих поверхнями розділення. Реакції, які протікають у гомогенних системах називаються гомогенними. Реакції, які протікають у гетерогенних системах, тобто в неоднорідному (неодноманітному) середовищі, коли речовини знаходяться в різних фазах, називаються гетерогенними.

Хімічні речовини, що входять до складу систем, називаються **компонентами (складниками, сучастками, зложнями)**. Живі організми – це відкриті багатокомпонентні гетерогенні системи, які обмінюються із довкіллям 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 глибшого та повнішого 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 загальніші 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. Інтенсивні 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)	$\nu = m/M \quad \nu = N/N_A$
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 термохімії називають зміну параметрів, тобто зміну стану системи протягом часу. Процеси, які вивчає термодинаміка, розподіляються на два класи: зворотні та незворотні. зворотним називають процес, який можливо проводити в прямому та оберненому напрямках через одні й ті ж стадії без будь-яких змін у зовнішньому середовищі. Незворотний процес протікає в прямому напрямку не так, як у оберненому. Стадії, через які він протікає, в оберненому напрямку відрізняються від стадій прямого напрямку,

та коли система повертається до початкового стану, виявляються ознаки незворотного 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 до даного стану, тобто не залежать від шляху 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 належать *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 за умов сталого тиску ($P = \text{const}$), сталого об'єму ($V = \text{const}$) і за сталої температури ($T = \text{const}$).

- **Процеси, які відбуваються за сталого тиску, називаються ізобарними**
- **Процеси, що відбуваються за сталого об'єму, називаються ізохорними**
- **Процеси, котрі відбуваються за сталої температури, називаються ізотермічними.**

Зазвичай хімічні реакції протікають за атмосферного тиску ($P = \text{const}$) і кімнатної температури ($T = \text{const}$) – тобто за ізобарно-ізотермічних умов. Такі умови дотримуються, якщо процес проводять у відкритій посудині (реакційній колбі, сполученій з атмосферою) за кімнатної температури або іншої, вищої, але сталої температури. Однак за багатьох випадків реакції здійснюють за сталого об'єму, тобто у закритій посудині, наприклад в автоклаві. Такі реакції протікають в ізохорно-ізотермічних умовах ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$).

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):

$$E = E_{\text{кін}} + E_{\text{пот}} + U. \quad (11.1)$$

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 вивільнення тепла за взаємодії різних речовин дозволяють припускати, що ці речовини до реакції володіли певною енергією. Така форма енергії, що прихована в речовинах і звільняється в ході фізико-хімічних або фізичних процесів, називається внутрішньою енергією речовини U .

Внутрішня енергія складається із кінетичної енергії поступального, коливального 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 виміряні або розраховані на сьогоdnішньому рівні науки. Але оскільки внутрішня енергія є функцією стану, тобто змінюється із зміною стану, то можна визначити зміну внутрішньої 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 вимінюються енергією. У термодинаміці розрізняють *ізолювані*, *закриті* та *відкриті* системи.

- Якщо між системою і довкіллям відсутня виміна теплом і масою, то така система називається ізолюваною

- Якщо відсутня виміна масою, а тепловиміна можлива, то така система називається закритою

- Якщо ж система й довкілля вільно вимінюються між собою і масою, і теплом, то така система називається відкритою (неізолюваною).

Якщо відсутня виміна теплом 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 виміна 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 вбирається або вивільняється, зумовлює зміну внутрішньої енергії:

$$|Q_v| = |U_2 - U_1| = |\Delta U|, \quad (11.2)$$

де Q_v — тепловий ефект реакції за сталого об'єму.

Варто відразу наголосити, що в ендотермічних процесах запас внутрішньої енергії системи збільшується ($+\Delta U$), в екзотермічних — зменшується ($-\Delta U$).

У часі ізобарного процесу все увібране або вивільнене системою тепло, окрім 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 за сталого тиску.

Це математичний вираз I-го закону термодинаміки, який може бути сформульований так:

Тепло, підведене до системи витрачається на зміну внутрішньої енергії і на здійснення системою роботи.

Існують і інші формулювання закону, наприклад: енергія ізольованої системи є сталою величиною до тих пір, поки відсутня виміна з довкіллям.

Розглянемо додаток I-го закону термодинаміки для опису ізобарного ($P = \text{const}$) і ізохорного ($V = \text{const}$) процесів.

Ізобарний процес ($P = \text{const}$)

Хімічна реакція проводиться в циліндрі, закритому поршнем (толоком) з відомою масою. Маса поршня стала, отже і тиск, під яким знаходиться початкова речовина і продукти реакції, сталий. Нагріваємо циліндр з газом, підводячи тепло із зовні. Газ починає розширюватися і поршень піднімається на деяку висоту h . Здійснювана при цьому робота буде рівна величині тиску помноженій 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 ($V = \text{const}$)

Якщо поршень закріплений жорстко, то система не має можливості розширюватися, тобто $\Delta V = 0$, тому і $A = 0$. Отже, в цій системі зміна внутрішньої енергії системи може відбуватися тільки за рахунок тепловиміни 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 дійти висновку, що тепловий ефект реакції залежить від умов її протікання.

Таким чином, перший закон термодинаміки затверджує сталість внутрішньої енергії в ізольованій системі; що доводить еквівалентність різних форм енергії за їхнього взаємного перетворення; встановлює співвідношення, що пов'язує зміну внутрішньої енергії з кількістю підведеної теплоти і проведеної роботи. Перший закон термодинаміки служить також основою термохімії, а основний закон термохімії – закон Гесса – є найважливішим його наслідком.

Для наочного сприйняття фізичного сенсу роботи розширення розглянемо систему, яка складається з циліндра, наповненого газом і відокремленого від зовнішнього середовища поршнем, який спроможний вільно переміщуватися без тертя.

Якщо передати певну кількість тепла газіві, який міститься в циліндрі, то він розшириться. Якщо ж при цьому дати змогу поршневі вільно пересуватися, то виконуватиметься робота

$$A = Fh - PSh, \quad (11.7)$$

де F — сила, яка діє на поршень; h — відстань, на яку газ пересуває поршень; S — площа внутрішньої поверхні поршня; P — тиск

Оскільки $Sh = \Delta V$, то

$$A = P \cdot \Delta V = P \cdot (V_2 - V_1) \quad (11.8)$$

Отже, для ізобарного процесу ($P = \text{const}$)

$$|Q_p| = |\Delta U + P \cdot (V_2 - V_1)|. \quad (11.9)$$

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

$$|Q_p| = |(U_2 - U_1) + P \cdot (V_2 - V_1)| \quad (11.10)$$

Уведемо нову функцію — **H** : $H = U + PV$, (11.11)

яка більша за внутрішню енергію на величину роботи розширення. Ця нова функція називається *ентальпією*, тобто тепловмістом.

Ентальпія – це тепловміст системи і одночасно властивість речовини, подібно до того, як властивістю речовини є його внутрішня енергія. Ентальпія є енергією розширеної системи за ізобарного процесу.

Абсолютне значення ентальпії, як і внутрішньої енергії, невідоме. 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 їхнього стану і не залежить від шляху переходу системи від одного стану до іншого.

Ентальпія — це функція стану, якою описують теплові ефекти ізобарних процесів, під час перебігу яких кількість теплоти, наданої системі, витрачається на збільшення внутрішньої енергії та на виконання механічної роботи.

Отже, за сталого тиску тепло, яке система вбирає або вивільняє, йде на збільшення або зменшення ентальпії системи (ΔH):

$$|Q_p| = |H_2 - H_1| = |\Delta H|$$

Тут, як і за 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 за сталого 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 $\pm \Delta H^\circ_{298}$ (або спрощено $\pm \Delta H$). Знак "мінус" перед зміною ентальпії означає вивільнення системою тепла (тобто тепловміст системи зменшується), а знак "плюс" — вбирання системою тепла (тобто тепловміст системи збільшується).

Тому залежно від того, вбирається чи вивільнюється тепло, вирізняють відповідно ендо- та екзотермічні реакції.

Якщо енергія в перебігові реакції вивільнюється, то така реакція називається **екзотермічною**. Якщо енергія в перебігові реакції вбирається — то **ендотермічною**.

Ендотермічними є процеси розкладу:



Екзотермічними є процеси горіння:



Кількість теплоти, яка вивільнюється або вбирається системою внаслідок реакції, називають **тепловим ефектом реакції**.

Тепловий ефект реакції вказують у термохімічних рівняннях використовуючи значення ентальпії — тепловмісту системи ΔH .

Якщо енергія вивільнюється, то тепловміст системи (ентальпія)

зменшується ($H_1 > H_2$ і $\Delta H = H_2 - H_1 < 0$).

Якщо енергія вбирається, то тепловміст системи зростає ($H_2 > H_1$ і $\Delta H = H_2 - H_1 > 0$).

За екзотермічного процесу тепло вивільнюється із системи у зовнішнє середовище, внутрішня енергія системи зменшується, тому ΔH та ΔU мають негативні значення. Відповідно за ендотермічних реакцій тепло вбирається, внутрішня енергія збільшується, тому ΔH та ΔU позначаються позитивним знаком. Розривання хімічних зв'язків протікає з вбиранням енергії, а утворення зв'язків - з її вивільненням.

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 за стандартних станів. Вважають, що стандартні ентальпії утворення простих речовин дорівнюють нулеві. 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 хімічних сполук виражають у кДж/моль і позначають $\Delta H_{\text{утв}298}^\circ$ (або спрощено $\Delta H_{\text{утв}}^\circ$). Стандартні ентальпії утворення хімічних сполук встановлюють експериментально. Їхні значення для багатьох речовин можна знайти в довідниках.

Приклад 1. Виходячи з теплового ефекту хімічної реакції, визначити стандартну ентальпію утворення CaCO_3 :



Розв'язок. Знайти стандартні ентальпії утворення складних речовин $\text{CaO}(\text{к})$ і $\text{CO}_2(\text{г})$, наведених у таблиці додатку. Вважати, що стандартні ентальпії утворення простих речовин дорівнюють нулеві. $\Delta H_{\text{утв}298}^\circ(\text{CaO}) = -635,5 \text{ кДж/моль}$; $\Delta H_{\text{утв}298}^\circ(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ кДж/моль}$;

Обчислити стандартну ентальпію утворення CaCO_3 , приймаючи її за «х».

Стандартну зміну ентальпії даної реакції можна записати таким чином:

$$\Delta H_{\text{р-ції}} = (\Delta H_{\text{утв}}^\circ \text{CaO} + \Delta H_{\text{утв}}^\circ \text{CO}_2) - \Delta H_{\text{утв}}^\circ \text{CaCO}_3$$

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: $\Delta H_{\text{утв}298}^{\circ}(\text{CaCO}_3) = -1207,1 \text{ кДж/моль}$.

11.3 Стандартні ентальпії згоряння речовин

Горіння різних речовин на повітрі (у кисні) завжди супроводжується вивільненням як теплової, так і світлової енергії. Тепловий ефект процесу горіння називається *стандартною ентальпією згоряння*. Цю величину виражають у кДж/моль.

Стандартна ентальпія згоряння $\Delta H_{\text{згор}}^{\circ}$ — це тепловий ефект реакції цілковитого згоряння 1 моль горючої речовини в середовищі кисню за стандартних умов до продуктів його окиснення (до вищих оксидів або відповідних оксигенових сполук). За законом Гесса, стандартну ентальпію згоряння хімічної сполуки визначають як різницю між сумою стандартних ентальпій утворення продуктів згоряння (ПЗ) та стандартною ентальпією утворення відповідної горючої речовини (ГР), оскільки стандартна ентальпія утворення кисню, як простої речовини, дорівнює нулеві:

$$\Delta H_{\text{згор}}^{\circ} = \sum \Delta H_{\text{пз}}^{\circ} - \Delta H_{\text{гр}}^{\circ} \quad (11.12)$$

або для конкретного випадку



$$\Delta H_{\text{згор}}^{\circ} = \left(\Delta H_{\text{утв}}^{\circ}(\text{AO}) + \Delta H_{\text{утв}}^{\circ}(\text{B}_2\text{O}) \right) - \Delta H_{\text{утв}}^{\circ}(\text{AB}_2) \quad (11.13)$$

Варто зазначити, що стандартна ентальпія згоряння простих речовин визначається тільки як сума стандартних ентальпій утворення продуктів згоряння (ПЗ).

Приклад 1. Визначте стандартну ентальпію згоряння карбон(IV) сульфід (дисульфурокарбону, сірковуглецю):

$\text{CS}_2(\text{г}) + 3\text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{SO}_2(\text{г})$, 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 згоряння CS_2 за рівнянням:

$$\Delta H_{\text{згор}}^{\circ} = \left(\Delta H_{\text{утв}}^{\circ}(\text{CO}_2) + 2\Delta H_{\text{утв}}^{\circ}(\text{SO}_2) \right) - \Delta H_{\text{утв}}^{\circ}(\text{CS}_2) \quad (11.14)$$

Використовуючи значення умови задачі, матимемо:

$$\Delta H_{\text{згор}}^{\circ} = -393,5 + 2 \cdot (-296,8) - (+147,3) = -1134,4 \text{ кДж}$$

11.4 Стандартна ентальпія розчинення та гідратації (сольватації)

Процес розчинення будь-якої речовини (газоватої, рідкої чи твердої) у воді або в іншому розчиннику може супроводжуватися як вивільненням, так і вбиранням теплоти.

Стандартна ентальпія розчинення ($\Delta \dot{H}_{\text{розч}}$) — це тепловий ефект розчинення 1 моль речовини за тиску 1 атм і температури 25 °C (298,15 K), у певній кількості розчинника, наприклад у 100 г чи 1000 г, або у невизначеній кількості розчинника.

Зміна ентальпії системи у часі розчинення — це сумарна величина, яка складається із її зміни внаслідок руйнування вихідної структури речовини **ґратки** (для йонних кристалів) або $E_{\text{структ}}$ (для рідин і молекулярних кристалів)) і її зміни, зумовленої гідратацією (сольватацією) молекулами розчинника молекул або йонів розчиненої речовини ($\Delta \dot{H}_{\text{гідр}}$ (для води) або $\Delta \dot{H}_{\text{сольв}}$ (для інших розчинників):

$$\Delta \dot{H}_{\text{розч}} = E_{\text{ґратки}} + \Delta \dot{H}_{\text{гідр}} \quad (11.15)$$

Стандартна ентальпія гідратації (сольватації) — це кількість тепла, яке вивільняється у часі присєднання молекул води (гідратація) чи, взагалі, частинок розчинника (сольватація) до 1 моль частинок розчиненої речовини за стандартних умов. Ця величина $\Delta \dot{H}_{\text{гідр}}$ (або $\Delta \dot{H}_{\text{сольв}}$) чисельно дорівнює енергії гідратації $E_{\text{гідр}}$ (чи енергії сольватації $E_{\text{сольв}}$), узятій з протилежним знаком, тобто ентальпії відщеплення молекул розчинника від частинок розчиненої речовини. Зрозуміло, що $\Delta \dot{H}_{\text{гідр}} = -E_{\text{гідр}}$ (або $\Delta \dot{H}_{\text{сольв}} = -E_{\text{сольв}}$). 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:

$$\Delta \dot{H}_{\text{розч}} = E_{\text{ґратки}} - E_{\text{гідр}} \quad (11.16)$$

Очевидно, що в разі розчинення газів $\Delta \dot{H}_{\text{розч}} = -E_{\text{гідр}}$, тобто $\Delta \dot{H}_{\text{розч}} < 0$, бо немає потреби витрачати 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 $E_{\text{ґратки}}$ ($E_{\text{структ}}$). Для молекулярних кристалів і рідин сили вандерваальсової взаємодії між молекулами, і навіть водневі зв'язки, не є достатньо міцними, і зазвичай $E_{\text{ґратки}}$ ($E_{\text{структ}}$) залишається меншою за $E_{\text{гідр}}$. 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 ($E_{\text{гідр}} \rightarrow 0$), а самі молекули неполярні ($E_{\text{ґратки}} \rightarrow 0$), 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 за великих значень $E_{\text{ґратки}}$ і $E_{\text{гідр}}$, 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 $\epsilon_{\text{ґратки}}$ настільки велика, що енергетичні витрати, які пов'язані з руйнуванням кристалічної ґратки, не завжди компенсуються енергією взаємодії розчинника з утвореними йонами. Тоді

$$E_{\text{ґратки}} > E_{\text{гiдр}} \text{ і } \Delta H_{\text{розч}}^{\circ} \quad (11.17)$$

набуває позитивного значення — процес розчинення буде ендотермічний (наприклад для низки нітратів – KNO_3 , NH_4NO_3 , AgNO_3 тощо).

Ентальпія гідратації залежить від заряду та розміру йона, який підлягає гідратації. В ряді йонів, які мають однакову електронну конфігурацію, ентальпія гідратації зростає зі зменшенням розміру йона. Наприклад:

Йон	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
Радіус $r, \text{нм}$	0,068	0,098	0,133	0,149	0,165
$\Delta H_{298\text{К}}^{\circ} \text{Дж/моль}$	-531,4	-422,6	-338,9	-313,8	-280,3

Ентальпія гідратації також зростає зі зростанням заряду йона. Наприклад:

Йон	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}
Радіус $r, \text{нм}$	0,098	0,074	0,057
$\Delta H_{298\text{К}}^{\circ} \text{Дж/моль}$	-422,3	-1953,9	-4707

Руйнування кристалічної ґратки з утворенням вільних йонів - процес ендотермічний ($\Delta H_{\text{ґрат}} < 0$). Гідратація йонів - процес екзотермічний ($\Delta H_{\text{гiдр}} > 0$). Таким чином, у залежності від співвідношення значень $\Delta H_{\text{ґрат}}$ та $\Delta H_{\text{гiдр}}$ тепловий ефект розчинення може мати як позитивне, так і негативне значення. Так, розчинення кристалічного КОН супроводжується вивільненням тепла, – на руйнування кристалічної ґратки КОН потрібно менше енергії ($\Delta H_{\text{ґрат}} = 790,5 \text{ кДж/моль}$), ніж її вивільнення в процесі гідратації йонів K^+ ($\Delta H_{\text{гiдр}} = -338,9 \text{ кДж/моль}$), а йонів OH^- ($\Delta H_{\text{гiдр}} = -510,5 \text{ кДж/моль}$). Навпаки, розчинення кристалічного KNO_3 є процес ендотермічний - на руйнування кристалічної ґратки KNO_3 ($\Delta H_{\text{ґрат}} = 684,5 \text{ кДж/моль}$), витрачається більше енергії, ніж її вивільнюється за гідратації йонів K^+ і NO_3^- ($\Delta H_{\text{гiдр}}(\text{NO}_3^-) = -309,6 \text{ кДж/моль}$).

Приклад 1. Визначте величину теплового ефекту розчинення натрію хлориду у воді, якщо відомо, що енергія його кристалічної ґратки $E_{\text{ґратки}} = 764 \text{ кДж/моль}$, а енергії гідратації йонів Na^+ і Cl^- при 25°C відповідно дорівнюють 410 і 350 кДж/моль. Зважаючи на те, що

$$E_{\text{гiдр}}(\text{NaCl}) = E_{\text{гiдр}}(\text{Na}^+) + E_{\text{гiдр}}(\text{Cl}^-) = 760 \text{ кДж/моль}$$

знаходимо:

$$\Delta H_{\text{розч}}^0 = E_{\text{гратки}}(\text{NaCl}) - E_{\text{гiдр}}(\text{NaCl}) = 764 - 760 = 4 \text{ кДж/моль}$$

Як бачимо, процес розчинення натрію хлориду у воді — ендотермічний процес.

Приклад 2. Визначте $\Delta H_{\text{гiдр}}$ карбон(IV) оксиду і метанолу у часі їхнього розчинення у воді. Значення $\Delta H_{\text{розч}}^0$ для CO_2 і CH_3OH відповідно дорівнюють -19,7 і -1,55 кДж/моль. Оскільки $E_{\text{структ}}(\text{CH}_3\text{OH}) = 38 \text{ кДж/моль}$, а $E_{\text{структ}}(\text{CO}_2) = 0$, знаходимо:

$$\Delta H_{\text{розч}}^0 = E_{\text{гратки}} + \Delta H_{\text{гiдр}}^0 \quad (11.18)$$

$$\text{Звідси } \Delta H_{\text{гiдр}}^0 = \Delta H_{\text{розч}}^0 - E_{\text{гратки}}$$

$$\text{Тоді для } \text{CO}_2 \text{ — } \Delta H_{\text{гiдр}}^0 = \Delta H_{\text{розч}}^0 = -19,7 \text{ кДж/моль}$$

$$\text{а для } \text{CH}_3\text{OH} \text{ — } \Delta H_{\text{гiдр}}^0 = -1,55 - 38 = -39,55 \text{ кДж/моль}$$

11.5 Стандартні ентальпії фазових перетворень

Уже йшлося про те, що перетворення речовин можуть бути як фізико-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, за температури сублімації, коли тверда фаза, проминаючи рідкий стан, перетворюється на газову фазу, і за температури алотропного перетворення, коли одна тверда фаза перетворюється на іншу. За звичайних умов за сталого тиску фазові перетворення в індивідуальних речовинах відбуваються ізотермічно, тобто топлення відбувається за однієї точно визначеної температури топлення; кипіння — за визначеної температури кипіння; сублімація (узгонення) — за визначеної температури сублімації; алотропне перетворення — за температури алотропного перетворення. Хоч температура під час фазових перетворень не змінюється, все ж для їхнього здійснення потрібна енергія, яку система вбирає (або вивільняє) у формі тепла. 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 тепла, яке вбирається системою за перетворення 1 моль твердої речовини на

рідку за стандартних умов.

- **Стандартна ентальпія випаровування ($\Delta H^0_{\text{вип}}$)** — це кількість тепла, яке вбирається системою за перетворення 1 моль рідкої речовини на газувату за стандартних умов.

- **Стандартна ентальпія сублімації ($\Delta H^0_{\text{субл}}$)** — це кількість тепла, яка вбирається системою за перетворення 1 моль твердої речовини на газувату за стандартних умов.

- **Стандартна ентальпія алотропного перетворення ($\Delta H^0_{\text{ал.п}}$)** — це кількість тепла, яке вбирається системою за перетворення - переходу 1 моль речовини від одного твердого стану до іншого за стандартних умов.

11.6 Закон Лавуаз'є—Лапласа

В основу термохімічних розрахунків покладені 2 закони термохімії, які практично є наслідками закону збереження маси та енергії.

Перший закон термохімії, відкритий Лавуаз'є і Лапласом в 1784 році формулюється так:

Кількість тепла, що вбирається (або вивільнюється) за утворення сполуки дорівнює кількості тепла, яке виділяється (або вбирається) за розкладання його на початкові складові частини.

Для кожної сполуки теплота розкладання дорівнює теплоті його утворення і має протилежний знак. Наслідком закону Лавуаз'є —Лапласа є положення, що чим вище негативне значення $\Delta H^0_{\text{утв}298}$ речовини, стійкішою та міцнішою є речовина. Значення $\Delta H^0_{\text{утв}298}$ характеризують тривкість сполук: нетривкі сполуки ($\Delta H > 0$ наприклад ($\Delta H_{(\text{SiH}_4)} = 29 \text{ кДж/моль}$) є реакційноздатними. Тривкі сполуки ($\Delta H < 0$ наприклад ($\Delta H_{(\text{Al}_2\text{O}_3)} = -1675 \text{ кДж/моль}$) є малореакційноздатними.

Існують і інші формулювання закону Лавуаз'є —Лапласа:

Ентальпія прямої реакції за абсолютним значенням дорівнює ентальпії оберненої реакції, взятої з протилежним знаком.

$$\Delta H^0_{\text{прямої}} = -\Delta H^0_{\text{оберненої}} \quad (11.19)$$

Наприклад, ентальпія реакції горіння кальцію у кисні становить -634,71 кДж:



Відповідно, щоб розкласти 1 моль, тобто 56 г CaO, на кальцій і кисень, потрібно витратити таку саму кількість тепла, а саме +634,71 кДж:



Закон Лавуаз'є—Лапласа застосовують за тих випадків, коли

неможливо визначити тепловий ефект прямої реакції, але легко визначити тепловий ефект оберненої реакції. Наприклад, Cl_2 з O_2 безпосередньо не взаємодіють, тому визначити $\Delta H_{\text{утв}298}^\circ$ утворення оксидів (Cl_2O ; ClO_2 ; ClO_3 ; Cl_2O_7) на практиці є неможливим. Це досягається шляхом розкладання оксидів та визначення $\Delta H_{\text{утв}298}^\circ$ 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 німцем за походженням – петербурзьким 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.

Слід зазначити, що закон Гесса чинний не лише стосовно хімічних реакцій, але й чисто фізичних процесів (переміщення тіл, кипіння (випаровування), узгону (сублімації), конденсації, тверднення (замерзання), фазових переходів тощо).

Отже ж, в узагальненій формі закон Гесса можна сформулювати так:

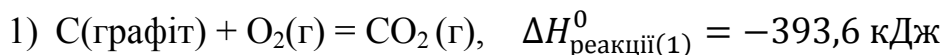
Якщо в системі речовин відбувається ряд змін - фізичних або фізико-хімічних (хімічних реакцій), то внаслідок їх вивільнюється чи вбирається така кількість тепла (енергії), яка залежить лише від початкового та кінцевого станів системи. Вони однакові і не залежать від того, які проміжні стадії і скільки їх має місце у перебігові процесу.

Таким чином, закон Гесса віддзеркалює загальний фундаментальний закон світобудови - закон незнищенності і збереження матерії і руху (енергії).

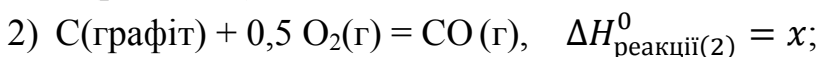
Якби ж це було не так, тобто, якби ентальпії за однакових початкових і кінцевих стадій залежали від шляхів перебігу процесу, то, наприклад, здійснюючи пряму реакцію одним шляхом, а потім обернену — іншим, можна було б отримувати енергію з нічого, а це суперечить закону збереження енергії.

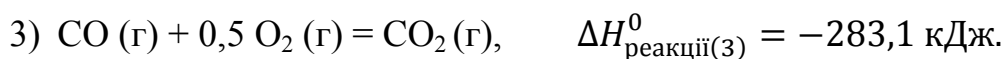
Закон Гесса можна проілюструвати кількома прикладами.

Карбон(IV) оксид можна добувати двома різними способами. Насамперед, безпосередньою взаємодією простих речовин (реакція 1):



або через проміжну стадію утворення СО (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.

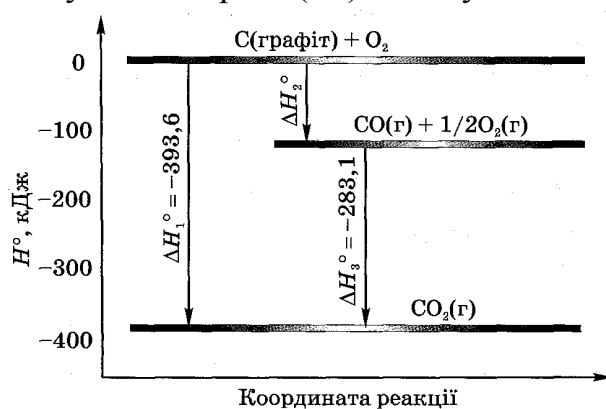


Рис. 3.4. Ентальпійна діаграма процесів добування карбон(IV) оксиду

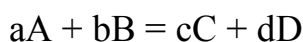
Отже, закон Гесса дає змогу обчислювати ентальпійні ефекти за тих випадків, коли їх неможливо виміряти безпосередньо.

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:

$$\Delta H_{\text{реакції}}^0 = (c\Delta H_{\text{утв}}^0 C + d\Delta H_{\text{утв}}^0 D) - (a\Delta H_{\text{утв}}^0 A + b\Delta H_{\text{утв}}^0 B). \quad (11.22)$$

2) Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює сумі стандартних ентальпій згоряння вихідних речовин мінус сума стандартних ентальпій утворення продуктів реакції :

$$\Delta H_{\text{реакц.}} = \sum \Delta H_{\text{зг.реаг.}} - \sum \Delta H_{\text{утв.прод.}} \quad (11.23)$$

Приклади ентальпійних розрахунків

Приклад 1.

Користуючись даними таблиці, обчислити $\Delta H_{\text{реакц}}$ реакції:



Розв'язок. 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: $\Delta H_{\text{реакц.}} = \sum \Delta H_{\text{утв. прод.}} - \sum \Delta H_{\text{утв. реаг.}}$

$$\Delta H_{\text{реакц}} = \Delta H_{\text{утв}}(\text{MgO}) - \Delta H_{\text{утв}}(\text{CO}_2) = -601,8 \cdot 2 + 393,5 = -810,1 \text{ кДж}$$

Відповідь: $\Delta H_{\text{реакц}} = -810,1$ 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 .

Розв'язок. За першим наслідком із закону Гесса запишемо вираз стандартної ентальпії 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:

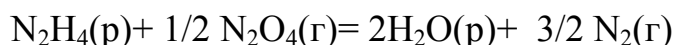
$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{утв.}}(\text{CaCO}_3) &= -635,5 \text{ кДж} - 393,5 \text{ кДж} - 178,1 \text{ кДж} \\ \Delta H_{\text{утв.}}(\text{CaCO}_3) &= -1207,1 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Відповідь: $\Delta H_{\text{утв.}}(\text{CaCO}_3) = -1207,1$ кДж/моль.

Приклад 3.

У ракетах на рідкому паливі, як паливо використовується рідкий гідразин N_2H_4 , а як окиснювач N_2O_4 . Складіть повне рівняння реакції між цими речовинами, в якій утворюються рідка вода і газуватий азот. Яка кількість тепла вивільнюється в цій реакції з розрахунку на моль гідразину? Більша чи менша кількість тепла вивільнилася б, якщо в ролі окиснювача гідразину використовувати замість N_2O_4 молекулярний O_2 ?

Розв'язок. Повне рівняння реакції між N_2H_4 і N_2O_4 має такий вигляд:



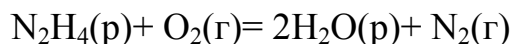
За першим наслідком із закону Гесса знаходимо стандартну ентальпію хімічної реакції: $\Delta H_{\text{реакц.}} = \sum \Delta H_{\text{утв. прод.}} - \sum \Delta H_{\text{утв. реаг.}}$

Стандартну ентальпію даної реакції можна записати таким чином:

$$\Delta H_{\text{реакц}} = 2\Delta H_{\text{утв}}(\text{H}_2\text{O}(\text{р})) - (\Delta H_{\text{утв}}(\text{N}_2\text{H}_4) + 1/2\Delta H_{\text{утв}}(\text{N}_2\text{O}_4)) =$$

$$\Delta H_{\text{реакц}} = 2 \cdot (-285,84) - 50,42 - (9,66) = - 631,76 \text{ кДж}$$

Якщо окиснювач гідразину замість N_2O_4 використовувати кисень, рівняння реакції приймає вигляд:



Вираз стандартної ентальпії 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 окиснювач гідразину замість N_2O_4 використовувати O_2 , виділяється менша кількість тепла, але всього на 9,66 кДж.

Тема 12. Другий закон термодинаміки. Спрямованість хімічних процесів

Другий закон термодинаміки є одним з фундаментальних законів природи. Р.Клаузіус сформулював його таким чином: «Неможливий процес, єдиним результатом якого було б передавання тепла від холоднішого тіла до гарячішого». Тобто перехід тепла від холоднішого тіла до гарячішого не може відбуватися без компенсації. Компенсація означає, що для перенесення тепла потрібно витратити деяку роботу, яка переходить у тепло, яке вбирається тілом в процесі нагріву.

Друге формулювання другого закону термодинаміки базується на понятті ентропії: «Ентропія ізольованої системи не може зменшуватися»

12.1 Ентропія

Кількісним виміром безладу (безладдя) 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 вищий безлад, тим вища ентропія.

Вперше поняття "ентропія" введено в XIX 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 ймовірніших 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 від упорядкованішого стану (з меншим безладом) переходить до стану менш упорядкованого (з більшим безладом).

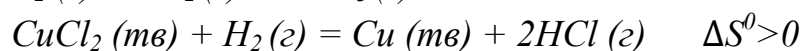
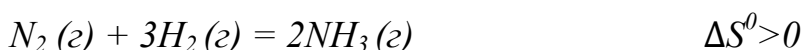
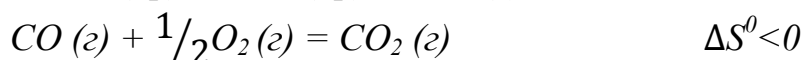
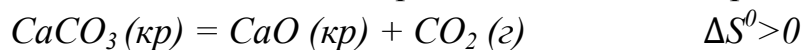
Неважко показати, що ентропія зростає за переходу рідини в пару, за розчинення кристалічної речовини і т.д. У всіх цих випадках спостерігається зменшення порядку у відносному розташуванні частинок. Навпаки, в процесах конденсації і кристалізації речовин ентропія зменшується.

У газі, де кожна частинка рухається незалежно від інших, неупорядкованість істотно більша, ніж в ідеальному кристалі. Рідини займають проміжне становище. Відповідно, і ентропія речовини в газуватому стані більша, ніж у рідкому, а в рідкому більша, ніж у твердій речовині. Друге начало термодинаміки стверджує, що в ізольованій системі самочинно

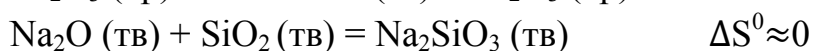
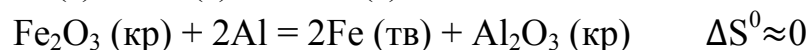
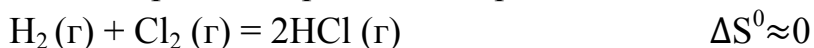
можуть протікати тільки такі процеси, які ведуть до неупорядкованості системи, тобто до зростання ентропії.

Збільшення ентропії визначає можливість самочинного перебігу таких процесів, як дифузія газів і рідин, осмос і будь-який процес розчинення.

У хімічних реакціях за участю газуватих 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 газуватих 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 (газуватий, 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— зворотніми й незворотніми.

Поняття ентропії дозволяє відрізнити у випадку ізольованих систем зворотні процеси (ентропія максимальна й постійна) від незворотніх процесів (за 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 довколишній 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, забарвити в будь-який колір. Якби ми могли це зробити, то отримали 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 відзначеними 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 $(1/2)^N$ мізерно мала. Така подія є малоймовірною. 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 малоймовірною. Імовірність же того, що всі молекули рівномірно розподілені у всьому об'ємі даної посудини, максимальна й приблизно дорівнює одиниці. Цей стан може реалізовуватися величезною кількістю способів. За цього випадку термодинамічна імовірність, тобто кількість способів, якими може бути реалізований цей стан, максимальна.

Нехай за деякого моменту часу нам вдалося загнати всі молекули за допомогою діафрагм (перегородок) у праву верхню частину посудини. Інші

$\frac{3}{4}$ об'єму посудини залишалися б при цьому порожніми. Далі приберемо 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 логаритм 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 стани всіх молекул їхнього положення і швидкості? Очевидно, це не так. Молекули газу знаходяться в безперервному русі, що носить в цілому безладний характер, їхні координати і швидкості весь час змінюються. Якби можна було за даного моменту 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 у всьому об'ємі буде імовірнішим, 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 неймовірне. Термодинамічною імовірністю називають число мікростанів, яке відповідає даному макростану. За такого визначення 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 логаритму 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 логаритм 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 самочинно можуть відбуватися лише ті процеси, у часі перебігу яких ентропія системи зростає. За спонтанного переходу 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 записуються для конкретного процесу. Фізичний зміст має не сама ентропія, а різниця ентропій. Знайдемо зміну ентропії в процесах ідеального газу.

$$dU = \frac{m}{\mu} C_v dT \quad \delta A = p \cdot dV = \frac{m}{\mu} RT \frac{dV}{V} \quad (12.7)$$

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{m}{\mu} C_v \cdot \frac{dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{\mu} R \frac{T}{T} \frac{dV}{V} = \frac{m}{\mu} (C_v \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}) \quad (12.8)$$

т.т. зміна ентропії S : $\Delta S_{1 \rightarrow 2}$ ідеального газу при переході його зі стану 1 до стану 2 не залежить від виду процесу.

Позаяк для адіабатичного процесу $\delta Q = 0$, то $\Delta S = 0 \Rightarrow S = \text{const}$, тобто адіабатичний зворотний процес протікає за постійної ентропії. Тому його називають ізоентропійним.

За ізотермічного процесу ($T = \text{const}$)

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (12.9)$$

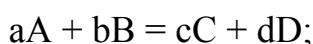
За ізохорного процесу ($V = \text{const}$)

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (12.10)$$

процес переходу може відбуватися лише тоді, коли не досягнеться стан, ентропія якого буде максимальною за існуючих умов. Аби можна було зіставляти між собою значення ентропій, їх зводять до стандартних умов. На відміну від ентальпії, стандартна ентропія простих речовин не дорівнює нулеві. Стандартні ентропії всіх речовин можуть бути величинами тільки з додатним знаком, оскільки ентропії речовин за абсолютного нуля температур дорівнюють нулеві. 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:

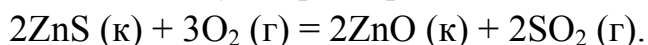
$$\Delta S_{\text{реакції}}^0 = \sum_n S_{\text{продукт}}^0 - \sum_n S_{\text{вихідн}}^0 \quad (12.11)$$

або у випадку реакції, що відбувається за схемою



$$\Delta S_{\text{реакції}}^0 = (cS^0 C + dS^0 D) - (aS^0 A + bS^0 B). \quad (12.12)$$

Приклад. Визначити зміну ентропії реакції



Беручи до уваги те, що S^0 для ZnS (к), O₂ (г), ZnO (к) і SO₂ (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 імовірністну 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 за цих випадків фізична задача повинна бути поставлена інакше, ніж у механіці Ньютона. Очевидно, що наш приклад зі значними 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, за даного моменту 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 за швидкостями. Цей закон викликав тривалу дискусію, яка тривала десятиліття аж до виготовлення молекулярних смоків, що дозволили зробити експериментальну перевірку закону. У 1878 році Больцман, як уже було зазначено вище, застосував поняття ймовірності, уведене Максвеллом, і

довів, що другий закон термодинаміки також є наслідком глибших 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, за 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 диференціалу (різнички) 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 зворотного 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 зробили корисну роботу; тоді знайдемо

$$dG = -SdT + vdp. \quad (12.17)$$

Попереднє рівняння означає, що за постійних температур і тиску термодинамічний потенціал G не змінюється; його зміна за цих умов може бути викликана або виконанням корисної роботи, або якими-небудь незворотними процесами в системі.

Вважаючи сталим тиск, отримуємо

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S. \quad (12.18)$$

За сталої температури

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = v. \quad (12.19)$$

Інтегрування рівнянь (якщо відоме рівняння стану) дає ΔG ; якщо, наприклад, при $T = \text{const}$ ідеальний газ переходить від тиску p_1 до тиску p_2 , то відповідна зміна G (на 1 моль) складе

$$(\Delta G)_T = RT \ln \frac{p_2}{p_1} \text{ або } G = G_0 + RT \ln p. \quad (12.20)$$

Тут (ΔG) не буде корисною роботою, позаяк умови, за яких ΔG виражає корисну роботу, включають вимоги сталості тиску. З рівності (II.117) витікає:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (12.21)$$

Як видно, похідні термодинамічного потенціалу за змінних p і T виражають важливі термодинамічні властивості і дають можливість знайти нові зв'язки між термодинамічними величинами. Функції, що володіють цими особливостями, називаються характеристичними термодинамічними функціями. Термодинамічні потенціали належать до характеристичних функцій. Проводячи аналогічні математичні операції з ізохорно-ізотермічним потенціалом (енергією Гельмгольца), знайдемо вираз для dF :

$$dF = -SdT - pdv, \quad (12.22)$$

показує, що $dF = 0$ за $T = \text{const}$ і $v = \text{const}$. У зворотних процесах за постійних v і T зроблена закритою системою корисна робота дорівнює збитку F . Функція F є характеристичною за змінних v і T . Дійсно, з рівняння (II.122) видно, що власні похідні енергії Гельмгольца виражають важливі термодинамічні властивості системи:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -S, \quad (12.23)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T = -p. \quad (12.24)$$

За змінних p і S характеристичною функцією буде ентальпія:

$$H = U + pv; \quad (12.25)$$

$$dU = TdS - pdv \text{ і } dH = dU + pdv + vdp \quad (12.26)$$

отже,

$$dH = TdS + vdp, \quad (12.27)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T, \quad (12.28)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = v. \quad (12.29)$$

За змінних v і S властивостями характеристичної функції володіє внутрішня енергія:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v = T, \quad (12.30)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_S = -p. \quad (12.31)$$

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

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dv + \frac{\sigma W'}{T}, \quad (12.32)$$

тобто, за $U = \text{const}$ і $v = \text{const}$ $\sigma W' = (TdS)_{U,v}$. При $\sigma W' = 0$

$$T = \frac{1}{(\partial S / \partial U)_v}, p = \frac{(\partial S / \partial v)_U}{(\partial S / \partial U)_v}. \quad \text{Однаке користуватися цією функцією}$$

незручно через неможливість прямого виміру ентропії.

В табл. 2 наведені найважливіші значення похідних (різничок) характеристичних функцій.

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 на вид функціональної залежності між аргументом і функцією в кожній з цих похідних (різничок); для інтегрування диференціальних (різничкових) рівнянь термодинаміки необхідні додаткові відомості. Тепер розглянемо змішані другі похідні (різнички) :

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial v}, \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p}, \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial v} \text{ і } \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}. \quad (12.33)$$

Позаяк їхні значення не залежать від порядку диференціювання (різничкування), 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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S, \quad (12.35)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v, \quad (12.36)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (12.37)$$

Рівняння виражають залежність похідних ентропії за об'ємом і тиском за постійних p , v і T від похідних об'єму і тиску за температурою за постійних p , v і S . Ці рівняння називаються рівняннями Максвелла і дозволяють за багатьох випадків замінити похідні ентропії на практично зручніші температурні похідні тиску та об'єму. Зокрема, загальне термодинамічне рівняння стану

$$TdS = dU + pdv, \quad (12.38),$$

що виражає зв'язок між p , v , T , S і U , можна привести до зручнішого вигляду, якщо, записавши його у формі

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T + p, \quad (12.39)$$

замінити $(\Delta S/\Delta v)_T$ на $(\Delta p/\Delta T)_v$. Тоді отримаємо

$$p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T. \quad (12.40)$$

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

$$\frac{RT}{v} = T \frac{R}{v} - \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = 0. \quad (12.41)$$

Припустимо, що газ не є ідеальним і $(\partial U/\partial v)_T \neq 0$. Тоді якщо збільшення об'єму супроводжується зменшенням U при $T = \text{const}$, 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 притягання і розширення газу за $T = \text{const}$ потребує надходження енергії ззовні, тобто вчинення роботи

проти сил зчеплення. Тоді тиск p буде меншим, ніж член $T(\partial p/\partial T)_v$, позаяк 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 пов'язані і, знаючи один, можна обчислити інші. З визначення потенціалів витікають прості рівняння:

$$H = U + pv; \quad (12.42)$$

$$H = U - TS + pv + TS = G + TS; \quad (12.43)$$

$$F = U - TS = U - TS + pv - pv = G - pv; \quad (12.44)$$

$$U = G + TS - pv; \quad (12.45)$$

$$G = U - TS + pv. \quad (12.46)$$

У загальній формі перехід від одного термодинамічного потенціалу до іншого проводиться за допомогою перетворення Лежандра. Воно полягає в додаванні до повного диференціалу даного потенціалу диференціалу 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

$$\begin{aligned} dH - d(TS) &= d(H - TS) = TdS + vdp - TdS - SdT = vdp - SdT = dG, \\ dH - d(TS) &= dG. \end{aligned} \quad (12.47)$$

Знання похідних термодинамічних потенціалів дозволяє знайти важливі спільні зв'язки між величинами F , U , G і H . Позаяк $(\partial G/\partial T)_p = -S$, а $(\partial G/\partial p)_T = v$, то

$$U = G + TS - pv = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T. \quad (12.48)$$

З рівнянь

$$(\partial F/\partial T)_v = -S; F = U - TS \text{ і } G = H - TS \quad (12.49)$$

отримуємо

$$F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v, \quad (12.50)$$

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p. \quad (12.51)$$

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 за постійного об'єму і температури і система зворотно переходить зі стану 1 у стан 2; потрібно знайти зроблену системою корисну роботу. Можна написати

$$F_1 = U_1 - TS_1 = U_1 + T \left(\partial F_1 / \partial T \right)_v, \quad (12.52)$$

$$F_2 = U_2 - TS_2 = U_2 + T \left(\partial F_2 / \partial T \right)_v \quad (12.53)$$

Позаяк робота дорівнює збитку функції F , то, позначаючи корисну роботу W' , знайдемо

$$-W' = \Delta F = F_2 - F_1 = U_2 - U_1 = T \left(\partial W' / \partial T \right)_v, \quad (12.54)$$

або

$$W' = \Delta U + T \left(\partial W' / \partial T \right)_v \quad (12.55)$$

Зміна внутрішньої енергії дорівнює тепловому ефекту за постійного об'єму, який треба виміряти в окремому досліді за $v = \text{const}$. Рівняння (П.139) показує, що в ізотермічному процесі робота дорівнює тепловому ефекту лише за умови, якщо $(\partial W' / \partial T)_v = 0$, тобто коли робота не залежить від температури.

Нехай тепер система переходить з одного стану до іншого ізотермічного при $p = \text{const}$. Робота W' дорівнює спаду ізобарного потенціалу. Написавши його значення для двох станів системи, отримаємо

$$\begin{aligned} G_1 &= H_1 - TS_1 = H_1 + T \left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_p, \\ G_2 &= H_2 - TS_2 = H_2 + T \left(\frac{\partial G_2}{\partial T} \right)_p, \\ G_2 - G_1 &= H_2 - H_1 + T \left[\frac{\partial (G_2 - G_1)}{\partial T} \right]_p, \end{aligned} \quad (12.56)$$

або

$$-W' = \Delta G = \Delta H - T(\partial W'/\partial T)_p, \quad (12.57)$$

$$W' = -\Delta H + T(\partial W'/\partial T)_p \quad (12.58)$$

Останнє рівняння дозволяє обчислити максимальну корисну роботу в ізотермічно-ізобаричному процесі. Величина ΔH вимірюється в окремому досліді за умов 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 перенесенням електронів. Позаяк електрорушійну силу елемента можна майже точно компенсувати зовнішньою електрорушійною силою, то, отже, реакція буде протікати при цьому за умов, дуже близьких до умов зворотного процесу, і робота реакції буде близька до максимуму. Якщо за різниці потенціалів E на електроді виділився 1 моль йонів речовини і заряд йона n , то робота дорівнює $En\Phi = W'$ Дж (23062 nE кал). Підставивши в рівняння Гіббса-Гельмгольца це значення роботи, знайдемо

$$W' = En\Phi = -\Delta H + n\Phi T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p. \quad (12.59)$$

Рівняння охоплює всю термодинаміку гальванічного елемента. Відносні значення роботи і теплового ефекту реакції, що мають місце 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 за $p = \text{const}$ і $T = \text{const}$, 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 вбирає тепло із довкілля і перетворює цю теплоту в роботу:

$$W' = -\Delta G > -\Delta H. \quad (12.60)$$

Цей висновок не містить в собі протиріччя з другим началом, позаяк стан системи наприкінці процесу відрізняється від початкового. Прикладом системи, що працює зазначеним чином, є, зокрема, свинцевий акумулятор.

3. $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p < 0$. Е.р.с. елемента спадає з ростом температури:

$$W' = -\Delta G < -\Delta H. \quad (12.61)$$

За цього випадку робота, виконана елементом, менша теплового ефекту. Тільки частина тепла реакції перетворюється на корисну роботу струму; інша частина розсіюється у довкіллі. Якщо умови ізотермічності не виконані і тепло не відводиться у довкілля, то елемент під час роботи нагрівається.

Практично температурний коефіцієнт E мало змінюється з температурою, однак за тоншого аналізу роботи елемента доводиться враховувати і характер зміни похідної $(\Delta E / \Delta T)_p$ залежно від температури. Такі зміни відбуваються, наприклад, за фазових перетворень на електродах. Для інтегрування рівнянь Гіббса-Гельмгольца напишемо для корисної роботи за постійних p і T диференціальне рівняння у формі

$$W' \partial T - T \partial W' = -\Delta H \partial T \quad (12.62)$$

і розділимо обидві частини його на T^2 :

$$\frac{W' \partial T - T \partial W'}{T^2} = -\frac{\Delta H \partial T}{T^2} \quad (12.63)$$

Вираз ліворуч є диференціалом власним:

$$-\partial \left(\frac{W'}{T} \right)_p = -\frac{\Delta H \partial T}{T^2} \quad (12.64)$$

або (маючи на увазі, що $p = \text{const}$ і замінюючи ∂ на d)

$$\frac{W'}{T} = \int_0^T \frac{\Delta T dT}{T^2} \quad (12.65)$$

І за законом Кірхгофа

$$\frac{W'}{T} = \int_0^T \frac{\Delta H_0 + \int_0^T \Sigma (nC) dT}{T^2} dT. \quad (12.66)$$

Звідси випливає, що для обчислення корисної роботи процесу (якщо невідома похідна $\partial W' / \partial T$) необхідно знати залежність теплоємності складових частин системи у початковому і кінцевому станах від температури. Складність завдання полягає в тому, що на підставі двох начал термодинаміки не можна обчислити сталу інтегрування в останньому рівнянні.

12.4 Енергія Гіббса

Самочинно, тобто без витрати роботи ззовні, система може переходити тільки з менш стійкого стану до стійкішого.

Отже стає зрозумілим, що в хімічних процесах одночасно діють дві тенденції: прагнення частинок об'єднатися за рахунок міцних зв'язків в складніші, що зменшує ентальпію системи, і прагнення частинок роз'єднатися, що збільшує ентропію. Іншими словами, виявляється дія двох прямо протилежних факторів - ентальпійного (ΔH) і ентропійного ($T\Delta S$). Сумарний ефект цих двох протилежних тенденцій в процесах, що протікають за 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.

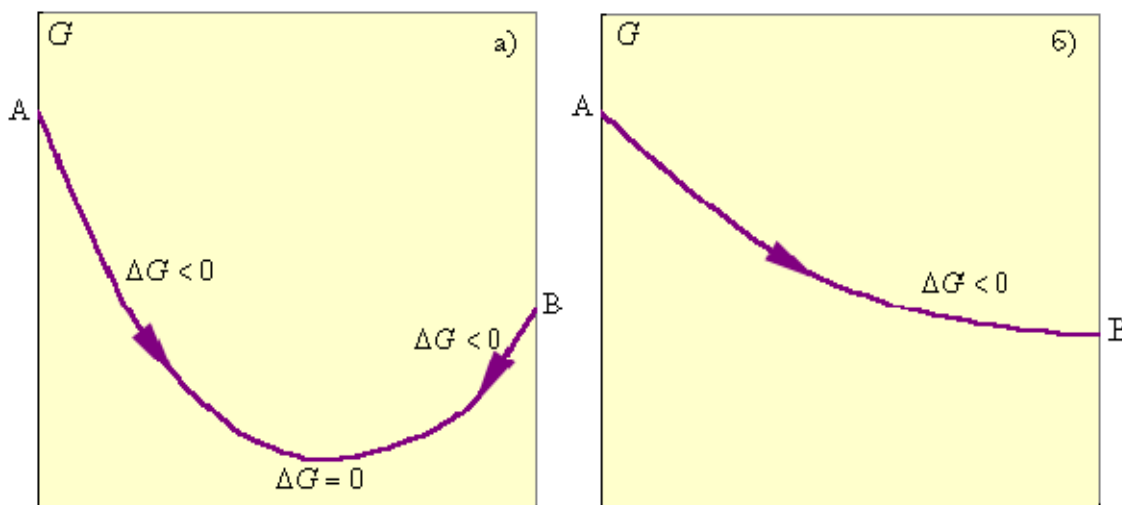
З цього виразу випливає, що $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$, тобто деяка кількість тепла витрачається на збільшення ентропії ($T\Delta S$), ця частина енергії втрачена для здійснення корисної роботи, її часто називають *зв'язаною енергією*. Інша частина теплоти (ΔG) може бути використана для здійснення роботи, тому енергію Гіббса часто називають також *вільною енергією*.

Характер зміни енергії Гіббса дозволяє судити про принципову можливість або неможливість здійснення процесу.

За $\Delta G < 0$ реакція термодинамічно дозволена і система прагне до досягнення умови $\Delta G = 0$, за якої настає рівноважний стан зворотного процесу; якщо ж $\Delta G > 0$ то, процес термодинамічно заборонений.

Іншими словами, якщо енергія Гіббса в початковому стані системи більша, ніж в кінцевому, то процес принципово може протікати, якщо навпаки - то не може.

Графічно зобразити це можна так:



Зміна енергії Гіббса: а - зворотний процес; б - незворотний процес

Ентальпійні і ентропійні фактори, напрямок процесу

Аналіз вище наведеної формули 1 дозволяє встановити, який з факторів, що визначають 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 за будь-якої температури.
- Якщо $\Delta H > 0$ і $\Delta S < 0$, то завжди $\Delta G > 0$, і реакція з вбиранням тепла 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; за кімнатної температури, коли значення T невелике, значення $T\Delta S$ також невелике, і зазвичай зміна ентальпії більше $T\Delta S$. Тому більшість реакцій, що протікають за кімнатної температури, екзотермічні. Чим вища температура, тим більше $T\Delta S$, і навіть ендотермічні реакції стають здійснюваними.

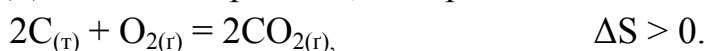
Проілюструємо ці чотири випадки відповідними реакціями:

$\Delta H < 0$ $\Delta S > 0$ $\Delta G < 0$	$C_2H_5-O-C_2H_5 + 6O_2 = 4CO_2 + 5H_2O$ (реакція можлива за будь-якої температури)
$\Delta H > 0$ $\Delta S < 0$ $\Delta G > 0$	Реакція неможлива
$\Delta H < 0$ $\Delta S < 0$ $\Delta G > 0, \Delta G < 0$	$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ (можлива за низької температури)
$\Delta H > 0$ $\Delta S > 0$ $\Delta G > 0, \Delta G < 0$	$N_2O_{4(r)} = 2NO_{2(r)}$ (можлива за нагрівання).

Вплив температури на напрямок процесу

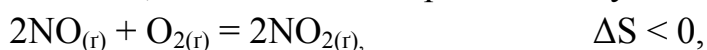
Відповідно до формули 1 вплив температури на зміну енергії Гіббса реакції (ΔG) визначається знаком і величиною ΔS .

Для хімічних реакцій, що протікають із збільшенням ентропії:



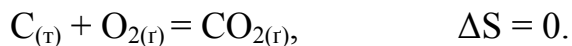
Підвищення T призводить до збільшення від'ємного значення ΔG , тобто високотемпературний режим сприяє протіканню процесу.

Навпаки, якщо в 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:

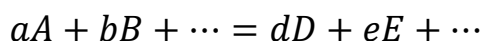


Стандартна енергія Гіббса

Стандартна енергія Гіббса (ΔG_f°) – це зміна енергії Гіббса в реакції утворення 1 моль речовини з простих речовин за стандартних умов.

Це визначення має на увазі, що стандартна енергія Гіббса утворення простої речовини, стійкої за стандартних умов, дорівнює нулеві, тобто $\Delta G_f^\circ = 0$.

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:

$$\Delta G^\circ = (d\Delta G_{f,D}^\circ + e\Delta G_{f,E}^\circ + \dots) - (a\Delta G_{f,A}^\circ + b\Delta G_{f,B}^\circ + \dots)$$

або

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G_{f,\text{прод}}^\circ - \sum \Delta G_{f,\text{вих}}^\circ \quad (12.68)$$

Приклади задач.

Задача 1. Обчисліть енергію Гіббса і визначте можливість протікання реакції за температур 1000 і 3000 К.

	$Cr_2O_3 (т) + 3C (т) = 2Cr (т) + 3CO (г)$			
$\Delta H_{298},$ кДж/моль	1141	0	0	110,6
$\Delta S_{298},$ Дж/(моль×К)	81,2	5,7	23,6	197,7

Розв'язок. Обчислення енергії Гіббса проводимо відповідно до виразу:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S (12.69)$$

Необхідно розрахувати ентальпію і ентропію хімічної реакції:

$$\Delta H_{p-ції} = \Sigma H^0_{кін} - \Sigma H^0_{поч} \text{ кДж/моль}$$

Використовуючи довідкові дані стандартних ентальпій речовин, знаходимо:

$$\Delta H_{p-ції} = 2 \cdot \Delta H^0_{Cr} + 3 \cdot \Delta H^0_{CO} - \Delta H^0_{Cr_2O_3} - 3 \cdot \Delta H^0_C = 2 \cdot 0 + 3 \cdot (-110,6) - (-1141) - 3 \cdot 0 = 809,2 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S_{p-ції} = \Sigma S^0_{кін} - \Sigma S^0_{поч} \text{ Дж/моль} \cdot K$$

Аналогічно, використовуючи довідкові дані стандартних ентропій речовин, знаходимо:

$$\Delta S_{p-ції} = 2 \cdot \Delta S^0_{Cr} + 3 \cdot \Delta S^0_{CO} - \Delta S^0_{Cr_2O_3} - 3 \cdot \Delta S^0_C = 2 \cdot 23,6 + 3 \cdot 197,7 - 81,2 - 3 \cdot 5,7 = 542 \text{ Дж/моль} \cdot K$$

Знайдемо енергію Гіббса за 1000 К

$$\Delta G_{1000} = \Delta H - T\Delta S = 809,2 - 1000 \cdot 542 / 1000 = 267,2 \text{ кДж/моль}$$

$\Delta G_{1000} > 0$ отже, реакція самочинно не йде.

Знайдемо енергію Гіббса за 3000 К

$$\Delta G_{3000} = \Delta H - T\Delta S = 809,2 - 3000 \cdot 542 / 1000 = -816,8 \text{ кДж/моль}$$

$\Delta G_{3000} < 0$, отже, реакція протікає самочинно.

Задача 2. Чим можна пояснити, що за стандартних умов неможлива екзотермічна реакція: $CO_2 (г) + H_2 (г) \leftrightarrow CO (г) + H_2O (р)$? Розрахуйте ΔG даної реакції. За яких температур дана реакція стає самочинною?

Рішення. Розрахуємо ΔG даної реакції:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Для цього спочатку знайдемо ΔH і ΔS реакції:

$$\Delta H_{p-ції} = \Sigma H^0_{кін} - \Sigma H^0_{поч} \text{ кДж/моль}$$

Використовуючи довідкові дані стандартних ентальпій речовин, знаходимо:

$$\Delta H_{p-ції} = \Delta H^0_{H_2O (р)} + \Delta H^0_{CO} - \Delta H^0_{CO_2} - \Delta H^0_{H_2} = -110,5 + (-285,8) - (393,5) - 0 = -789,8 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S_{p-ції} = \Sigma S^0_{кін} - \Sigma S^0_{поч} \text{ Дж/моль} \cdot K$$

Аналогічно, використовуючи довідкові дані стандартних ентропій речовин, знаходимо:

$$\Delta S_{p-ції} = \Delta S^0_{H_2O (р)} + \Delta S^0_{CO} - \Delta S^0_{CO_2} - \Delta S^0_{H_2} = 197,5 + 70,1 - 213,7 - 130,52 = -76,6 \text{ Дж/моль} \cdot K$$

Знайдемо енергію Гіббса за стандартних умов:

$$\Delta G_{p-ції} = \Delta H - T\Delta S = -789,8 + 298 \cdot 76,6 / 1000 = -20 \text{ кДж/моль, позаяк}$$

$-20 \text{ кДж/моль} < 0$, реакція самочинно йде.

Знайдемо за яких температур дана реакція стає самочинною?

За стану рівноваги $\Delta G_{p-ції} = 0$, тоді

$$T = \Delta H / \Delta S = -2,8 / (-76,6 \cdot 1000) = 36,6 \text{ K}$$

Задача 3. Розрахувавши на підставі табличних даних ΔG і ΔS , визначте тепловий ефект реакції: $2 \text{ NO (г)} + \text{Cl}_2 \text{ (г)} \leftrightarrow 2 \text{ NOCl (г)}$.

Розв'язок. За постійних температури і тиску, зміна енергії Гіббса пов'язана з ентальпією і ентропією виразом:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

На основі табличних даних розрахуємо ΔG и ΔS

$$\Delta G^0_{p-ції} = \sum \Delta G^0_{\text{прод}} - \sum \Delta G^0_{\text{поч}}$$

$$\Delta G_{p-ції} = 2 \cdot \Delta G^0 \text{NOCl (г)} - 2 \cdot \Delta G^0 \text{NO (г)} - \Delta G^0 \text{Cl}_2 \text{ (г)}$$

$$\Delta G_{p-ції} = 2 \cdot 66,37 - 2 \cdot 89,69 - 0 = -40,64 \text{ кДж/моль}$$

$\Delta G_{p-ції} < 0$, отже ж реакція йде самочинно.

$$\Delta S_{p-ції} = \sum S^0_{\text{кін}} - \sum S^0_{\text{поч}} \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

$$\Delta S_{p-ції} = 2 \cdot \Delta S^0 \text{NOCl (г)} - 2 \cdot \Delta S^0 \text{NO (г)} - \Delta S^0 \text{Cl}_2 \text{ (г)}$$

$$\Delta S_{p-ції} = 2 \cdot 261,6 - 2 \cdot 210,62 - 223,0 = -121,04 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

Знайдемо ΔH :

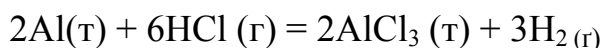
$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S$$

$$\Delta H = -40,64 + 298 \cdot (-121,04 / 1000) = -76,7 \text{ кДж/моль}$$

Тепловий ефект реакції $\Delta H = -76,7 \text{ кДж/моль}$

Задача 4. З чим інтенсивніше взаємодіятиме газуватий хлорогідроген (у розрахунку на 1 моль): з алюмінієм чи оловом? Відповідь дайте, розрахувавши ΔG^0 обох реакцій. Продуктами реакцій є тверда сіль і газуватий водень.

Розв'язок. Розрахуємо ΔG^0 для реакції взаємодії газуватого хлорогідрогену (в розрахункові на 1 моль) з алюмінієм



$$\Delta G^0_{p-ції} = \sum \Delta G^0_{\text{прод}} - \sum \Delta G^0_{\text{поч}} \text{ кДж/моль}$$

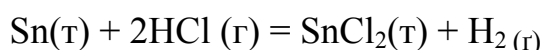
$$\Delta G^0_{p-ції1} = 2 \cdot \Delta G^0 \text{AlCl}_3 \text{ (т)} + 3 \cdot \Delta G^0 \text{H}_2 \text{ (г)} - 2 \cdot \Delta G^0 \text{Al (т)} - 6 \cdot \Delta G^0 \text{HCl (г)}$$

$$\Delta G^0_{p-ції1} = 2 \cdot (-636,8) + 3 \cdot 0 - 2 \cdot 0 - 6 \cdot (-95,27) = -701,98 \text{ кДж/моль}$$

В реакції бере участь 2 моль Al (т) , тоді $\Delta G_{p-ції1}$ 1 моля Al (т) дорівнює

$$\Delta G^0_{p-ції1} = -701,98 / 2 = -350,99 \text{ кДж/моль}$$

Розрахуємо ΔG^0 для реакції взаємодії газуватого хлорогідрогену (в розрахунку на 1 моль) з оловом:

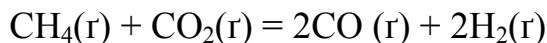


$$\Delta G^0_{p-ції2} = \Delta G^0 \text{SnCl}_2 \text{ (т)} + \Delta G^0 \text{H}_2 \text{ (г)} - \Delta G^0 \text{Sn (т)} - 2 \cdot \Delta G^0 \text{HCl (г)}$$

$$\Delta G^0_{p-ції2} = -288,4 + 0 - 0 - 2 \cdot (-95,27) = -97,86 \text{ кДж/моль}$$

Обидві реакції мають $\Delta G^0 < 0$, тому вони протікають самочинно в прямому напрямку, але інтенсивніше взаємодіяти газоподібний хлористий водень буде з алюмінієм, позаяк $\Delta G^0_{\text{р-ції 1}} < \Delta G^0_{\text{р-ції 2}}$

Задача 5. Визначте температуру, за якої настане рівновага системи:



$$\Delta H_{\text{хім.р-ції}} = + 247,37 \text{ кДж.}$$

Розв'язок. Критерієм можливості протікання хімічної реакції служить енергія Гіббса, ΔG .

$\Delta G < 0$, реакція можлива.

$\Delta G = 0$, поріг можливості.

$\Delta G > 0$, реакція неможлива.

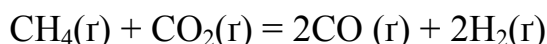
З ентальпією і ентропією енергія Гіббса пов'язана співвідношенням:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Звідси, для настання рівноваги (досягнення порогу), мусить виконатися співвідношення:

$$T = \Delta H / \Delta S$$

Визначимо зміну ентропії, виходячи 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, розв'язуємо:

$$\Delta S^0_{\text{хім.р-ції}} = (2 \cdot 198 + 2 \cdot 130) - (186 + 213) = 656 - 399 = 257 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} = 0,257 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К}.$$

$$T = \Delta H / \Delta S = 247,37 / 0,257 = 963 \text{ К}.$$

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 на 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 визначене як будь-яка сукупність великої кількості частинок, 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, твердою і газовою, газовою і рідкою) називають гетерогенними.

Фазою називають частину системи, відокремленої від інших її частин поверхнею розділення, 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 розділення 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 співвідношення 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 ϑ і миттєву (або істинну) швидкості реакції. Середня швидкість реакції визначається різницею концентрацій ΔC речовини протягом певного часу Δt :

$$\vartheta = (C_2 - C_1) / (t_2 - t_1) = \pm \Delta C / \Delta t, \quad (13.2)$$

де C_2 і C_1 – концентрації речовини за кінцевого t_2 і початкового t_1 моменту 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 перебігові 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):

$$\vartheta = \operatorname{tg} \alpha \quad (13.4)$$

Із визначення швидкості реакції і аналізу рівняння випливає, що швидкість реакції у системі СІ вимірюється у $\text{моль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, однак використовуються й інші одиниці вимірювання $[\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}]$, $[\text{моль} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}]$, $[\text{моль} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{хв}^{-1}]$.

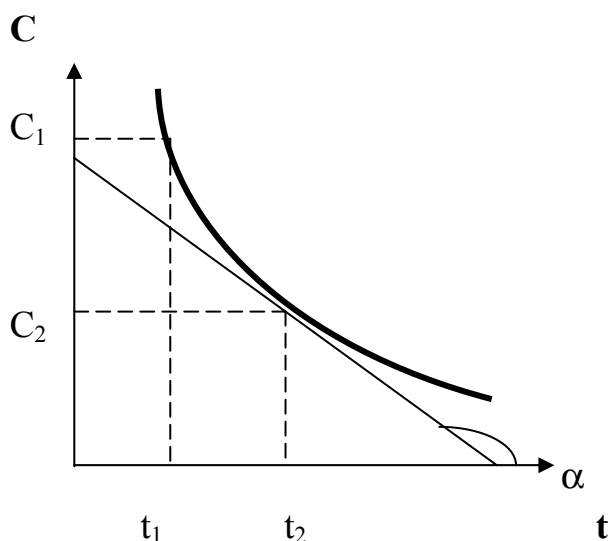
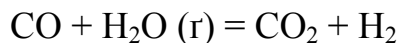


Рис 1. Зміна концентрації реагуючої речовини протягом часу

Протягом реакції змінюються концентрації всіх вихідних речовин і продуктів реакції. Якщо вихідні реагенти мають однакові стехіометричні коефіцієнти, то змінення їхніх концентрацій (за модулем) теж однакові.

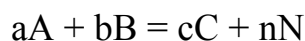
Наприклад, для реакції



можна записати:

$$\frac{dC(\text{CO}_2)}{dt} = \frac{dC(\text{H}_2)}{dt} = -\frac{dC(\text{CO})}{dt} = -\frac{dC(\text{H}_2\text{O})}{dt}$$

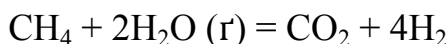
Для реакцій з різними стехіометричними коефіцієнтами швидкості змінювання концентрацій реагентів теж будуть різними. Для реакції загального вигляду



Швидкість реакції дорівнює:

$$\frac{dC\text{C}}{cdt} = \frac{dC\text{N}}{ndt} = -\frac{dC\text{A}}{adt} = -\frac{dC\text{B}}{bdt}$$

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 розривання зв'язків, зміни енергії хімічної системи на всьому шляху її переходу від вихідного до кінцевого стану. Іншими словами: сукупність елементарних стадій створюють процес утворення нових речовин.

Мета вивчення механізму реакції – можливість керувати перебігом реакції, її напрямком і ефективністю.

Класифікація за механізмами реакції:

Простий процес - протікає в одну стадію (реагент → продукт)

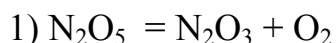
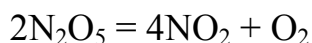
Складний процес - багатостадійний процес (реагент → проміжні

продукти → кінцевий продукт). У числі складних реакцій слід назвати: зворотні реакції різних порядків, рівнобіжні реакції різних порядків, послідовні реакції та зв'язані. Сюди ж можна віднести ланцюжкові 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 розв'язків. Принцип незалежності не безумовно загальний, тому що відомий взаємовплив реакцій, наприклад, у випадку спряжених реакцій. За багатьох випадків принцип незалежності підтверджується дослідом, а його застосування виявляється корисним і плідним.

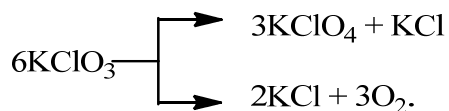
Складні реакції діляться за механізмом на:

послідовні реакції протікають через ряд послідовних стадій. Механізм такої багатосхідчастої реакції невідомий, тому встановлюють 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. Позаяк не виключена можливість іншої схеми протікання реакції, яка призведе до такого ж кінетичного рівняння. Прикладом послідовної реакції є:



Паралельні (рівнобіжні) 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 пришвидшують 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.

Ланцюжкові реакції. Реакції, в яких один первинний акт активації призводить до перетворення великого числа молекул початкових речовин, називаються ланцюжковими. У реакції зародження ланцюжка утворюється активна частинка — вільний радикал або атом. Ця активна частинка реагує з молекулою початкової речовини, утворюючи молекулу продукту реакції і внаслідок незнищуваності вільної валентності нову активну частинку; 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 ланцюжка з елементарних хімічних реакцій досягає тисяч і сотень тисяч ланок. У деяких ланцюжкових реакціях збільшується число вільних валентностей, що приводить до появи нових активних центрів, тобто нових ланцюжків. Таким чином, ланцюжок розгалужується і реакція пришвидшується (стає нестационарною).

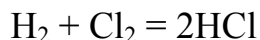
Ланцюжок обривається унаслідок з'єднання (рекомбінації) двох радикалів, у разі реакції радикала з деякими домішковими частинками, зіткнення із стінкою посудини. Швидкість нерозгалуженої ланцюжкової реакції спочатку зростає, потім досягає постійного значення і, нарешті, повільно зменшується. Швидкість розгалуженої ланцюжкової 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 окиснення, розщеплення (розлучування) тощо, мають такі особливості, які не можуть бути пояснені на основі закономірностей. Це:

1) реакції не підкоряються рівнянню першого, другого і вищого порядків,

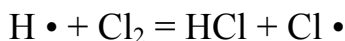
2) швидкість реакції дуже велика, 3) надзвичайна чутливість до слідів домішок; 4) залежність швидкості реакції від форми і розмірів реакційної посудини, а так само матеріалу стінок, із якого виготовлена реакційна посудина; 5) наявність індукційного періоду, коли реакція починається не відразу, а лише через деякий час; 6) можливість протікання реакції в певному інтервалі тиску. Всі ці положення легко пояснюються ланцюжковим механізмом реакції. Будь-яка ланцюжкова реакція може бути представлена як реакція, що складається з трьох стадій: 1) зародження активної частинки (зародження ланцюжка); 2) зростання ланцюжка; 3) обривання ланцюжка.

Ланцюжкові — нерозгалужені реакції. Це реакції, в яких виникають проміжні активні частинки, що викликають велике число (ланцюжок) перетворень вихідної молекули. Наприклад, від дії світла:

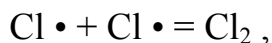


Зародження ланцюжка: $\text{Cl}_2 = 2\text{Cl} \cdot$

Зростання ланцюжка: $\text{H}_2 + \text{Cl} \cdot = \text{HCl} + \text{H} \cdot$



Обривання ланцюжка : $\text{H} \cdot + \text{Cl} \cdot = \text{HCl}$,



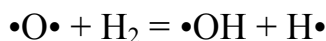
Ланцюжкові — розгалужені реакції. У багатьох ланцюжкових реакціях постає не одна, а дві і більше активних груп, тобто ланцюжок розгалужується. Такі процеси були детально вивчені Семеновим і Гіншельвудом. Вони знайшли, що реакції такого типу можливі, якщо зовнішній тиск не перевищує деякої верхньої межі. Для таких реакцій існує і нижня межа тиску, за переходу через яку реакція припиняється або протікає повільно і стаціонарно. Прикладом такої ланцюжкової реакції може слугувати реакція горіння H_2 .



Зародження ланцюжка: $\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2 \cdot\text{OH}$

Розвиток ланцюжка: $\cdot\text{OH} \cdot + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H} \cdot$

Розгалуження ланцюжка: $\text{H} \cdot + \text{O}_2 = \cdot\text{OH} + \cdot\text{O} \cdot$



Обривання ланцюжків: $\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} = \text{H}_2\text{O}_2$



Обривання ланцюжка здійснюють інгібіторами типу $\text{Pb} (\text{C}_2\text{H}_5)_4$, що додається до бензину.

Лімітуюча стадія. Якщо реакція здійснюється шляхом послідовно плинних стадій (не обов'язково всі з них є хімічними) і одна з цих стадій вимагає значно більшого часу, ніж 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

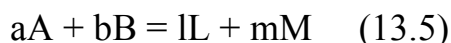
Залежність швидкості реакції від концентрації реагентів

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 степенях, які дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам, що стоять перед формулами відповідних речовин у рівнянні реакції.

Математичний вираз закону діючих мас для реакції:



має вигляд:

$$v = k C_A^a \cdot C_B^b = k [A]^a \cdot [B]^b, \quad (13.6)$$

Де C_A^a і C_B^b позначають концентрації, а $[A]$ і $[B]$ рівноважні 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 реагуючих речовин, від температури, та від присутності каталізатора, але не залежить від концентрацій реагентів. Отже, за сталої температури константа швидкості має сталу величину і характеризує природу реагуючих речовин.

Приклад 1. Константа швидкості реакції $H_2 + I_2 =$

$= 2HI$ дорівнює 0,16, а вихідні концентрації (моль/л): $[H_2]_{\text{вих}} = 0,04$;

$[I_2]_{\text{вих}} = 0,05$. Обчислити початкову швидкість реакції. Як зміниться швидкість реакції, коли концентрація водню зменшиться до 0,03 моль/л?

Розв'язок. Відповідно до закону діючих мас початкова швидкість реакції дорівнює:

$$v = k[H_2]_{\text{вих}} \cdot [I_2]_{\text{вих}} = 0,16 \cdot 0,04 \cdot 0,05 = 3,2 \cdot 10^{-4}.$$

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:

$$v = k[H_2] \cdot [I_2] = 0,16 \cdot 0,03 \cdot 0,04 = 1,92 \cdot 10^{-4}.$$

Порівняно із початковою, швидкість реакції зменшиться у

$$v_{\text{поч}} / v = 3,2 \cdot 10^{-4} / 1,92 \cdot 10^{-4} = 1,7 \text{ разів.}$$

Приклад 2. Як зміниться швидкість реакції $2NO + O_2 = 2NO_2$ за підвищення тиску у 2 рази?

Розв'язок. Для спрощення позначимо вихідні концентрації реагентів: $[NO]_{\text{вих}} = a$, $[O_2]_{\text{вих}} = b$. Тоді початкова швидкість реакції

$$\vartheta_{\text{поч}} = k [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2] = k \cdot a^2 \cdot b.$$

За підвищення тиску в 2 рази концентрації теж зростуть удвічі:

$$[\text{NO}]_1 = 2a ; [\text{O}_2]_1 = 2b.$$

Тоді швидкість реакції буде:

$$\vartheta_1 = k(2a)^2 \cdot 2b = k \cdot 4a^2 \cdot 2b = 8 ka^2 \cdot b = 8 \cdot \vartheta_{\text{поч}}.$$

Тобто, тут швидкість реакції збільшиться у 8 разів.

Як довів дослід, закон Гульдберга-Вааге виявився справедливим тільки для обмеженого числа 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:

$$\vartheta = k C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} = k [A]^{n_A} \cdot [B]^{n_B}, \quad (13.7)$$

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 степеня, до якого необхідно піднести концентрацію даного реагенту, щоб теоретично розрахована швидкість реакції дорівнювала встановленій практично.

З урахуванням цього можна уточнити формулювання закону діючих мас: швидкість реакції пропорційна добутку концентрацій реагентів у степенях, 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, $\vartheta = \text{const}$. До реакцій нульового порядку відносять гетерогенні реакції, для яких швидкість дифузії реагентів на поверхні розділу фаз менша, за швидкість їхнього хімічного перетворення.

Швидкість реакції першого порядку характеризується кінетичним рівнянням:

$$\vartheta = kC \quad (13.8)$$

і залежить від концентрації лише одного реагента. До таких реакцій

належать дисоціація або розкладання молекул:



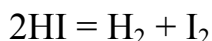
Швидкість реакції другого порядку для реагентів А і В підкоряється кінетичному рівнянню:

$$v = k \cdot C_A \cdot C_B$$

Якщо $C_A = C_B = C$, то

$$v = k \cdot C^2.$$

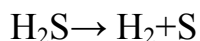
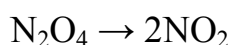
Другий порядок мають, наприклад, такі реакції:



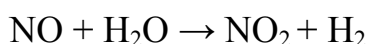
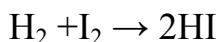
Молекулярність реакції - це мінімальна кількість молекул, що беруть участь в елементарному акті хімічної взаємодії. За цією ознакою розрізняють мономолекулярні, бімолекулярні і тримолекулярні реакції. Реакції з молекулярністю більше трьох практично не зустрічаються, тому що ймовірність зіткнення навіть трьох молекул вже дуже мала.

Наприклад:

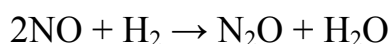
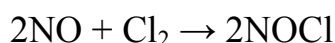
- мономолекулярні реакції – це деякі реакції розкладання та внутрішньо молекулярних перегруповань:



- 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 за зниження температури на 40°?

Розв'язок. Перетворимо рівняння Вант-Гоффа і підставимо дані, вважаючи, що $T_2 - T_1 = -40^\circ$ (оскільки температура знижується).

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{(T_2 - T_1)/10} = \gamma^{\Delta t/10} = 3^{-40/10} = 3^{-4} = \frac{1}{3^4} = \frac{1}{81}$$

Тобто швидкість реакції зменшиться у 81 раз.

Рівняння Вант-Гоффа зручно використовувати лише для приблизних розрахунків, тому що його точність не дуже висока. Точніший 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 більша енергія активації E_a .

Інтегрування рівняння Арреніуса дає вираз для розрахунку енергії активації за відомими даними про константи швидкості за двох температур:

$$\ln = \frac{kT_2}{kT_1} = \frac{E_a L a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (13.11)$$

або

$$\ln = \frac{kT_2}{kT_1} = \frac{L a E_a}{R} \left(\frac{T_2}{T_1} - \frac{T_1}{T_2} \right) \quad (13.12)$$

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 за різних температур.

Рівняння Арреніуса дуже важливе для хімічної промисловості. За протікання екзотермічної реакції теплова енергія, що вивільнюється, нагріває не тільки довкілля, але і самі реагенти. Це може призвести до небажаного сильного пришвидшення реакції. Розрахунок зміни швидкості реакції і швидкості тепловивільнення за підвищення температури дозволяє уникнути теплового вибуху.

13.3 Теорія зіткнень (зударянь)

Історично першою теорією, на підставі якої можна було розраховувати швидкості хімічних реакцій, була теорія зіткнень (зударянь). Очевидно, що для того, щоб молекули прореагували, вони перш за все повинні зіткнутися. Звідси витікає, що реакція повинна йти тим швидше, чим частіше зустрічаються 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 за 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 одна з одною частіше, ніж маленькі). Проте концентрація впливає на частоту зіткнень значно сильніше. За кімнатної температури і атмосферного 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 газуватими сполуками A і B , припускаючи, що хімічна реакція проходить за кожного зіткнення молекул реагентів. Хай в літровій колбі за атмосферного тиску є суміш реагентів A і B у 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 108 зіткнень з іншими молекулами, з яких половина ($0,5 \cdot 108$) доводиться на зіткнення з молекулами B (зіткнення $A + A$, а також $B + B$ не приводять до реакції). Тоді всього в колбі за 1 с. відбувається $1,35 \cdot 10^{22} \cdot 0,5 \cdot 108 \sim 7 \cdot 10^{23}$ 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 призводять до реакції. Потрібно було також пояснити, чому швидкість більшості хімічних реакцій сильно зростає за підвищення температури – швидкість молекул і частота зіткнень між ними збільшуються з

температурою пропорційно, тобто в 1,3 раз за підвищення 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 розв'язані на підставі теорії зіткнень наступним чином. За зіткнень молекули безперервно вимінюються швидкостями і енергіями. Так, дана молекула у висліді «вдалого» зіткнення може помітно збільшити свою швидкість, тоді як за «невдалого» зіткнення вона може майже зупинитися. За нормального атмосферного тиску зіткнення, а отже, зміни швидкості відбуваються з кожною молекулою мільярди разів за 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 виявиться, що значна частина їх має швидкість, близьку до середньої. В той же час багато молекул володіють швидкістю меншою за середню, а частина рухається з швидкостями більшими за середню. 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. Арреніус 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, менша за енергію активації, то реакція не піде, а якщо дорівнює або є більшою, 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 за кімнатної температури складає всього лише близько 4 кДж/моль і навіть за температури 1000 °C не перевищує 16 кДж/моль. Так, щоб прореагувати, молекули зазвичай повинні

мати швидкість значно більшу за середню. 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 більша за середню енергію молекул за 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 за кімнатної температури частка активних зіткнень дуже мала: $a = 10^{-200000/(19,300)} \sim 10^{-35}$. І якщо кожної секунди 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 °C), то частка активних зіткнень різко зросте: $a = 10^{-200000/(19,600)} \sim 4 \cdot 10^{-18}$. 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 кожної секунди зіткнуться $3 \cdot 10^{13}$ молекули, хоча і дуже поволі, але все таки йде. Нарешті, за температури 1000 К (727 °C) $\sim 3 \cdot 10^{-11}$ (з кожних 30 мільярдів зіткнень даної молекули реагента одне призводить до реакції). Це вже багато, оскільки за 1 с 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).

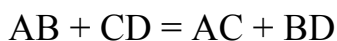
Таким чином стає зрозумілим, чому підвищення температури може так сильно збільшити швидкість реакції. Середня швидкість (і енергія) молекул з підвищенням температури збільшується трохи, та різко підвищується частка «швидких» (або «активних») молекул, що володіють достатньою для протікання реакції швидкістю руху або достатньою коливальною енергією.

Розрахунок швидкості реакції з урахуванням загального числа зіткнень і частки активних молекул (тобто енергії активації), часто дає задовільну

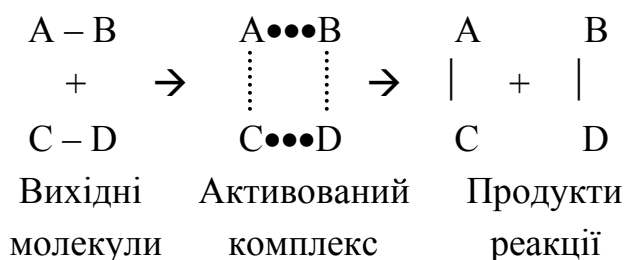
відповідність з експериментальними даними. Проте, для багатьох реакцій спостережувана на досвіді швидкість виявляється меншою за розраховану за теорією зіткнень. Це пояснюється тим, що для здійснення реакції потрібно, щоб зіткнення було вдалим не тільки енергетично, але і «геометрично», тобто молекули повинні у момент зіткнення певним чином орієнтуватися щодо одна одної. Таким чином, за розрахунків швидкості реакцій за теорією зіткнень, окрім енергетичного, враховують і просторовий чинник для даної реакції.

У часі хімічної реакції руйнуються одні молекули та виникають інші, утворюється нова система 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 (розхитані), нові зв'язки «наклюнулися», але ще не утворилися. Час існування комплексу дуже невеликий (10-13с). За його розпадання 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 $E_{\text{вих}}$ у енергетичний стан продуктів реакції $E_{\text{прод}}$ здійснюється через енергетичний бар'єр, який визначається енергією активації реакції $E_{\text{акт}}$. При цьому різниця енергій за вихідного і кінцевого станів дорівнює тепловому ефекту реакції:

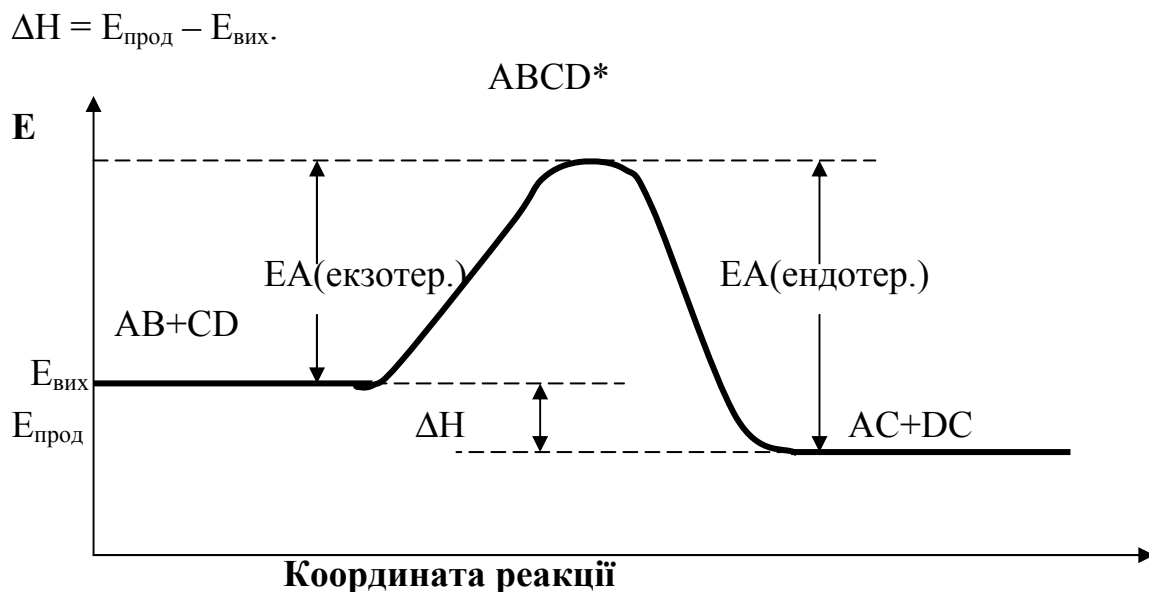


Рис. 2. Енергетична діаграма реакції з утворенням активованого комплексу $ABCD$

Система у перехідному стані активованого комплексу завжди має більшу енергію, ніж за вихідного і кінцевого станів (рис.2).

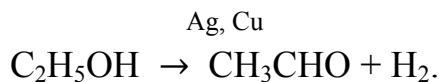
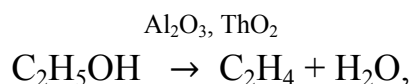
Як видно з рис. 2, екзотермічні реакції потребують меншої енергії активації, ніж ендотермічні. Велика енергія активації (тобто високий енергетичний бар'єр) є причиною того, що багато хімічних реакцій за звичайних температур не протікають, незважаючи на їхню принципову термодинамічну можливість ($\Delta G < 0$). Так, за умов низьких температур самочинно не горять на повітрі нафта, вугілля, деревина, хоч для реакцій їхнього окиснення значення ΔG від'ємне.

13.4 Каталіз

Найпотужнішим засобом інтенсифікації хімічних процесів є застосування каталізаторів.

Каталізатор – це речовина, що бере участь у реакції і збільшує її швидкість, але у висліді кількісно і якісно не змінюється. Явище змінювання швидкості реакції під впливом каталізатора називається каталізом. Речовини, які уповільнюють швидкість хімічних процесів, а самі при цьому не змінюються, називаються інгібіторами.

Важливою властивістю каталізаторів є їхня селективність (вибірковість), тобто здатність спрямовувати взаємодію одних і тих самих речовин у різних напрямках для одержання бажаних продуктів, наприклад:



Каталітична активність багатьох каталізаторів зростає за додавання невеликих кількостей промоторів – каталітично неактивних речовин, присутність яких посилює дію каталізаторів. Наприклад, швидкість окиснення SO_2 на каталізаторі V_2O_5 зростає у сотні разів за додавання 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, ціаногідроген тощо.

Каталізатори не впливають на термодинамічні показники реакції (ΔH , ΔG , ΔS) і на константу хімічної рівноваги, вони рівною мірою збільшують швидкість як прямої, так і оберненої реакції.

Механізм дії каталізаторів дуже складний і не до кінця вивчений. Однак доведено, що вони зменшують енергію активації процесу, який за присутності каталізаторів протікає іншим шляхом, через інші проміжні стани. Активований комплекс з участю каталізаторів має меншу енергію, ніж комплекс без каталізаторів, тому енергія активації каталітичної реакції E_a , нижча за енергію активації некаталітичної реакції E_a (рис. 3).

За своїм агрегатним станом каталізатори є твердими, рідкими і газуватими, тому каталітичні процеси поділяються на гомогенні і гетерогенні.

При гомогенному каталізі всі реагуючі речовини утворюють з каталізатором одну фазу (газувату або рідку). Механізм гомогенного каталізу пояснюється на основі проміжних сполук, які каталізатор утворює з реагентами. Це сприяє зменшенню енергії активації. Наприклад, реакція



за присутності каталізатора може відбуватися за схемою:



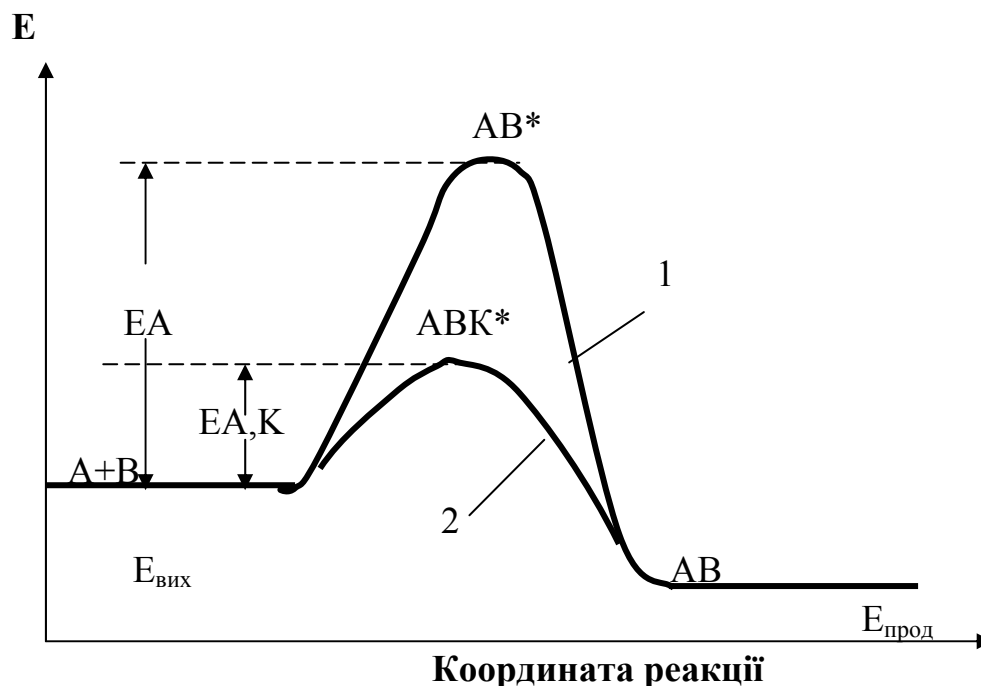
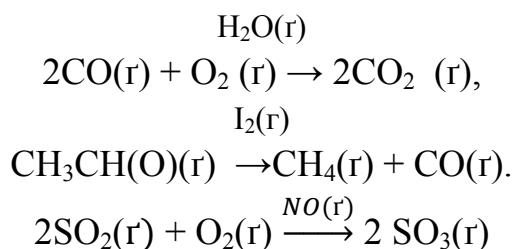
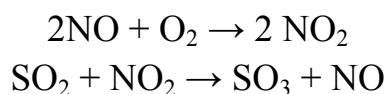


Рис.3 . Енергетична діаграма некаталітичної (1) і каталітичної (2) реакції $A + B \rightarrow AB$

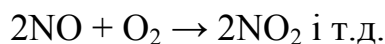
Прикладами газофазних каталізаторів у гомогенних реакціях можуть бути:



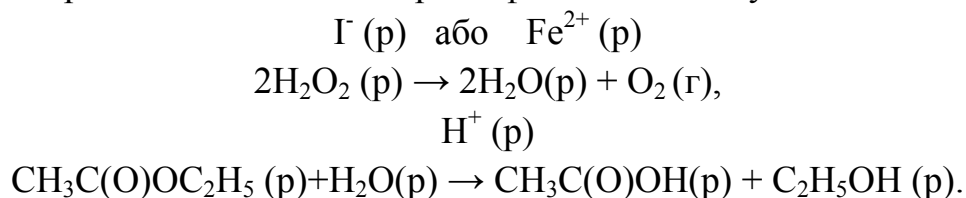
I стадія:



II стадія:

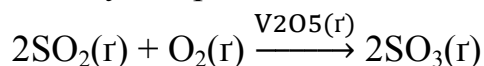


Поширенішими є гомогенні каталітичні реакції у рідкій фазі, де роль каталізатора іноді можуть відігравати розчинники (особливо вода), йони Гідрогену або гідроксид-йони. Каталіз йонами H^+ і OH^- називають кислотно-основним. Приклади гомогенного рідкофазного каталізу:

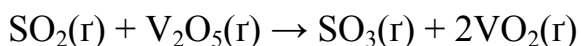


До гомогенних каталітичних реакцій належать численні природні процеси, що каталізуються ферментами.

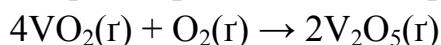
За гетерогенного каталізу реагенти і каталізатори перебувають у різних фазах і мають межу поділу. Як правило, гетерогенними є тверді каталізатори, на поверхні яких реагують газуваті речовини:



I стадія:



II стадія (відродження, регенерація каталізатора):



Сумарна швидкість перетворення на гетерогенному каталізаторі залежить від площини його поверхні, тому звичайно використовують каталізатори з розвиненою поверхнею або наносять їх тонким шаром на порувате вугілля, силікагель, алюмогель, кізельгур, аеросил тощо.

Існує декілька теорій гетерогенного каталізу. Згідно з найвичерпнішою 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 заощадження енергії та сировини і допомагають розв'язувати екологічні проблеми. Застосування каталізаторів необхідне і у створенні екологічно чистих маловідпадкових 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 пероксигідрогену, каталізованого йонами Fe^{2+} , становить 56 c^{-1} ; константа швидкості цієї ж реакції, що каталізується ферментом каталазою, дорівнює $3.5 \cdot 10^{7 \text{ c}^{-1}}$, тобто реакція за присутності ферменту протікає в мільйон разів швидше (енергії активації процесів становлять відповідно 42 і 7.1 кДж / моль). Константи швидкості гідролізу сечовини за присутності кислоти і уреазі відрізняються 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 являє собою ланцюжок 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 утворюваним 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 за незмінної 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:

$$V = V_{\max} (1 + K_m/C_s)^{-1}$$

K_m - константа Міхаеліса, чисельно рівна концентрації субстрату за $V = \frac{1}{2}V_{\max}$. Константа Міхаеліса є мірою спорідненості між субстратом і ферментом: чим менше K_m , тим більше їхня здатність до утворення фермент-субстратного комплексу.

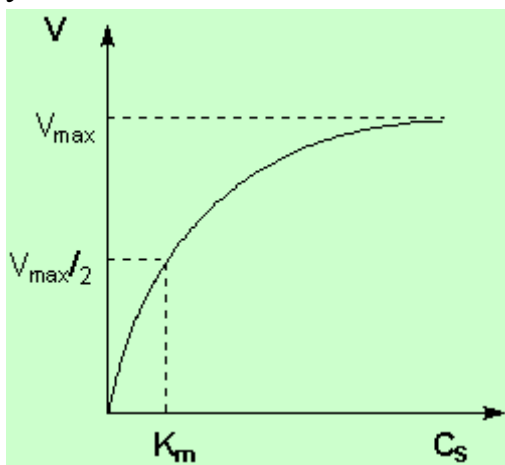


Рис. 4. Залежність швидкості ферментативної реакції від концентрації.

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 за деякого оптимального значення рН або температури; по обидва боки від цього значення активність ферментів швидко знижується

13.5 Швидкість гетерогенних реакцій

Гетерогенні реакції відбуваються на поверхні розділення фаз, яка і вважається реакційним простором.

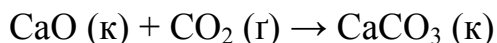
Швидкістю гетерогенної реакції називається кількість речовини, що вступає в реакцію чи утворюється внаслідок неї за одиницю часу на одиниці площі поверхні розділення фаз.

$$v_{\text{гетерог}} = \pm \frac{\Delta v}{S \cdot \Delta t} \quad (13.15)$$

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 площі 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 є сталою. 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 за збільшення подачі кисню, оскільки енергія активації цієї реакції досить значна.

Другою особливістю швидкості гетерогенної реакції є її залежність від швидкості подавання реагента до реакційної зони.

Найбільше змінювання концентрації спостерігається у дифузійному шарі – тонкому шарі реагента 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, за якого процес лімітується власне хімічною реакцією. А за змішаного контролю швидкості дифузії і хімічної реакції порівнянні.

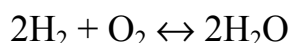
Гетерогенні процеси мають важливе значення в техніці; до них належать корозія металів і сплавів, горіння твердого палива, випалювання сульфідних руд тощо.

Тема 14 Хімічна рівновага

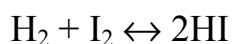
Більшість хімічних реакцій є зворотними: реакція не йде до кінця, оскільки жодне з початкових речовин не витрачається повністю. В рівняннях зворотних реакцій між лівою і правою частинами ставлять дві стрілки, спрямовані в протилежні сторони.

Зворотними називаються реакції, які одночасно відбуваються в прямому і в оберненому напрямках.

Зворотні реакції найчастіше супроводжуються зменшенням ентальпії ($-\Delta H$) і ентропії ($-\Delta S$) системи, причому ΔG може мати від'ємне значення (переважає ентальпійний фактор) або додатне (за високих температур, коли переважає ентропійний фактор). Для таких процесів за певних умов можлива пряма чи обернена реакція. Наприклад, реакція:



за температури 800-1500⁰C протікає в прямому напрямку, а при 3000-4000⁰C – у оберненому. А для реакції:



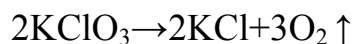
за 300-400⁰C характерний перебіг як у прямому, так і оберненому напрямках.

У техніці зворотні реакції, як правило, не вигідні. Тому різними методами (зміна температури, тиску та ін.) їх роблять практично незворотними.

Незворотними називаються хімічні реакції, які відбуваються лише в прямому напрямку до повного витрачання вихідних реагентів.

З погляду термодинаміки, відповідно до рівняння енергії Гіббса ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) незворотні 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 незворотніх реакцій між лівою і правою частинами ставиться знак рівності або стрілка. Прикладом такої реакції може служити розкладання хлорату калію (бертолетової солі) за нагрівання:

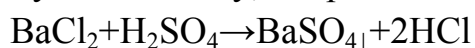


Реакція припиниться тоді, коли весь хлорат калію перетвориться на хлорид калію і кисень.

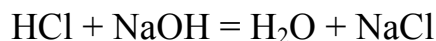
14.1 Умови незворотності хімічних реакцій

Незворотними називаються такі реакції, за яких дотримується одна з умов:

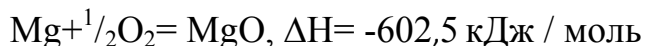
1) утворювані продукти виходять із сфери реакції: випадають у вигляді осаду або вивільнюються у вигляді газу, наприклад:



2) утворювання малодисоційованих сполук, наприклад води:



3) реакція супроводжується вивільненням великої кількості енергії, наприклад горіння магнію:



Незворотних реакцій не так багато. Більшість реакцій є зворотними.

У міру протікання зворотної реакції початкові речовини витрачаються, їх концентрації зменшуються і за законом діяння мас, знижується швидкість прямої реакції. Одночасно з'являються продукти реакції і їхня концентрація збільшується та підвищується швидкість оберненої реакції. У момент рівності швидкості прямої і оберненої реакції настає стан хімічної рівноваги і подальшої зміни концентрацій не відбувається (якщо на систему не впливають зовнішні фактори).

За деякої температури 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, за якого 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, за нагрівання 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 газуватих водню та йоду, а можна взяти для досліду 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 обернена реакції.

Хімічна рівновага має динамічний характер, підкреслюючи що ні пряма, ні обернена реакції не припиняються, але унаслідок рівності швидкостей прямої і оберненої 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.

За хімічної рівноваги 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 діяння (діючих) мас до врівноважених систем

Розглянемо цю систему з погляду хімічної кінетики.

Припустимо, для досліду взяли газуваті водень і йод. У перший момент часу ще немає HI, тому йде тільки пряма реакція, швидкість якої ($v_{\text{пр}}$) виражається кінетичним рівнянням:

$$v_{\text{пр}} = k_1[\text{H}_2][\text{I}_2] \quad (13.16)$$

k_1 – константа швидкості прямої реакції. Поступово в суміші накопичується продукт реакції HI. Але за цих же умов йодогідроген з помітною швидкістю розкладається на вихідні речовини: H_2 та I_2 . Швидкість оберненої реакції ($v_{\text{обер}}$) виражається кінетичним рівнянням з константою швидкості k_2 :

$$v_{\text{обер}} = k_2[\text{HI}]^2 \quad (13.17)$$

Коли йодогідрогену утворюється вже досить багато (тобто коли його концентрація досягне певної величини), швидкості прямої та оберненої реакцій вирівнюються:

$$v_{\text{пр}} = v_{\text{обер}} \quad (13.18)$$

За цього випадку говорять, що настала 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:

$$k_1[\text{H}_2][\text{I}_2] = k_2[\text{HI}]^2$$

звідки:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

Рівняння є варіантом математичного виразу **закону діючих мас** для стану рівноваги:

За постійної температури відношення добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції до добутку рівноважних концентрацій вихідних речовин у степенях, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам, є величиною сталою.

Константа рівноваги визначається експериментально. Числове значення K_p характеризує стан рівноваги за даної температури і не змінюється зі зміною концентрацій реагуючих речовин.

За даної температури константи швидкості прямої k_1 і оберненої k_2 реакцій є величинами сталими, тому їхнє 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, температури і пов'язана із зміною стандартної енергії Гіббса $\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K_p$.

Чим значніший 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 газуватому 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 числа молів газів внаслідок реакції

Як випливає 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 та оберненої реакції на одне і теж значення, а отже на відношення k_1/k_2 він не впливає.

Приклад 1. У системі $A(г) + 2B(г) = C(г)$ 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 $CO + H_2O(г) \leftrightarrow CO_2 + H_2$ за 1023К, якщо $K_p = 1$, а вихідні концентрації $[CO]_{\text{вих}} = 3$ моль/л; $[H_2O]_{\text{вих}} = 3$ моль/л.

Оскільки початкові концентрації продуктів не вказані, то вважаємо, що вони дорівнювали нулю: $[CO_2]_{\text{вих}} = 0$; $[H_2]_{\text{вих}} = 0$. Припустимо, що концентрація CO_2 у ході реакції збільшилася на x моль/л, тоді рівноважна концентрація $[CO_2] = 0 + x = x$.

За рівнянням реакції випливає, що на стільки ж збільшилася концентрація водню $[H_2] = 0 + x = x$ і зменшилися концентрації вихідних речовин, тобто $[CO] = 3 - x$, і $[H_2O] = 3 - x$.

Підставимо рівноважні концентрації у рівняння закону діючих мас:

$$K_p = 1 = \frac{[CO_2] \cdot [H_2]}{[CO] \cdot [H_2O]} = \frac{x \cdot x}{(3 - x)(3 - x)}$$

$$\text{Звідки: } 9 - 6x + x^2 = x^2,$$

$$6x = 9,$$

$$x = 1,5.$$

Отже, рівноважні концентрації дорівнюють: $[CO_2] = 1,5$ моль/л;

$[H_2] = 1,5$ моль/л; $[H_2O] = 3 - x = 1,5$ моль/л; $[CO] = 3 - x = 1,5$ моль/л.

14.3 Зрушення хімічної рівноваги. Принцип Ле-Шательє

Система перебуває в стані рівноваги до тих пір, поки зовнішні умови зберігаються сталими. За зміни зовнішніх умов швидкості прямого і оберненого 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 оберненої реакцій. Внаслідок цього хімічна рівновага зрушується 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 зрушенням або зсувом рівноваги.

Трапляється так, що установлення хімічної рівноваги між продуктами реакції і реагентами є економічно невигідним, оскільки знижує видаток продукту. Тоді хімік має знати, як можна зрушити хімічну рівновагу в бік реакції, яка утворює потрібну речовину. Змінюючи умови, за яких перебуває система, — концентрацію речовин, тиск, температуру — можна впливати на швидкість прямої та оберненої реакцій. Тоді установлена рівновага в системі порушується і зрушення рівноваги відбувається в бік реакції, швидкість якої після зміни умов зросла.

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, зрушує рівновагу так, щоб зменшити вплив цієї дії.*

Принцип Ле Шательє впливає із закону діючих мас. Якщо система перебуває у рівновазі за умов сталої температури, то за зовнішньої 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 Зрушення 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:

✓ за збільшення концентрації деякої речовини, що бере участь у рівновазі, рівновага зрушується у бік витрачання цієї речовини; за зменшення концентрації – у бік її утворення;

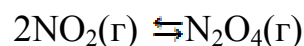
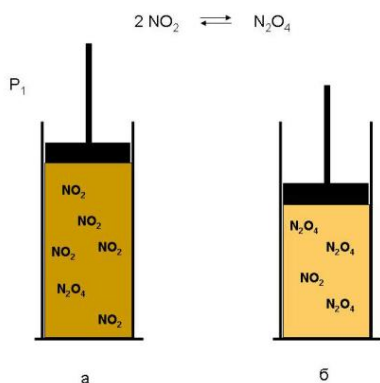
✓ за підвищення температури рівновага системи, що перебуває у рівноважному стані, зрушується у напрямку ендотермічної реакції, а при зниженні – у бік екзотермічної;

✓ підвищення тиску призводить до зміщення рівноваги у бік утворення меншої кількості молекул газу (тобто речовин, які займають менший об'єм), а зниження 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 призводить до зниження тиску і рівновага зрушується 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 пришвидшуючи і пряму і обернену реакції, не зрушує рівновагу, але сприяє її скорішому встановленню.

Насправді не всякий вплив може призводити до зрушення 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 оберненій реакціях утворюється однакова кількість молекул газу. В результаті ні одна з реакцій не отримує переваги за зміни тиску і положення рівноваги не змінюється. Таким чином, для зрушення 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:



За кімнатної температури NO_2 - барнавий газ (часто його називають «лисячим хвостом»). Продукт його димеризації (процес утворення нової речовини шляхом з'єднання двох структурних елементів) N_2O_4 безбарвний. Обидва гази за звичайних умов присутні в суміші, тобто перебувають в хімічній рівновазі. Якщо

збільшувати в такій рівноважній хімічній системі тиск, то рівновага

зрушується праворуч - 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:

$$v_{\text{пр}} = k_1[NO_2]^2; v_{\text{обер}} = k_2[N_2O_4]$$

Це зрушення рівноваги праворуч можна спостерігати експериментально:

при стисканні суміші газів вона світлішає, оскільки зменшується концентрація забарвленого NO_2 і зростає концентрація безбарвного N_2O_4 . За збільшення 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 слабшає).

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 отримає пряма реакція і рівновага зрушиться праворуч.

Але на рівноважні реакції в розчинах зміна тиску не робить помітного впливу, якщо тільки в реакції не вивільнюється 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 газуваті 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 їхні кінетичні рівняння відповідають хімічними рівнянням, якісно визначити напрямок зрушення рівноваги таким способом вдається. Наприклад, для складної гетерогенної хімічної реакції :



можна передбачити, що зміна тиску не приведе до зміщення рівноваги. Тут швидкості прямої та оберненої реакції залежать в основному від концентрацій газів (які за зміни тиску змінюються однаково), а тверді речовини не входять в кінетичні рівняння.

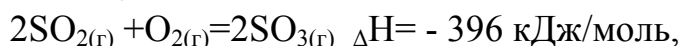
$$v_{\text{пр}} = k_1[CO]; v_{\text{обер}} = k_2[CO_2]$$

Тепло теж можна розглядати як «продукт» реакції. Отже, нагрівання такої рівноважної суміші повинно призводити до активізації оберненої реакції і зміщення рівноваги ліворуч – в бік утворення вихідних Fe_3O_4 та CO .

Навпаки, відведення утворюваного тепла (зниження температури) зменшуватиме швидкість оберненої реакції і рівновага зрушиться праворуч - в бік утворення продуктів FeO та CO₂.

Можна не користуватися для розв'язання таких питань кінетичними рівняннями, а прямо застосувати принцип Ле Шательє. Справді, за нагрівання рівноважної системи з оксидами феруму вона повинна чинити опір цьому впливу - тобто сповільнювати пряму реакцію, що йде з вивільненням 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

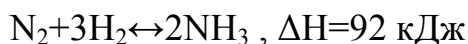
а) У лівій частині рівняння маємо 3 моль газів, в правій – 2 моль. Згідно закону Авогадро, 3 моль займуть більший об'єм, чим 2 моль. Підвищення тиску (припустимо в 2 рази) спричинить зменшення об'єму в 2 рази (парціальний тиск і концентрації всіх газів зростуть удвічі-рівновага порушиться). За підвищення тиску шляхом стискування системи рівновага зрушується у бік зменшення об'єму (тобто у бік зменшення числа моль), у даному випадку - праворуч.

б) Збільшення об'єму впливатиме на тиск: якщо об'єм збільшується, тиск у системі зменшується, а за зниження тиску рівновага зрушується у бік зростання об'єму (тобто у бік утворення більшої кількості молекул газу і більшого числа моль), у даному випадку в оберненому напрямку.

в) Якщо в систему додати SO₂ або O₂, тобто збільшити їхню концентрацію, пришвидшиться пряма реакція і рівновага буде зрушуватися праворуч. Пришвидження прямої реакції приведе до збільшення концентрації продукту реакції і зменшення концентрації реагентів.

г) Якщо в даній рівноважній системі підвищувати температуру, рівновага зрушиться у бік вбирання теплоти, тобто розкладання SO₃ (ліворуч).

Способи зрушення хімічної рівноваги відіграють велику роль в хімічній промисловості. Наприклад, синтез амоніаку є зворотною, екзотермічною, каталітичною реакцією:



У всіх розглянутих досі реакціях, крім синтезу амоніаку, кінетичні рівняння прямих і обернених реакцій відповідали їхнім хімічним рівнянням. Але отримання амоніаку та обернена 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 за таких випадків можна отримати, тільки спираючись на експериментальні дані.

Однак принцип Ле Шательє дозволяє якісно підібрати умови, найпідходящіші для зрушення рівноваги праворуч, тобто в бік максимально можливого вмісту амоніаку в рівноважній суміші. Це має велике практичне значення — адже чим більше рівновагу зрушено праворуч, тим більше амоніаку можна отримувати в промисловій устатковині.

Принцип Ле Шательє говорить про те, що для зрушення рівноваги праворуч потрібно, по-перше, підвищувати тиск. Дійсно, за підвищення тиску система буде «чинити опір» зростанню концентрації газів. Для цього активізується пряма реакція перетворення чотирьох молекул газу (однієї молекули азоту та трьох водню) на дві молекули газуватого амоніаку. По-друге, необхідно відводити тепло, що вивільнюється у висліді реакції, тобто знижувати температуру. Якщо температуру підвищувати, то обернена реакція прискориться в більшій мірі, оскільки вона йде з вбиранням тепла. Однак, якщо охолоджувати реактор занадто сильно, то обидві реакції сповільнюються і рівновага встановлюється занадто повільно.

У промисловості знаходять компроміс - тиск в апаратах синтезу амоніаку тримають настільки високим, наскільки може витримати їх конструкція (на практиці до 300 атм.), а температуру вибирають середню (450°C), за якої рівновага в системі настає досить швидко і в той же час не дуже сильно зрушена 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 обернену 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 чи неводному розчині і розтопі усі речовини поділяють на електроліти і неелектроліти.

Електроліти – речовини, розчини або розтопи яких проводять електричний струм. Електролітами є солі, кислоти, луги. У їхніх молекулах є йонні або сильно полярні ковалентні зв'язки.

Неелектроліти – речовини, розчини або розтопи яких не проводять електролітичного струму. Це прості речовини елементів – неметалів, багато органічних сполук (вуглеводні, вуглеводи, естери тощо). Для пояснення електропровідності розчинів і розтопів електролітів С. Арреніус (Швеція) у 1887 р. запропонував теорію електролітичної дисоціації, за що у 1903 р. йому була присуджена Нобелівська премія у царині хімії.

Розглянемо основні положення теорії електролітичної дисоціації:

1. За розчинення або топлення електроліту, його молекули розпадаються на йони – відбувається електролітична дисоціація (іонізація).

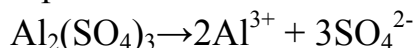
Йон (гр. «йон» – «блукач», «волоцюга») – заряджений атом або група атомів. Йони бувають простими (одноатомними: H^+ , Na^+ , Cl^- , S^{2-} тощо) і складними (багатоатомними: OH^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , H_2PO_4^- тощо). Формули йонів записують вказуючи праворуч верхнім індексом заряд йона (в умовних одиницях відносно заряду електрона, який рівний – 1). На відміну від запису ступеня окиснення, при наведенні запису величини заряду йона спочатку записують кількість одиниць заряду (числом 1 зазвичай нехтують), а потім – знак заряду («+» або «-»), наприклад H^+ , OH^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} , Th^{4+} , TeO_6^{6-} тощо;

2. У розчині або розтопі електроліту йони рухаються безладно (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 зворотний. Рівнобіжно 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. Ліворуч у схемах записують недисоційовані молекули, а праворуч – 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 електролітів є електронейтральними.

15.2 Механізм електролітичної дисоціації

Механізм електролітичної дисоціації пояснили 1891 р. учні В. Оствальда – В.О. Кістяківський і І. А. Каблуков, об'єднавши для цього хімічну теорію розчинів Д.І Менделєєва та фізичну С. Арреніуса. Згідно з фізико-хімічною теорією Кістяківського - Каблукова, молекули розчинника взаємодіють з молекулами та йонами розчиненої речовини з утворенням нетривких сполук – сольватів (у випадку, коли розчинник вода – гідратів).

Процес розпаду на йони сполук з йонним зв'язком можна уявити так: будь-який йон, який перебуває на поверхні кристалу, утворює навколо себе електростатичне поле (катіон-позитивне, аніон-негативне). Внаслідок сил притягання полярні молекули води (диполі) орієнтуються відносно кристалу так, що позитивна сторона молекули води підходить до негативного поля аніона, а негативна – до позитивного (катіона). В результаті йон-дипольної взаємодії виділяється енергія, що приводить до розриву йонних зв'язків у кристалі і переходу йонів до розчину, 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 у 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).

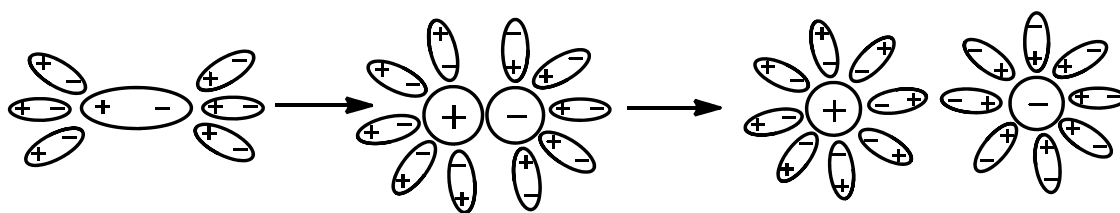
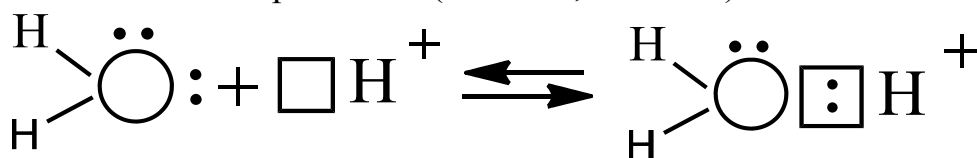


Рис. 15.1. Схема електролітичної дисоціації

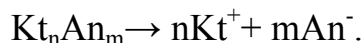
Гідратовані йони H⁺ записують формулою H₃O⁺ (точніше H₃O⁺ * n H₂O) і називаються йонами гідроксонію (оксонію, водонію):



Загальна схема дисоціації електроліту складу K_tnAn_m:



або без урахування процесу гідратації:



Останнє рівняння не вказує на роль води в процесі дисоціації і тому не розкриває механізму процесу.

Роль розчинника у процесі електролітичної дисоціації проілюструємо прикладом. На відміну від водного розчину HCl, розчин його у бензені C₆H₆ не проводить електричного струму, оскільки полярні молекули HCl не дисоціюють у неполярному розчиннику. Отже, дисоціація відбувається лише у полярних розчинниках (вода H₂O, рідкий амоніак NH₃, ацетатна кислота CH₃C(O)OH 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 sp-елементів зазвичай безбарвні, йони sd-елементів забарвлені. Гідратовані і негідратовані йони одного і того ж елемента різноманітно забарвлені: тверді солі кобальту (II) – білого або синього кольору, їхні розчини – рожеві (йони Co²⁺*6 H₂O) або сині (у ацетоні – O(C)(CH₃)₂).

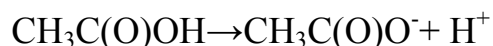
15.3 Степінь дисоціації. Фактори, що впливають на степінь дисоціації

Для кількісної характеристики електролітичної дисоціації використовують поняття степінь дисоціації – відношення кількості молекул, що розпались на йони (n) до вихідної кількості молекул (N):

$$\alpha = \frac{n}{N} * 100\% \quad (15.1)$$

де α (альфа) – безрозмірна величина, що виражається у частках від одиниці або у %.

Якщо електроліт дисоціює повністю, то $\alpha = 1$ або 100%. Для неелектролітів $\alpha = 0$ або 0%. Степінь дисоціації ацетатної кислоти CH₃C(O)OH у 0,01 М водному розчині за 18 °С становить 4,3 * 10⁻² або 4,3%. Це означає, що із 1000 розчинних молекул CH₃C(O)OH лише 43 розпадаються на йони за схемою:



утворюючи при цьому 43 катіони H⁺ та 43 аніони CH₃C(O)O⁻, а решта 957 молекул CH₃C(O)OH перебувають у недисоційованому стані.

Степінь дисоціації залежить від природи розчиненої речовини, розчинника, температури розчину та його концентрації і наявності у розчині інших електролітів.

Розглянемо докладніше вплив цих факторів.

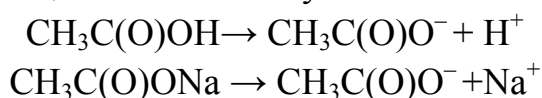
Природа розчиненої речовини суттєво впливає на степінь дисоціації. Так, степінь дисоціації 0,1 М водного розчину HClO (0,055%) набагато менша, ніж степінь дисоціації 0,1 М водного розчину $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ (4,3%) за тих же умов.

Природа розчинника. У полярних розчинниках (вода, ацетатна кислота) електролітична дисоціація відбувається в різній мірі. Так, у водних розчинах степінь дисоціації тих же речовин вища, ніж у оцтовокислих. Інший приклад – у водному розчині ацетатна кислота дисоціює, а у бензені C_6H_6 – перебуває у недисоційованому стані.

Зі зростанням температури степінь дисоціації, як правило, зростає за рахунок послаблення йонних зв'язків у молекулах електролітів.

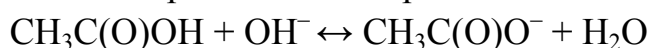
За зменшення концентрації електроліту, тобто за розведення розчину, степінь дисоціації зростає, оскільки зростають відстані між йонами у розчині і зменшується ймовірність об'єднання їх в молекули.

Наявність у розчині інших електролітів. Згідно з принципом Ле-Шательє за зростання концентрації однойменних йонів у розчині електроліту степінь дисоціації зменшується. Так, за додавання до водного розчину ацетатної кислоти $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ацетату натрію $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{ONa}$, рівновага зміщується у бік недисоційованих молекул кислоти:



Аналогічний ефект буде за підкислення розчину, що веде до зростання концентрації катіонів H^+ .

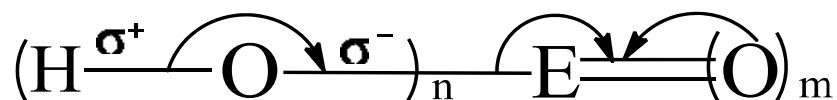
Якщо ж до вихідного розчину додають лугу (NaOH), то степінь дисоціації зросте, оскільки з реакційного середовища виводяться йони H^+ :



За величиною степені дисоціації електроліти поділяють на сильні, слабкі та середньої сили. Електроліти, степінь 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, степінь 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, степінь дисоціації яких більша, ніж 3% та менша 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 Е – 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 ОН – груп зміщується до атома кислотоутворюючого елемента, зв'язок Н – О в ОН – групі стає полярнішим :



Чим поляризованіший зв'язок, тим він слабший і тому кислота сильніша.

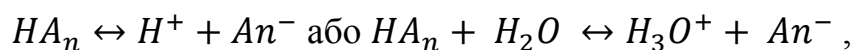
Таблиця 15.1

Формула	$E(OH)_nO_m$	m	Сила кислоти
HNO_2	$ON(OH)$	1	слабка
HNO_3	$O_2N(OH)$	2	сильна
H_2SO_3	$OS(OH)_2$	1	слабка
H_2SO_4	$O_2S(OH)_2$	2	сильна
$HClO$	$Cl(OH)$	0	дуже слабка
$HClO_4$	$O_3Cl(OH)$	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 – луги – миляні на дотик, однаково змінюють забарвлення індикаторів, роз'їдають біологічні матеріали.

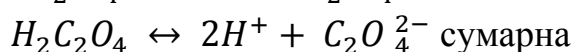
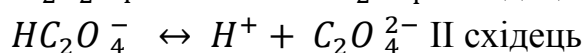
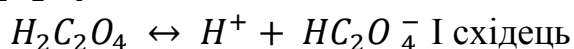
Виявлення класом сполук однакових властивостей пояснює теорія електролітичної дисоціації. Дисоціація кислот завжди супроводжується утворенням йонів H^+ (точніше H_3O^+), який зумовлює описані вище загальні властивості кислот:



де An^- – аніонкислотний залишок.

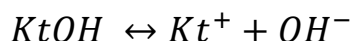
Інших катіонів, крім $H^+(H_3O^+)$ за дисоціації кислот не утворюється, тому, з погляду теорії електролітичної дисоціації у водних розчинах утворюються катіони $H^+(H_3O^+)$ і навіть складніші, як-ото $H_9O_4^+$, кількість катіонів H^+ , що утворюються за дисоціації однієї молекули кислоти, визначає її основність. Розрізняють одноосновні ($HNaI, HNO_3$), двоосновні ($H_2CO_3, H_2SO_4, H_2C_2O_4$), триосновні (H_3PO_4), і поліосновні (багатоосновні) кислоти ($H_4P_2O_7, H_5IO_6$).

Кислоти, основність яких більша за одиницю, дисоціюють східчасто, кількість східців дисоціації дорівнює основності кислоти. Наприклад, оксалатна кислота $H_2C_2O_4$ дисоціює за двома східцями:



Дисоціація за першим східцем проходить максимально, а за кожним наступним зменшується (див. ступінь дисоціації, розділ 15.3).

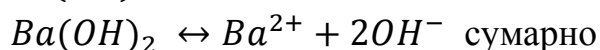
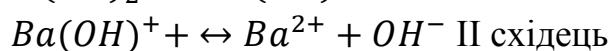
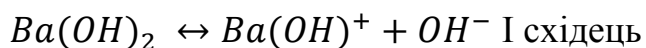
Дисоціація основ супроводжується утворенням аніонів лише одного типу – гідроксид-йонів OH^- , які обумовлюють раніше окреслені загальні властивості даного класу:



де Kt^+ – катіон металу ($K^+, Tl^+, Ca^{2+}, Eu^{2+}$) або амонію NH_4^+ , $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ тощо.

Тому основи – електроліти, при дисоціації яких у водних розчинах аніонами є лише гідроксид-йони OH^- .

Кількість гідроксид-йонів OH^- , що утворюються за дисоціації однієї молекули, точніше формульної одиниці основи, визначає її кислотність. Розрізняють однокислотні ($NaOH, NH_4OH$), двокислотні ($Ca(OH)_2, Fe(OH)_2$), трикислотні ($Al(OH)_3, Fe(OH)_3$) і полікислотні (багатокислотні) ($Th(OH)_4, Pa(OH)_5$) основи. Основи, кислотність яких більша від одиниці, дисоціюють східчасто, кількість східців дисоціації дорівнює кислотності основи. Наприклад, барій гідроксид $Ba(OH)_2$ дисоціює за двома східцями:



Як і у випадку кислот, дисоціація основ за першим східцем проходить максимально, а за кожним наступним зменшується (див. ступінь дисоціації, розділ 15.3).

Основи та оксигеновмісні 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 (VI) дигідроксид-діоксид.

Залежно від природи частинки 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 праворуч (табл.15.2), а в групах знизу вгору(табл. 15.3).

Таблиця 15.2

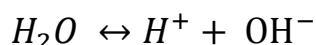
Група	I	II	III	IV	V	VI	VII
Гідроксид	$NaOH$	$Mg(OH)_2$	$Al(OH)_3$	H_2SiO_3	H_3PO_4	H_2SO_4	$HClO_4$
Властивості	сильна основа	слабка основа	амфоліт	слабка кислота	кислота середньої сили	сильна кислота	дуже сильна кислота

Таблиця 15.3

Період	2	3	4	5	6
Гідроксид	HNO_3	H_3PO_4	H_3AsO_4	$Sb(OH)_3$	$Bi(OH)_3$
Властивості	сильна кислота	кислота середньої сили	слабка кислота	амфоліт	слабка основа

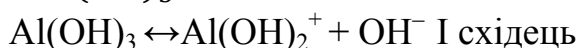
Речовини, які залежно від умов здатні дисоціювати за типом кислоти (з утворенням катіонів H^+) або основи (з утворенням аніонів OH^-) називаються амфолітами або амфотерними гідроксидами.

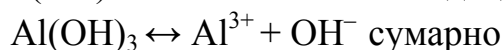
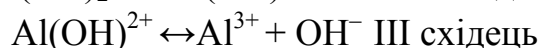
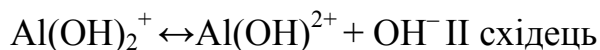
Найпростіший амфоліт – вода:



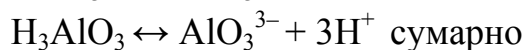
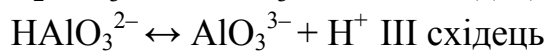
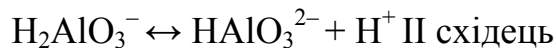
Розглянемо дисоціацію типового амфоліту алюміній гідроксиду $Al(OH)_3$.

За типом основи $Al(OH)_3$:



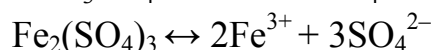
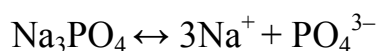


За типом кислоти H_3AlO_3 :

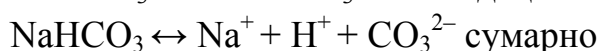
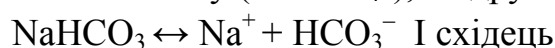


Дисоціація солей. Залежно від продуктів дисоціації, розрізняють середні (нормальні), кислі, основні, змішані, подвійні та комплексні солі.

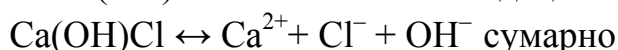
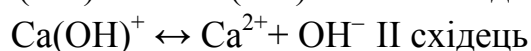
Середні солі дисоціюють з утворенням катіонів металу або NH_4^+ та аніонів кислотного залишку:



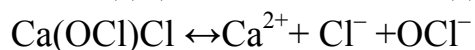
Кислі солі дисоціюють з утворенням катіонів металу або NH_4^+ , H^+ та аніонів кислотного залишку. Дисоціація відбувається східчасто, на першій стадії відщеплюється катіон металу (або NH_4^+), на другий – катіон H^+ :



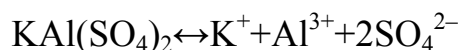
Основні солі дисоціюють з утворенням катіонів металу та аніонів кислотного залишку і гідроксид-йонів. Дисоціація відбувається східчасто, на першій стадії відщеплюється аніон кислотного залишку, на другий – аніон OH^- :



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:

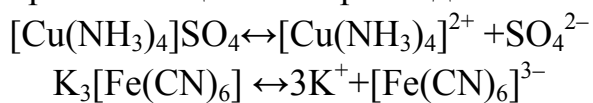


Комплексні солі – електроліти, дисоціація яких супроводжується утворенням комплексних йонів. У розчинах комплексних солей можуть відбуватися різноманітні складні перетворення, які визначаються природою як самої комплексної солі, так і розчинника. Це, по-перше, дисоціація на комплексні та зовнішньосферні (позасферні) йони, потім – дисоціація

комплексного йона або нейтрального комплексу, яка супроводжується заміненням ліганду у внутрішній сфері на молекули розчинника.

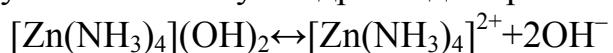
Комплексні солі можна умовно поділити на дві групи: електроліти та неелектроліти. До неелектролітів відносять передовсім внутрішньо комплексні солі (або хелати), потім – карбоніли металів і π -комплекси. Розчинні комплексні солі, які не мають зовнішньої сфери, поведуть себе у розчинах як слабкі електроліти.

Комплексні солі, які мають йонну зовнішню сферу, у розчині підлягають дисоціації на комплексний йон і йони зовнішньої сфери. Вони поведуть себе у розведених розчинах як сильні електроліти: дисоціація проходить миттєво і практично цілком. Приклади такого виду:

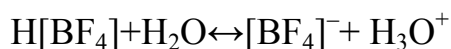


Якщо у зовнішній сфері комплексної солі знаходяться гідроксид-йони, ця сполука – сильна основа (дисоціація йде повністю, $\text{pH} \gg 7$).

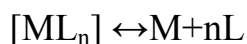
Приклад сполуки такого типу – гідроксид тетрааміноцинку (II):



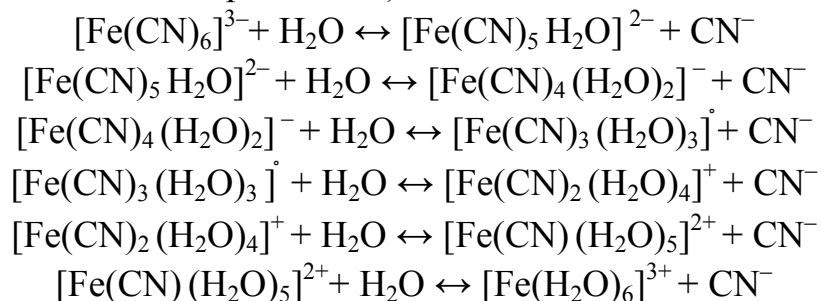
Комплексні солі зі зовнішньосферними катіонами Гідрогену (типу гексафлуоросилікату гідрогену) у водному розчині цілком піддаються протеолізу. Вони є сильними кислотами:



Однак на відщепленні зовнішньосферних йонів процес електролітичної дисоціації не завершується. Комплексні йони, у свою чергу, підлягають зворотній електролітичній дисоціації, вже як слабкі електроліти, за схемою:



Така дисоціація відбувається за східцями: ліганди виокремлюються зі внутрішньої сфери поступово (відбувається реакція замінення ліганду на молекули розчинника – зокрема води).



За східчастої (сходинкової) дисоціації комплексного йона на одному з східців утворюється нейтральна молекула, а кінцевим вислідом дисоціації є утворення йону $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Таким чином, дисоціація комплексного йону – це заміщення ліганду 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 їхні розчини містять значно більше число йонів. В не дуже розведених розчинах відстань між йонами мала. Це призводить до сильної міжйонної взаємодії. Внаслідок цього біля кожного йона знаходиться переважно йони протилежного знаку: утворюються йонні 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.

За руху йонів під дією електричного поля йон даного знаку рухається до протилежно зарядженого електрода, а йонне довкілля гальмує рух і зменшує рухливість йона. Чим більша концентрація розчину, тим більше виявляється гальмівна дія йонного довкілля. Крім того, рух йонів гальмується також сольватними оболонками. За розведення розчину вплив йонного довкілля зменшується, а за незкінченого розведення зникає, адже йони практично не взаємодіють між собою.

Таким чином, можна вважати, що в усіх процесах у розчинах електролітів беруть участь лише «активні йони», тобто йони, які не беруть участі за даного моменту в міжйонних 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 бере участь у різних процесах.

Активність пов'язана зі справжньою 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 за незкінченого розведення, тобто за відсутності міжйонних взаємодій.

Йонна сила розчину. В розведених розчинах природа йонів незначно впливає на значення коефіцієнтів активності, оскільки міжйонні взаємодії визначаються лише зарядами йонів та їхньою концентрацією. Отже кількісною характеристикою міжйонних 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 1923 р. показали, що для розведених розчинів з йонною силою $I \leq 0,01$ коефіцієнти активності можна розрахувати за формулою:

$$\lg f_i = -0,5 z_i^2 \sqrt{I}, (15.4)$$

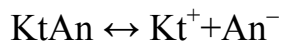
де f_i – коефіцієнт активності йона, z_i – заряд.

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 степені дисоціації є умовним, оскільки величина α залежить від багатьох факторів (природа розчиненої 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 $KtAn$:

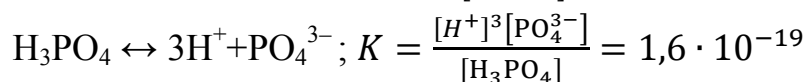
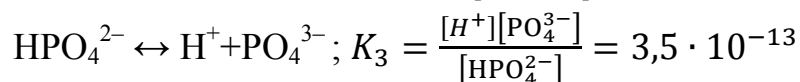
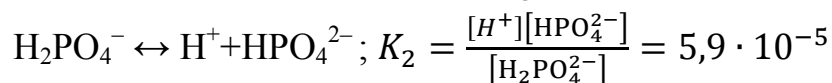
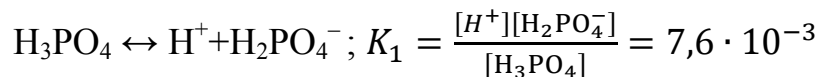


Константа рівноваги цього процесу, згідно із законом дії мас, описується рівнянням:

$$K = \frac{[Kt^+][An^-]}{[KtAn]} \quad (15.5)$$

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 східчасто (сходиноково), то K : визначають для кожного східця, а загальне значення K дорівнює добутку східчастих K_i :



Отже ж, $K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$.

Як бачимо, H_3PO_4 максимально дисоціює за першим східцем (першою сходинкою) і за цього випадку є сильною кислотою. На кожній наступній стадії дисоціація відбувається у меншій мірі, тому й 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 складника поступово зменшується. Для зручності запису, використовують не абсолютні значення K , а їхні десяткові логаритми зі знаком «-»:

$$-\lg K = pK$$

pK – показник сили електроліту. Якщо ввести індекси а – кислота (англ. acid - кислота), а b – основа (англ. base - основа), то pK_a – показник кислотності, pK_b – показник основності (табл. 15.4).

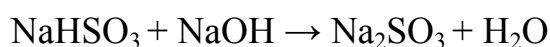
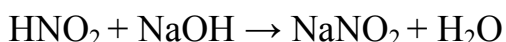
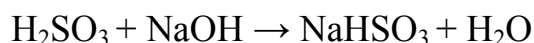
Таблиця 15.4

Значення K_x та pK_x деяких слабких кислот та основ

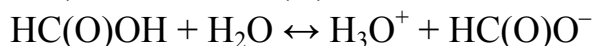
Електроліт	Формула	K_x	pK_x
Кислоти			
Карбонатна	H_2CO_3	$K_{a1}=4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_{a2}=4,7 \cdot 10^{-11}$	$pK_{a1}=6,35$ $pK_{a2}=10,33$
Нітритна	HNO_2	$K_{a1}=4,0 \cdot 10^{-4}$	$pK_{a1}=3,40$
Сульфитна	H_2SO_3	$K_{a1}=1,6 \cdot 10^{-2}$ $K_{a2}=1,6 \cdot 10^{-8}$	$pK_{a1}=1,80$ $pK_{a2}=7,21$
Сульфідна	H_2S	$K_{a1}=1,0 \cdot 10^{-7}$ $K_{a2}=2,5 \cdot 10^{-13}$	$pK_{a1}=6,99$ $pK_{a2}=12,60$
Форміатна	$HC(O)OH$	$K_{a1}=1,8 \cdot 10^{-4}$	$pK_{a1}=3,79$
Ацетатна	$CH_3C(O)OH$	$K_{a1}=1,8 \cdot 10^{-5}$	$pK_{a1}=4,75$
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 сульфїтної 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 за наявності у розчині одночасно кількох кислот або основ різної сили, у реакцію, наприклад, нейтралізації, спочатку буде вступати електроліт з найменшим значенням pK_x , і далі у порядку зростання pK_x . Так, коли у розчині одночасно присутні H_2SO_3 і HNO_2 , при додаванні NaOH , спочатку реагує H_2SO_3 за першим східцем (першою сходинкою), потім HNO_2 , і нарешті, H_2SO_3 за другим східцем (табл. 15.4.):



Легко показати зв'язок між K та a для слабого електроліту, наприклад формиатної (мурашкової) кислоти $\text{HC}(\text{O})\text{OH}$, яка дисоціює за схемою:



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HC}(\text{O})\text{O}^-]}{[\text{HC}(\text{O})\text{OH}]}$$

Зі схеми дисоціації видно, що $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HC}(\text{O})\text{O}^-] = a_{\text{HC}(\text{O})\text{OH}} C_{\text{HC}(\text{O})\text{OH}}$,
 $a_{\text{HC}(\text{O})\text{OH}} = \frac{[\text{HC}(\text{O})\text{O}^-]}{C_{\text{HC}(\text{O})\text{OH}}}$

$$a_{\text{HC}(\text{O})\text{OH}} \cdot C_{\text{HC}(\text{O})\text{OH}} = (1 - a_{\text{HC}(\text{O})\text{OH}}) \cdot C_{\text{HC}(\text{O})\text{OH}}.$$

Підставивши одержані значення в рівняння для K_a , одержимо:

$$\frac{a_{\text{HC}(\text{O})\text{OH}} \cdot C_{\text{HC}(\text{O})\text{OH}} \cdot a_{\text{HC}(\text{O})\text{OH}} \cdot C_{\text{HC}(\text{O})\text{OH}}}{(1 - a)C_{\text{HC}(\text{O})\text{OH}}} = \frac{a^2 C_{\text{HC}(\text{O})\text{OH}}}{1 - a}$$

Оскільки у розчинах слабких електролітів значення a дуже мале, то $1 - a \gg 1$, тому $K_a = a^2 C_{\text{HC}(\text{O})\text{OH}}$ і $a = \sqrt{K_a / C_{\text{HC}(\text{O})\text{OH}}}$. Наведена формула – математичний вираз закону Оствальда, і показує, що зі зростанням концентрації C електроліту, степінь 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 розчині мурашкової кислоти $\text{HC}(\text{O})\text{OH}$.

Враховуючи, що $[\text{H}^+] = [\text{HC}(\text{O})\text{O}^-]$, і оскільки $\text{HC}(\text{O})\text{OH}$ – слабка кислота, то вона у розчині дисоціює незначною мірою, а тому часткою дисоційованих молекул $\text{HC}(\text{O})\text{OH}$ можна знехтувати і $[\text{HC}(\text{O})\text{OH}] = C_{\text{HCOOH}}$.

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_a}, [\text{H}^+]^2 = K_a C_a \text{ або } [\text{H}^+] = \sqrt{K_a / C_a}. \text{ Аналогічно можна}$$

довести, що для слабкої основи $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b / C_b}$.

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 являє собою насичений розчин даного малорозчинного електроліту. Розчин, що перебуває у динамічній рівновазі з відповідною твердою фазою, називається насиченим. Надалі називатимемо насиченим розчином систему «осад - насичений розчин».

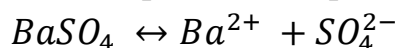
Процес утворення насиченого розчину на прикладі $BaSO_4$ можна уявити таким чином. Якщо деяку кількість $BaSO_4$ (малорозчинна речовина, що має йонну кристалічну ґратку) помістити в хімічний стакан і налити воду, то відбуватимуться наступні процеси: оскільки $BaSO_4$ малорозчинний у воді, він залишається на дні стакана; потім йони Ba^{2+} і SO_4^{2-} , що знаходяться на поверхні осаду, гідратуються диполями води і в гідратованому вигляді частково переходять до розчину.

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 сталою 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 до розчину 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 сталою 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 похибки 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 величиною сталою за постійної температури.

Надалі використовуватимемо не термодинамічне 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 сталою в даному розчиннику за даної температури. Це дозволяє обчислити k_s за відомою розчинністю речовини.

Наприклад, вважаючи, що розчинність $S(\text{BaSO}_4) = 1,05 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, легко обчислити $k_s(\text{BaSO}_4)$. Формульні одиниці BaSO_4 , які перейшли до розчину за рахунок розчинності, як сильний електроліт, повністю дисоціюють на йони:



Отже, з кожної формульної одиниці BaSO_4 утворюється по одному Ba^{2+} і SO_4^{2-} – йону. Таким чином: $[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Ba}^{2+}] = (\text{BaSO}_4) = 1,05 \cdot$

10^{-5} моль/дм³. Але для системи:



$$k_s = [SO_4^{2-}][Ba^{2+}] = (1,05 \cdot 10^{-5})^2 = 1,1 \cdot 10^{-10}, k_s = S^2.$$

Добуток розчинності (ДР) розраховується з рівноважних 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.

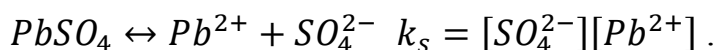
16.2 Умови утворення та розчинення осадів

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 $1,8 \cdot 10^{-8}$. Визначимо його розчинність в моль/дм³: $S(PbSO_4) = x$ моль/дм³. Оскільки $PbSO_4$ малорозчинний, то



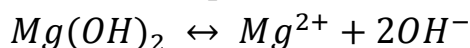
Але з кожної формульної одиниці, що перейшла до розчину, утворюється по одному йону Pb^{2+} і SO_4^{2-} , отже, $[SO_4^{2-}] = [Pb^{2+}] = S(PbSO_4) = x$ моль/дм³.

$$k_s = SS = S^2, S = \sqrt{k_s} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-8}} = 1,34 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

Отже, для бінарних електролітів типу ВА ($PbSO_4, AgCl, BaCrO_4$ та ін.)

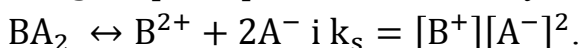
$$S = \sqrt{k_s} \quad (15.7)$$

Якщо електроліт не бінарний, як, наприклад, $Mg(OH)_2$, то в його насиченому розчині встановлюється рівновага:



В цьому випадку з однієї формульної одиниці $Mg(OH)_2$, що розпалася на йони, утворюється один йон Mg^{2+} та $2OH^-$. Тоді $[Mg^{2+}] = S(Mg(OH)_2)$, а $[OH^-] = 2S(Mg(OH)_2) \Rightarrow k_s(Mg(OH)_2) = S(2S)^2 = 4S^3$. Коефіцієнти перед концентраціями іонів у формулі k_s входять як показники степенів 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 формульної одиниці B_mA_n , що перейшла до розчину, 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:

$$S = \sqrt[m+n]{k_s \sqrt[m]{m} \sqrt[n]{n}}. (15.10)$$

16.2.2 Умови утворення осаду

За правилом добутку розчинності неможливе існування таких розчинів, у яких добуток активностей (концентрацій) йонів у відповідних степенях 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 розв'язати питання, чи випадають осад в розчинах з певними концентраціями. Наприклад, розрахуємо, чи відбувається утворення осаду під час змішування однакових об'ємів 0,02М розчинів $BaCl_2, Na_2SO_4$.

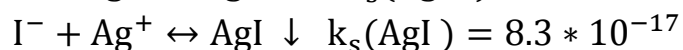
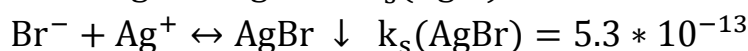
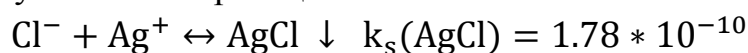
Після змішування концентрація йонів $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 0,01 \text{ моль/дм}^3$ (зменшиться у 2 рази).

$$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] > k_s(BaSO_4^{2-});$$

$$(1,0 * 10^{-4})^2 > 1,1 * 10^{-10} \Rightarrow \text{осад утворюється}.$$

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:

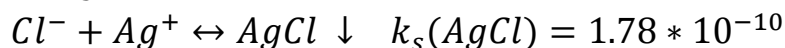


Виходячи з умов утворення осадів, можна відзначити, що в першу чергу перевищується значення добутку концентрацій над $k_s(AgI)$, як

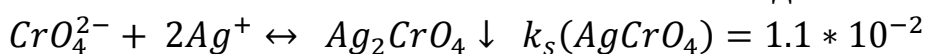
величиною найменшою в цьому ряду, тобто в першу чергу випадатиме осад AgI , потім – $AgBr$ і аж тоді – $AgCl$. Порядок розчинення суміші цих осадів (наприклад, під час обробки його розчином $N_2S_2O_3$) – буде оберненим.

Таким чином, для порівняння розчинності сильних малорозчинних електролітів однотипного складу можна порівнювати відповідні 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-} – за дії на них розчину $AgNO_3$.



$$S(AgCl) = \sqrt{k_s} = \sqrt{1.78 \cdot 10^{-10}} = 1.33 \cdot \frac{10^{-5} \text{ моль}}{\text{дм}^3};$$



$$S(Ag_2CrO_4) = \sqrt{\frac{k_s}{4}} = \sqrt{\frac{1.1 \cdot 10^{-2}}{4}} = 6,58 \cdot \frac{10^{-5} \text{ моль}}{\text{дм}^3}.$$

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 ж разів, щоб значення $k_s(Mg(OH)_2)$ не змінилося. Йони Mg^{2+} , зв'язуючись надлишком OH^- -йонів, випадають в осад і рівновага зміщується ліворуч, тобто розчинність осаду $Mg(OH)_2$ зменшується.

Відповідно до правила добутку розчинності за збільшення концентрації одного з йонів, що входять до складу осаду, концентрація іншого йона зменшується, і навпаки, якщо концентрація одного зменшуватиметься, то

іншого – збільшуватиметься.

Таким чином, для зменшення розчинності речовин необхідно ввести до розчину йони, однойменні з осадом. Дійсно, розчинність $\text{Mg}(\text{OH})_2$ дорівнює:

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,8 \cdot 10^{-11}}{4}} = \sqrt[3]{4,5 \cdot 10^{-12}} = 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = S = 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3;$$

$$[\text{OH}^-] = S = 1,65 \cdot 10^{-4} \cdot 2 = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

Додаємо до розчину NaOH , щоб $[\text{OH}^-]$ стала 10^{-2} моль/дм³.

$[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}] = 10^{-2}$ моль/дм³, а $[\text{Mg}^{2+}]$ – що визначає розчинність $\text{Mg}(\text{OH})_2$ буде дорівнювати:

$$S(\text{Mg}(\text{OH})_2) = [\text{Mg}^{2+}] = \frac{K_s^0}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{1,8 \cdot 10^{-11}}{10^{-4}} = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3, \text{ тобто}$$

розчинність $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 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 до розчину. Це обумовлено тим, що у присутності сторонніх йонів збільшується йонна сила розчину μ , яка впливає на значення коефіцієнтів активності, а отже, і на активність йонів.

Наприклад, $S(\text{AgCl}) = 1,33 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. Визначимо, як зміниться розчинність AgCl у присутності 0,1 М KNO_3 .

$$[\text{K}^+] = [\text{NO}_3^-] = 10^{-1} \text{ моль/дм}^3.$$

$$\mu = 1/2(0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1.$$

Для $\mu = 0,1$ відповідно $f(\text{Ag}^+) = f(\text{Cl}^-) = 0,78$ довідкові дані.

$$S = \sqrt{\frac{K_s}{f(\text{Ag}^+) \cdot f(\text{Cl}^-)}} = \sqrt{\frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{(0,78)^2}} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$$

$S(\text{AgCl})$ 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 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ розчин HCl .

В розчині $[\text{OH}^-]$ зменшується, а оскільки $K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = \text{const}$, то $[\text{Mg}^{2+}]$ 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 газовату сполуку, або в слабкий електроліт.

Концентрація $[\text{OH}^-]$ в насиченому розчині $\text{Mg}(\text{OH})_2$, як показано вище дорівнює $3,3 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Після додавання HCl за концентрації 10^{-2} моль/дм³.

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ моль/дм}^3.$$

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, 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 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, цитрат кальцію тощо.

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

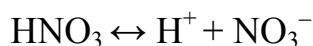
Поняття «кислота» і «основа» були сформульовані в XVII ст. Однак зміст цих термінів неодноразово переглядались. Існує декілька теорій основ і кислот. У даному випадку будуть розглянуті три теорії, які найчастіше за все використовуються для пояснення хімічних процесів.

Електролітична теорія.

На підставі теорії електролітичної дисоціації (1887), яка була запропонована шведським фізико-хіміком Сванте Арреніусом (1859-1927 р.р.), можна дати наступні визначення кислотам і основам:

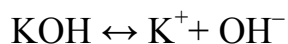
Кислоти – електроліти, які за дисоціації у водних розчинах, у якості катіонів утворюють тільки катіони водню (гідроксонію - H_3O^+) та аніони кислотного залишку.

Наприклад,



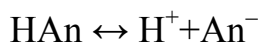
Основи – електроліти, які за дисоціації у водних розчинах у якості аніонів утворюють тільки аніони гідроксилу (OH^-) та катіони.

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:

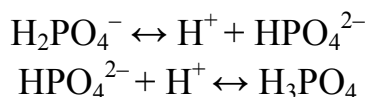
- a) молекулярними $\text{HCl} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
- b) катіонними $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$
- c) аніонними $\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$

Основа – акцептор катіонів водню. Основи поділяють на:

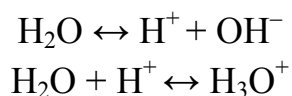
- a) молекулярні $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NH}_4^+$
- b) аніонні $\text{OH}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$
- c) катіонні $\text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$

Амфотерні речовини (амфоліти) – це речовини, які проявляють властивості як донорів, так і акцепторів протонів. Вони можуть бути

зарядженими, наприклад:



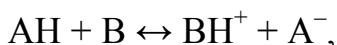
та нейтральними:



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⁺ і навіть H₉O₄⁺ – H⁺(OH₂)₄.

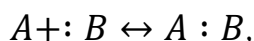
Поняття кислоти в протолітичній та електролітичній теоріях співпадають, однак поняття «основа» охоплює коло сполук: основами можуть бути речовини, які не мають аніонів OH⁻, наприклад, NH₃, (C₂H₅)₂O.

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.

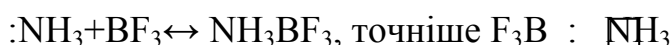
Розпізнавальною прикметою цієї теорії є те, що кислота та основа взаємодіють один з одним із утворенням зв'язку за донорно-акцепторним механізмом:



де A – кислота, :B – основа, A:B – кислотно-основний комплекс (продукт кислотно-основної взаємодії).

У результаті набуття атомом, який є відповідальним за кислотні властивості, електронної пари часто виникає завершена електронна конфігурація. На відміну від електролітичної та протолітичної теорій, до кислот відносять сполуки, які не містять Гідрогену (апротонні кислоти).

Наприклад:



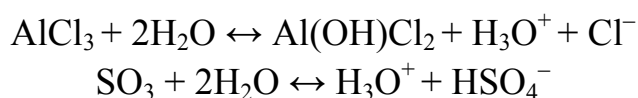
□ BF₃ є кислотою.

Деякі приклади реакцій кислотно-основної взаємодії

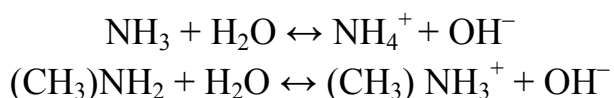
Кислота	Основа	Кислотно-основний комплекс
H^+	OH^-	H_2O
CO_2	H_2O	H_2CO_3
AlCl_3	Cl^-	$[\text{AlCl}_4]^-$
Zn(OH)_2	2OH^-	$[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$
BF_3	NH_3	$\text{F}_3\text{B} : \text{NH}_3$
BF_3	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O} : \text{BF}_3$
SbCl_5	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	$\text{Cl}_5\text{Sb} : (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$
Ag^+	2CN^-	$[\text{Ag(CN)}_2]^+$

Поняття основи в теоріях Бренстеда (протолітична теорія) та Льюїса співпадають, однак поняття кислоти в електролітичній теорії обіймає, крім протона, ширше коло частинок, здатних адаптувати електронну пару.

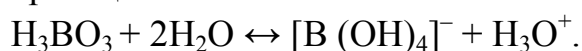
Розчинення кислот Льюїса в іонізуючих розчинниках (наприклад у H_2O) приводить до зростання концентрації йонів Гідрогену (катіонів гідроксонію):



Розчинення основ Льюїса у воді призводить до збільшення концентрації аніонів OH^- :



Кислотні властивості орто-боратної 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

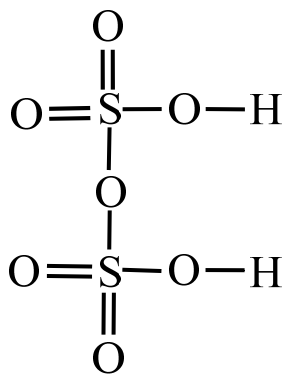
($CH_3C(O)OH$, $C_2O_4H_2$ тощо).

Далі у цьому розділі будуть розглянуті неорганічні кислоти.

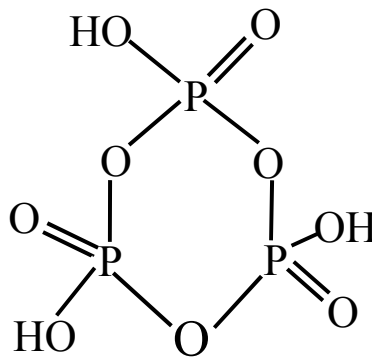
За вмістом Оксигену в кислотному залишку:

а) безоксигенові - H_nX , де X - галоген, халькоген або неорганічний радикал типу CN , NCS , N_3 , $SeCN$, $C(CN)_3$ та ін. ші. Наприклад, HCl , H_2S , HCN , NN_3 тощо.

б) оксигеновмісні (оксокислоти) із загальною формулою H_nEO_m , де E - кислототвірний елемент. Деякі оксокислоти можуть вміщувати декілька атомів кислототвірного елемента, наприклад $H_4P_2O_7$, $H_2S_2O_7$. При цьому однотипні фрагменти зв'язані через атоми оксигену: $E-O-E$. У таких кислотах однакові фрагменти можуть утворювати як відкриті ланцюжки, наприклад, $H_2S_2O_7$, так і циклічні структури, наприклад, $(HPO_3)_n$:



Дисульфатна кислота



Триметафосфатна кислота

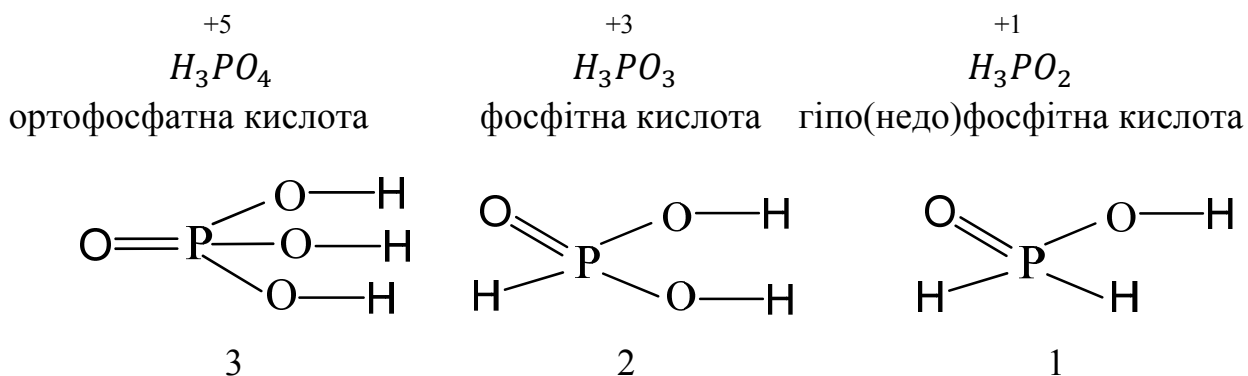
Оксокислоти характерні для багатьох хімічних елементів, особливо для елементів у високих ступенях окиснення (+3 та вище).

За основністю. Основність кислот – кількість йонів Гідрогену, які здатні відщеплюватися від молекули кислоти при її дисоціації або вимінюватися на катіони металу за взаємодії кислот із основами або металом.

За основністю кислоти поділяються на одноосновні (HNO_3 , HCl), двоосновні (H_2SO_4), триосновні – (H_3PO_4) і так далі.

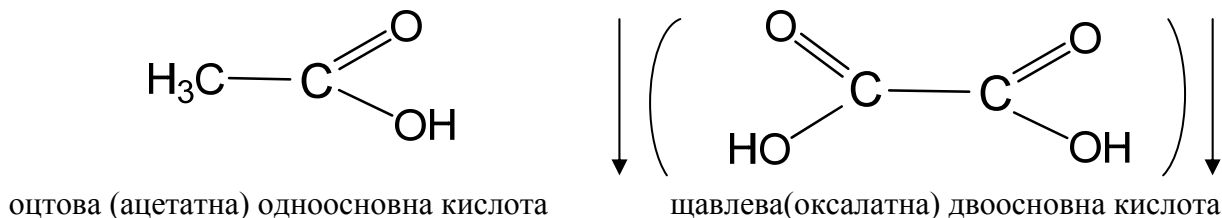
Переважно у оксокислотах атоми Гідрогену зв'язані з атомами Оксигену, а не з центральним атомом аніону. Саме ці атоми Гідрогену і відщеплюються за дисоціації кислоти у водному розчині з утворенням катіонів гідроксонію (H_3O^+) і приймають участь у реакції кислотно-основної взаємодії, тобто визначають основність кислоти. Для більшості неорганічних кислот, загальна кількість атомів Гідрогену в молекулі відповідає основності кислоти, але це не завжди так.

У деяких кислотах є атоми Гідрогену, які зв'язані з атомами кислототвірного елемента, такі атоми Гідрогену не вимінюються 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,



Багатоосновні кислоти дисоціюють за східцями (сходінками) і можуть утворювати декілька рядів солей, наприклад сульфатна кислота - кислота двоосновна, дисоціює за двома східцями:



утворює два ряди солей:

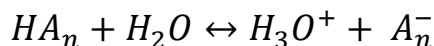
сульфати (SO_4^{2-}), наприклад Na_2SO_4 - сульфат натрію.

гідрогенсульфати (HSO_4^-), наприклад, $NaHSO_4^{2-}$ - гідроген сульфат (воднесульфат) натрію або кислий сульфат натрію.

Сила кислот

Сила кислоти (як і будь-якого електроліту) визначається степенню дисоціації α , яка дорівнює співвідношенню кількості молекул, які продисоціювали, до загальної кількості молекул даного електроліту у розчині, тобто частку молекул, які продисоціювали, її можна також виражати у відсотках: $\alpha = \frac{\nu_{\text{дис}}}{\nu_{\text{заг}}} * 100\%$.

Для характеристики сили електролітів застосовують також константу дисоціації (константу рівноваги реакції дисоціації):



$$K = \frac{[H_3O^+][A_n^-]}{[HA_n][H_2O]}$$

Позаяк 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 Гідрогену.

Якісно силу кислот можна оцінити за правилом Полінга: якщо уявити формулу оксокислоти у загальному вигляді - H_nEO_m , то за різницею (m-n) можна зробити оцінювання кислоти : у якої кислоти вона є більшою, та кислота і є сильнішою:

m-n = 0 – кислота дуже слабка, $HClO$, H_6TeO_6 , H_3BO_3 , H_3AsO_3 , H_4SiO_4

m-n = 1 – кислота слабка, $HClO_2$, HNO_2 , H_2SiO_3

m-n = 2 – кислота сильна, $HClO_3$, H_2SO_4 , H_2SeO_4 , HNO_3

m-n = 3 – кислота дуже сильна, $HClO_4$, $HBrO_4$, $HMnO_4$

У багатьох основних кислот для кожної ступені дисоціації можна записати свою константу іонізації, причому, як правило, кожна наступна константа менше попередньої на декілька порядків:

$$K_1 \gg K_2 \gg K$$

(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 Оксигену у оксокислоті на атом Флуору веде до різкого збільшення сили кислоти. Прикладом може бути фторсульфатна кислота HSO_3F . Такі кислоти одержали назву суперкислот. До цього класу кислот належать і кислоти із комплексним аніоном, наприклад $HSbF_6$, HBF_4 , H_2SiF_6 .

За тривкістю. Деякі оксокислоти існують тільки у водних розведених розчинах і є термічно нетривкими. 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 ($t_{кип} = 296,5^\circ C$).

За розчинністю. За розчинністю кислоти поділяють на розчинні, такі як HNO_3 , H_3PO_4 , і нерозчинні у воді - $SiO_2 \cdot H_2O$, H_2MoO_4 , H_2MnO_3 , $xTa_2O_5 \cdot yH_2O$

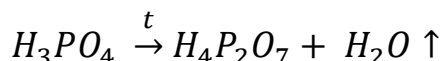
За співвідношенням води та кислотного оксиду. За цією ознакою кислоти поділяють на орто-, мезо-, мета-, ізополікислоти і кислоти змінного складу.

До ортокислот належать кислоти, у яких відношення води та кислотного оксиду перевищує 1. До таких кислот відносять ортофосфатну H_3PO_4 [$V(H_2O):V(P_2O_5) = 3:1$].

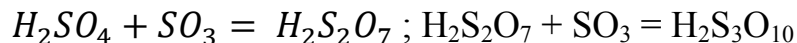
У метакислотах це співвідношення дорівнює 1, наприклад , мета фосфатна кислота HPO_3 [$V(H_2O):V(P_2O_5) = 1:1$] . До цих же кислот

належать нітратна, сульфатна та багато інших.

Дикислоти (ізополікислоти) одержуються з ортокислот внаслідок відщеплення води за нагрівання:



або шляхом розчинення кислотного оксиду у кислоті:



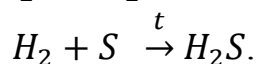
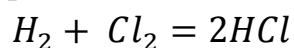
У деяких кислотах співвідношення води та кислотного оксиду залежить від способу одержання, наприклад, $SiO_2 * y H_2O$; $TiO_2 * y H_2O$; $SnO_2 * y H_2O$, $Nb_2O_5 \cdot z H_2O$.

Частіше за все вони зустрічається у вигляді колоїдних розчинів.

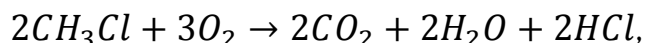
Способи одержання кислот

1. Безоксигенові кислоти можуть бути одержані:

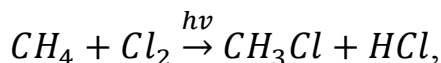
а) взаємодією простих речовин із воднем



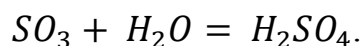
б) за горіння органічних сполук, які містять в собі галоген:



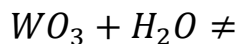
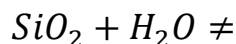
в) за реакції алканів з галогенами:



2. Кислоти, які містять в молекулі Оксиген, найчастіше 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:

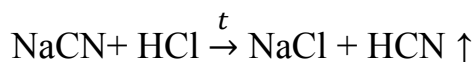


Загальні методи одержання будь-яких кислот.

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:

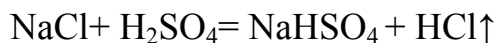
а) Шляхом витискання слабких кислот сильними:



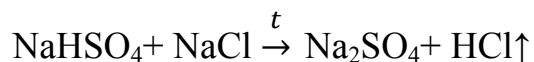
б) шляхом витискання леткішої кислоти з її солей менш леткою

кислотою. Для цих цілей зазвичай використовують сульфатну кислоту, позаяк вона володіє цілою низкою необхідних для цього властивостей:

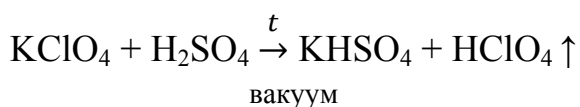
- кислота сильна
- термічнотривка
- малолетка [$t_{\text{кип}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 296,5\text{ }^\circ\text{C}$]



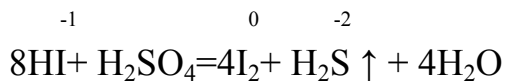
Тв. Конц.



Сульфатна кислота здатна витискати з солей сильніші кислоти, навіть таку як пер(над)хлоратна – найсильнішу серед всіх кислот, які вміщують Оксиген:

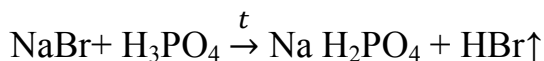


Однак, використовуючи сульфатну кислоту для цих цілей необхідно враховувати і інші властивості цієї кислоти, які обмежують її використання. Концентрована сульфатна кислота є досить сильним окиснювачем, тому її неможливо використовувати для одержання таких кислот як HBr , HI , H_2S , кислототвірні елементи яких вона може перевести до іншого ступеня окиснення, наприклад



Конц.

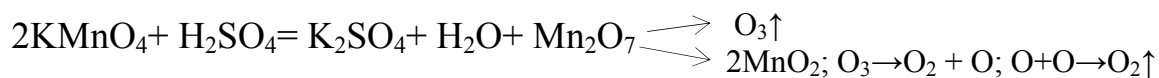
За цього випадку можна використовувати нагрівання солі з фосфатною кислотою, яка не проявляє окиснювальних властивостей:



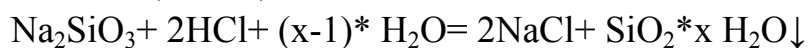
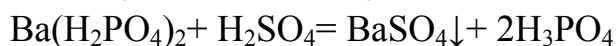
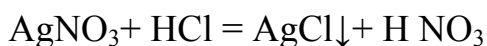
Крім того, концентрована сульфатна кислота володіє досить сильним водовідбиранням, що приводить до розкладу кислоти, яка витискується з солі, за рахунок диспропорціювання центрального атома:



або до утворення нетривкого кислотного оксиду, розклад якого відбувається із вибухом:



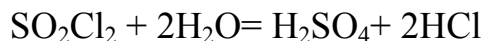
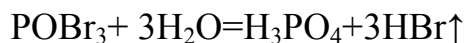
в) утворення одного нерозчинного продукту:



Взаємодія солей, гідроліз яких іде практично до кінця, із водою:

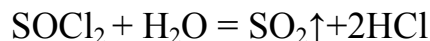


Гідроліз галогенангідридів кислот :



Хлорид
сульфурилу

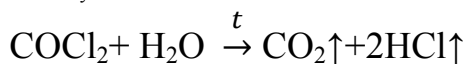
Гаряча



Хлорид

Гаряча

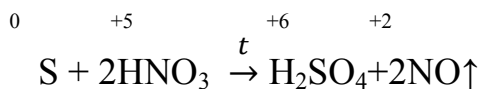
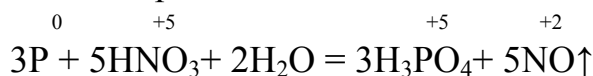
тіонілу



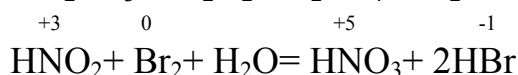
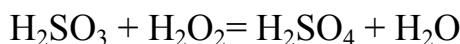
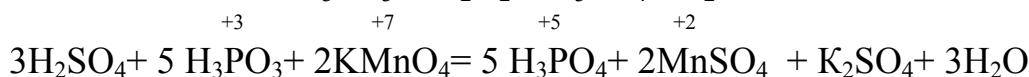
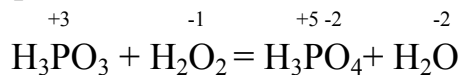
Фосген

Гаряча

Окиснення неметалів нітратною кислотою:



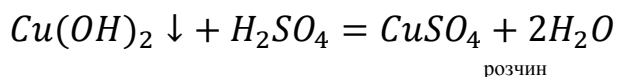
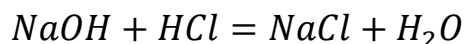
Окиснення кислототвірного елемента до вищого ступеня окиснення:



Хімічні властивості кислот, які не є окиснювачами.

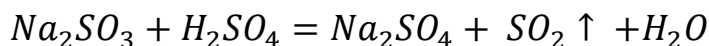
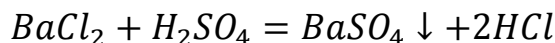
Реакції виміни

а) взаємодія із основами (як із розчинними, так і з нерозчинними)
(реакція кислотно-основної взаємодії):



розчин

б) взаємодія із солями:



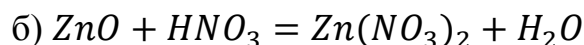
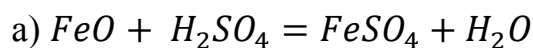
У складанні рівнянь реакцій виміни необхідно враховувати умови проходження реакції до кінця:

а) утворення нерозчинної сполуки;

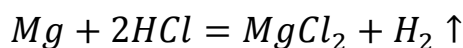
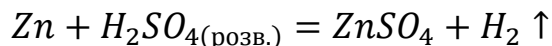
б) вивільнення газу;

в) утворення слабкого електроліту (наприклад, води)

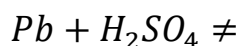
Реакція з основними та амфотерними оксидами:



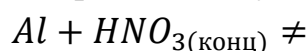
Металами, які знаходяться у електрохімічному ряду напруги до Гідрогену, витискують водень з кислот, які не є сильними окиснювачами ($HCl, H_2SO_{4(розв.)}$):



Якщо у висліді реакції утворюється нерозчинна сіль або оксид, то метал пасивується і його розчинення не відбувається:

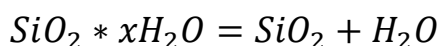
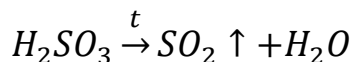
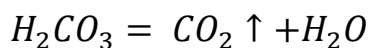


($PbSO_4$ - нерозчинний у воді)

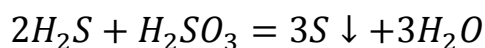
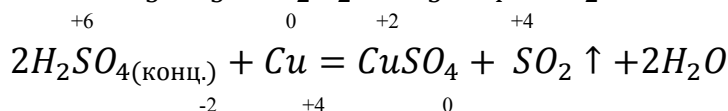
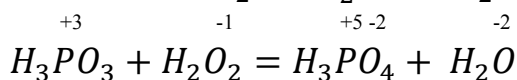
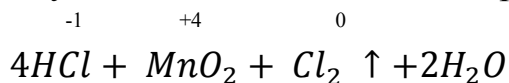


(поверхня металу вкривається оксидною плівкою)

Термічно нетривкі кислоти, наприклад, карбонатна, сульфатна розкладаються за кімнатної температури або за незначного нагрівання:



Реакція із зміною ступеня окиснення кислототвірного елемента:



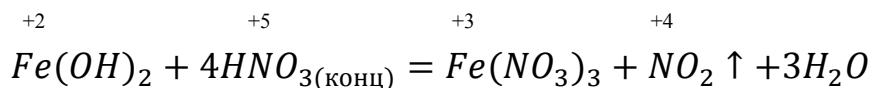
За цими принципами кислоти можливо поділити на кислоти-відновлювачі та кислоти-окиснювачі.

Властивості кислот-окиснювачів

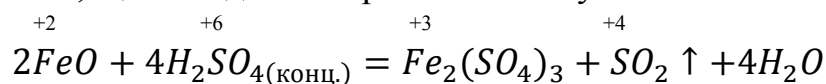
Реакції виміни. Кислоти-окиснювачі реагують із оксидами, гідроксидами та солями, до складу яких входять катіони металів, які не є окиснювачами (див. розділ Хімічні властивості кислот).

Реакції із гідроксидами, оксидами та солями.

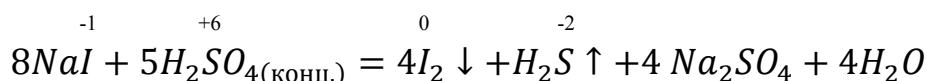
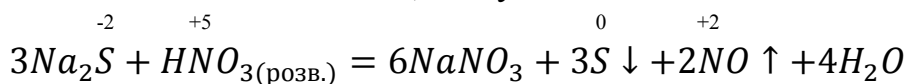
а) якщо метал, що утворює основу, може перебувати у кількох ступенях окиснення, а кислота виявляє окиснювальні властивості, то ці реакції можуть відбуватися із зміною ступенів окиснення елементів, наприклад:



б) аналогічно поведуть себе у реакціях із кислотами-окиснювачами та оксидами металів, що володіють перемінними ступенями окиснення:

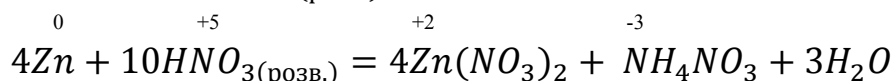
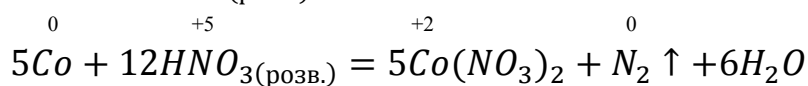
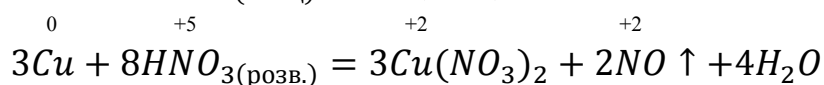
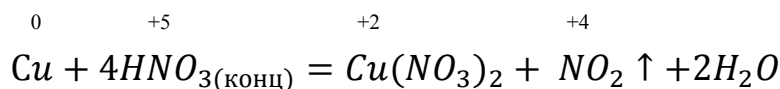


в) за реакцій кислот-окиснювачів із солями, які містять аніон, що виявляє відновлювальні властивості, відбувається його окиснення:

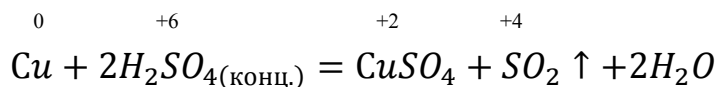


Взаємодія з металами

Нітратна та концентрована сульфатна кислота є сильними окиснювачами і тому можуть взаємодіяти з металами, які знаходяться у ряду напруг як до, так і після Гідрогену, але водень у цьому випадку не виділяється, а утворює продукти відновлення Нітрогену та Сульфуру, до того ж склад продуктів залежить від активності металу, концентрації кислоти і температури:

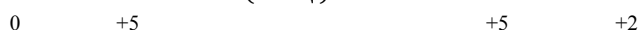
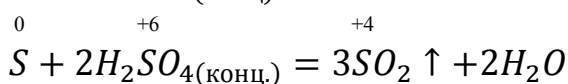
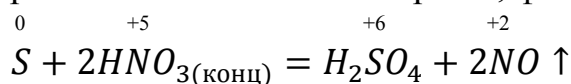


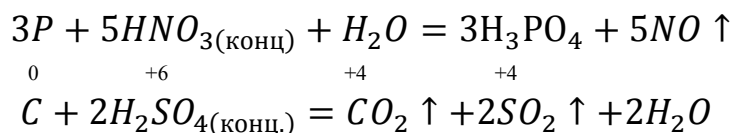
Із розведеною сульфатною кислотою мідь не реагує, але реагує із концентрованою сульфатною кислотою, однак водень при цьому не виділяється:



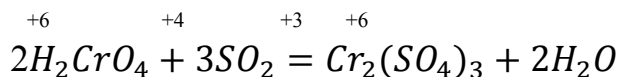
Деякі метали, які знаходяться у ряду напруг до водню, наприклад Fe, Al, Cr, ці кислоти пасивують за рахунок утворення оксидної плівки, яка нерозчинна у концентрованих кислотах за звичайних умов і тому зазначені метали не реагують із концентрованими сульфатною та нітратною кислотами.

Реакція з неметалами. Концентровані нітратна та сульфатна кислоти реагують з простими речовинами неметалів: сіркою, фосфором, вуглецем:

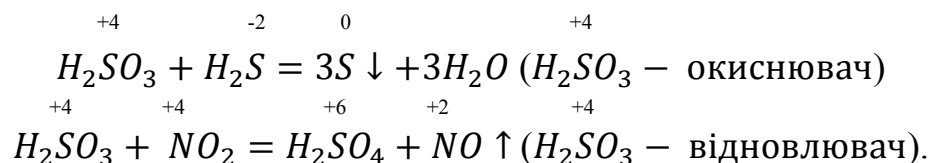




Кислоти, які утворені перехідними металами у вищих ступенях окиснення, наприклад, хроматна (H_2CrO_4), перманганатна (надманганатна) ($HMnO_4$) є сильними окиснювачами:



Кислоти, у яких кислототвірний елемент перебуває у проміжному ступені окиснення, можуть виявляти як окиснювальні, 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 вимінюватися на кислотний залишок. Наприклад, $NaOH$ – однокислотна основа, $Ca(OH)_2$ – двокислотна основа. За цими ознаками основи бувають одно-, дво- і так далі кислотними. Багатокислотні основи дисоціюють за сходинками і можуть утворювати декілька рядів солей, наприклад, $[Mg(OH)]_2CO_3$ – гідрокарбонат (основний карбонат) магнезії; $MgCO_3$ – карбонат (середній карбонат) магнезії.

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. Розчинними є також координаційні основи – $[Ag(NH_3)_2]OH$, $[Zn(NH_3)_4](OH)_2$, $[Ni(NH_3)_6](OH)_2$.

Сила основ, також як і інших електролітів, визначається ступінню дисоціації (або константи дисоціації). Сильними основами є гідроксиди лужних, лужноземельних металів, а також $Tl(I)$ і $Eu(II)$. Сильні, розчинні у воді основи називаються лугами.

Термічна тривкість основ. За нагрівання більшість основ розкладаються на оксид металу та воду. Тривкими є гідроксиди лужних металів, починаючи з натрію, вони топляться без розкладу. Гідроксиди літію, стронцію, барію та радію розкладаються за температур трохи вище за

температуру топлення, гідроксиди інших металів розкладаються до топлення.

Стосовно 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.

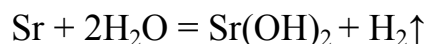
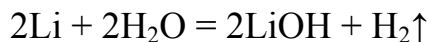
Основними є гідроксиди лужних і лужноземельних металів, талію(I) а також гідроксид магнію і гідроксиди перехідних металів у нижчих ступенях окиснення, наприклад: AgOH , Cu(OH)_2 , Mn(OH)_2 та інші.

Амфотерними є гідроксиди Be(OH)_2 , Al(OH)_3 , Zn(OH)_2 , Sn(OH)_2 , гідроксиди перехідних металів у проміжних ступенях окиснення, наприклад, Cu(OH)_3 , Fe(OH)_3 , Cr(OH)_3 та ін.

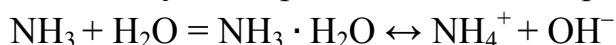
Методи одержання основ.

Основи можуть бути одержані одним із наступних методів.

Шляхом взаємодії лужних і лужноземельних металів із водою:

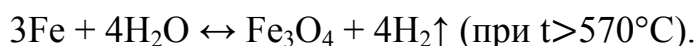


Цим же шляхом може бути одержаний амонію гідроксид:

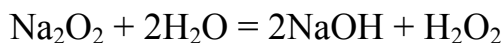
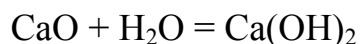


На відміну від попередніх прикладів ця реакція відбувається без зміни ступеня окиснення.

Інші метали, які стоять у ряді електродних потенціалів до водню, також можуть реагувати із водою, але ці реакції відбуваються за високої температури і мають зворотній характер. При цьому утворюються не гідроксиди металів, а оксиди, позаяк гідроксиди за цих температур термічно нетривкі, наприклад,



Розчиненням гідроксидів, оксидів та пероксидів лужних і лужноземельних металів у воді:

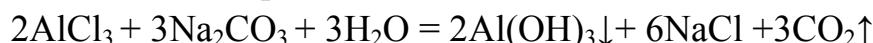


Оксиди інших металів із водою не реагують.

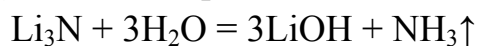
Гідролізом солей, у яких він відбувається до кінця:

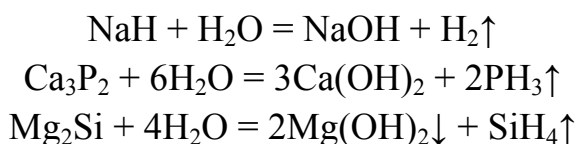


Змішуванням водних розчинів солей, які взаємно підсилюють гідроліз:

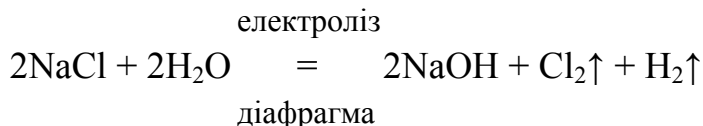


Розкладанням деяких бінарних сполук – метал-неметал (гідридів, нітридів, фосфідів та ін.) водою, наприклад:



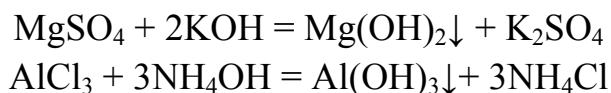


Шляхом електролізу водних розчинів хлоридів лужних і лужноземельних металів:



Для добування гідроксидів цим методом необхідно розділити катодний та анодний простір, позаяк за іншого 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:

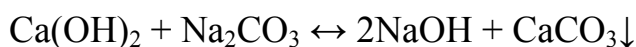


За осадження амфотерних гідроксидів лугами повне осадження можливо досягти тільки шляхом змішування суворо еквівалентних кількостей солі та лугу. Тому для осадження амфотерних гідроксидів використовують розчин амоніаку у воді. Амоніаком неможливо осаджувати гідроксиди тих металів (Cu, Co, Ni, Cu, Zn, Cd тощо), які утворюють з ним комплексні катіони.

Гідроксид амонію не може бути отриманий таким самим методом, позаяк підвищення концентрації аніонів OH^- приводить до зменшення розчинності амоніаку у воді та виділення його з розчинів у вигляді газу:

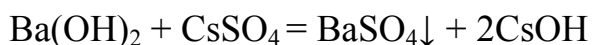


Цей же метод може бути застосований для одержання розчинних у воді основ:

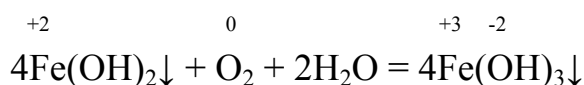


Зрушення рівноваги у бік утворення NaOH досягається за рахунок утворення CaCO_3 , який володіє меншою розчинністю, ніж $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Для значнішого зменшення рівноваги у бік утворення гідроксиду лужного металу використовують гідроксид барію і сульфат відповідного лужного металу:



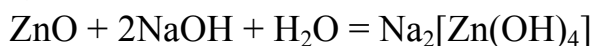
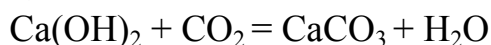
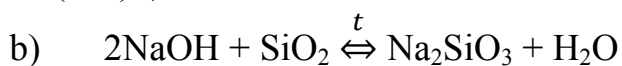
Окисненням катіона, який знаходиться у нижчому ступені окиснення, до вищого:



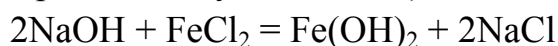
Хімічні властивості основ

Основи реагують:

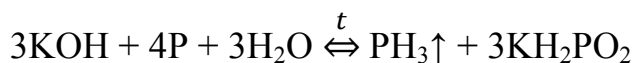
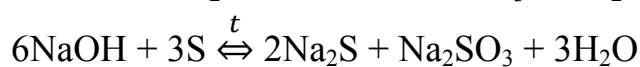
З кислотами (а), кислотними (б) та амфотерними оксидами (в):



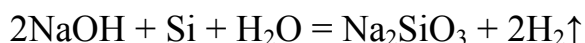
Із солями (для нерозчинних у воді основ):



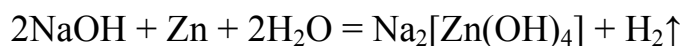
З деякими неметалами (у цих випадках, як зазвичай, відбувається реакція диспропорціонування):



Взаємодія силіцію із розчином лугу повинна відбуватися подібно реакції фосфору із лугом, але силан, що утворюється при цьому (SiH_4) взаємодіє з водою з утворенням водню та силікатної кислоти, яка розчинна у лугах



З деякими металами, гідроксиди яких амфотерні:

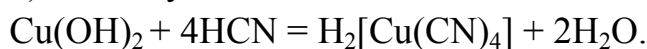


З різними речовинами, у реакціях з якими утворюються комплексні сполуки:

a) Типу катіонів:



b) Типу аніонів:



17.4 Дисоціація води. Йонний добуток води

Найпоширенішим розчинником на нашій планеті є вода. Тіло середньої людини масою 70 кг містить приблизно 50 кг води. У тварин і рослинних організмів вода складає від 50 до 90-95%, у медуз – до 98%.

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 ($\epsilon = 81$). Оскільки сили притягання між йонами, згідно закону Кулона, змінюються обернено пропорційно величині ϵ , притягання між

йонами зменшується приблизно у 80 разів за розчинення йонних сполук у воді. Внаслідок цього більшість йонних сполук дисоціюють і вирізняються високою розчинністю у воді.

Інший багаточисельний клас речовин, добре розчинних у воді, включає такі полярні органічні сполуки, як цукри, альдегіди, кетони, спирти. Їхня розчинність у воді пояснюється здатністю молекул води до утворення полярних зв'язків з полярними функціональними групами цих речовин, наприклад спиртів і цукрів або атомом оксигену 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 зазначити, що вода є кінцевим продуктом біологічного окиснення речовин, яке супроводжується виділенням великої кількості енергії – приблизно 21-29 кДж/моль.

Важливі і інші аномальні властивості води: високий поверхневий натяг, низька грузькість (тужавість), високі температури топлення й кипіння й вища густина у рідкому стані, аніж у твердому.

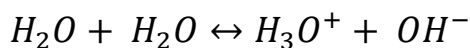
Молекула води утворюється з двох атомів Гідрогену й атома Оксигену. Кут між ними складає $104,5^\circ$. Внаслідок асиметрії у розподілі електронів навколо атома Оксигену центр негативного електричного заряду (неподіленої пари електронів) електронної хмари не співпадає з центром позитивного заряду атома Оксигену. 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 («позашлюбними») зв'язками.

Залежно від спорідненості до води функціональні групи ділять на гідрофільні («водолюбні») (що притягують воду), які легко сольватуються водою, гідрофобні («водожахні») (що відштовхують воду) й дифільні.

До гідрофільних груп відносяться полярні функціональні групи: гідроксильна – OH , аміно – NH_2 , тіольна – SH , карбоксильна – $\text{C}(\text{O})\text{OH}$. 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 за 25°С дорівнює:

$$K_g(H_2O) = \frac{a(H^+)a(OH^-)}{a(H_2O)} = 1.8 \cdot 10^{-16} \text{ моль},$$

де $a(H^+)$, $a(OH^-)$, $a(H_2O)$ - активність йонів H^+ , OH^- та води H_2O .

Степінь дисоціації води дуже мала, тому активність гідроген- та гідроксид - йонів в чистій воді практично дорівнюють їхнім 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 їхні концентрації, одержують новий вираз:

$$K(H_2O) = [H^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2, \text{ або точніше } K(H_2O) = a(H^+) \times a(OH^-) = 1 \times 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2.$$

Константа $K(H_2O)$ називається йонним добутком або константою автоіонізації (автопротолізу) води. Тобто в чистій воді або будь-якому водному розчині за сталої температури добуток концентрацій (активностей) гідроген – та гідроксид-йонів є величиною сталою, яка називається йонним добутком води.

Константа $K(H_2O)$ залежить від температури: за підвищення температури $K(H_2O)$ зростає.

В чистій воді активності $a(H^+) = a(OH^-) = 1 \times 10^{-7} \text{ моль/л}$:

$$a(H^+) = a(OH^-) = \sqrt{K(H_2O)} = \sqrt{10^{-14}} = 1 \times 10^{-7}.$$

Якщо до чистої води додати стільки лугу, щоб концентрація гідроксид-йонів підвищилася, наприклад до 10^{-4} моль/л , то концентрація $[H^+]$ знизиться до 10^{-10} моль/л . Так що, за законом діяння 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 $1 \times 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2$.

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 логаритм активності (концентрації) гідроген-йонів, який називається водневим показником рН середовища:

$$pH = -\lg a(H^+)(17.1)$$

або наближено $pH = -\lg a[H^+]$.

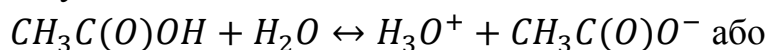
Нейтральне середовище $pH=7$, кисле $pH<7$, лужне – $pH>7$.

Реакцію середовища можна характеризувати й гідроксидним показником: $pOH = -\lg a(OH^-)$

або наближено $pOH = -\lg a [OH^-]$.(17.2)

Тоді логаритмування виразу йонного добутку води дасть $pH + pOH = 14$.

В розчинах слабких кислот (наприклад $CH_3C(O)OH$) кислотно-основна рівновага має наступний вигляд:



Константа кислотної дисоціації K_a дорівнює:

$$K_a = [H^+][CH_3C(O)O^-]/[CH_3C(O)OH]$$

У стані рівноваги $[H^+] = [CH_3COO^-]$, тоді $[CH_3C(O)OH] = (C[CH_3C(O)OH] - [H^+])$. Підставивши це у вираз для константи, одержимо $K_a = [H^+]^2 / (C[CH_3COOH] - [H^+])$. Якщо загальна концентрація кислоти $[CH_3C(O)OH]$ більша за 0,01, значенням $[H^+]$ у знаменнику можна знехтувати і рівняння набуде вигляду:

$$K_a = [H^+]^2 / C[CH_3C(O)OH]$$

Одержане рівняння прологаритмуємо і введемо показник p і у нашому випадку $p K_a = -\lg K_d$, де K_d – константа дисоціації оцтової кислоти.

Прологаритмуємо одержане рівняння $-\lg K_d = -\lg \frac{[H^+]^2}{[CH_3C(O)OH]}$. Введення показника кислотності

$$pK_a = -(\lg[H^+]^2 - \lg[CH_3C(O)OH]), \text{ тоді}$$

$$pK_a = -2\lg[H^+] + \lg[CH_3C(O)OH]$$

$p K_a = 2pH + \lg[CH_3C(O)OH]$. Таким чином показник кислотності слабких кислот остаточно набуває наступного вигляду :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \lg[CH_3C(O)OH])(17.3)$$

Для виведення рівняння розрахунку показника кислотності слабкої основи (наприклад NH_4OH) візьмемо до уваги наступне : $NH_4OH \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$. Константа дисоціації(K_g) амонію гідроксиду $K_g = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$.

У цьому випадку $[NH_4^+] = [OH^-]$, тоді $-\lg K_g = -\lg \frac{[OH^-]^2}{[NH_4OH]}$. Показник дисоціації слабкої основи(NH_4OH) можливо розрахувати за рівнянням $pK_g = -\lg[OH^-]^2 + \lg [NH_4OH]$. Переозначення рівняння набуває наступного вигляду:

$$pK_g = 2pOH + \lg [NH_4OH]$$

$$pK_g = 2(14 - pH) + \lg [NH_4OH]$$

$$pK_g = 28 - pH + \lg [NH_4OH]$$

Враховуючи вищенаведені розрахунки, показник для виведення значення рН для слабкої основи (NH_4OH) набуває наступного вигляду:

$$pH = \frac{1}{2} \lg [NH_4OH] + 14 - \frac{1}{2} pK_g (17.4)$$

Таким чином за аналогією до K_a - константою кислоти існує й K_b – константа основи, а між собою K_a та K_b пов'язані певним зв'язком: $K_a K_b = 10^{-14}$

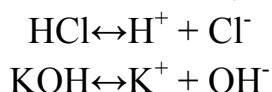
$$pK_a + pK_b = 14 . (17.5)$$

Розділ 18. Протолітичні процеси та їхня спрямованість

18.1 Протолітичні реакції та теорія Бренстеда–Лоурі

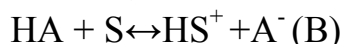
Протолітичні реакції пов'язані зі зміною концентрації протонів у розчинах. Цей тип реакцій відіграє велику роль у створенні умов проведення аналітичних реакцій, розділення йонів. Аналітику необхідно вміти не тільки розраховувати концентрацію йонів Гідрогену, але і вміти контролювати її. З іншого боку, 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 за дисоціації H^+ , а основи – OH^- .



Такий розподіл на кислоти і основи заснований тільки на їхній 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^-).

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, а його перенесення характеризує протолітичні рівноваги. Кислотами є донори протонів, основами – їх акцептори. Важлива роль у протолітичній теорії надається розчиннику, що є активним компонентом протолітичної реакції (А, НА – кислота, S – розчинник, В – основа):



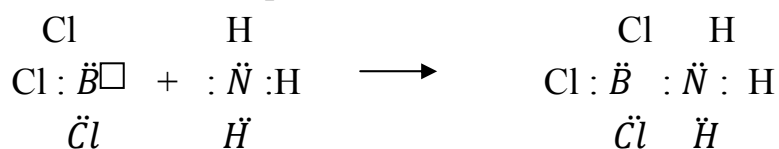
для водних розчинів $HA + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + A^-$

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:



Найуніверсальнішою є запропонована 1939 р. теорія М. М. Усановича. Відповідно до його уявлень, кислоти – речовини, здатні приєднувати аніони, електрони й відщеплювати катіони Kt^+ . Основи – це речовини, які відщеплюють An^- чи електрони, і приєднують Kt^+ . Будь-яка реакція є кислотно-основна.

Поширенню теорії Бренстеда і Лоурі на апротонні розчинники зобов'язана теорія сольвосистем.

Однак кислотно-основні взаємодії охоплюють протонвмісні речовини. Найповніше 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 (відлучення) протона зображується рівнянням:

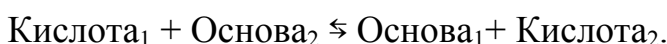


Кислота й основа такого процесу називаються сполученими. Це не кислотно-основна пара. Наприклад, йон H_3O^+ – кислота, споріднена основі H_2O , а хлорид-йон Cl^- – основа, споріднена кислоті HCl .

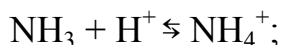
Вільні протони в розчинах самостійно не існують. Вони переходять від кислоти до якої-небудь основи. Тому в розчині завжди відбуваються два процеси:



і рівновагу між ними зображують рівнянням:



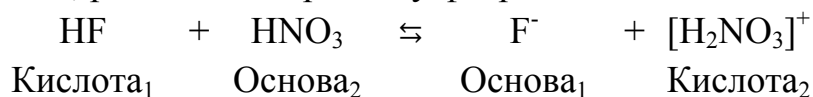
Наприклад, реакцію нейтралізації ацетатної кислоти амоніаком можна зобразити так:



У цій взаємодії ацетатна кислота є кислотою (віддає протони H^+), амоніак – основою (приєднує протони), йони $CH_3C(O)O^-$ відіграють роль основи (в цьому зворотному 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 їхньої взаємодії слід розглядати як нові кислоти й основи. Протолітична теорія є сучасною й загальнішою теорією кислот і основ.

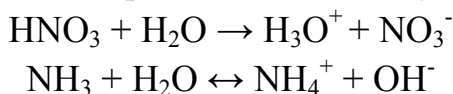
Таким чином, до переваг теорії Бренстеда–Лоурі варто віднести:

- 1) врахування ролі розчинника і поширення на неводні розчинники;
- 2) розширення класу кислот і основ. За Бренстедом і Лоурі кислотами і основами можуть бути як йони, так і молекули:

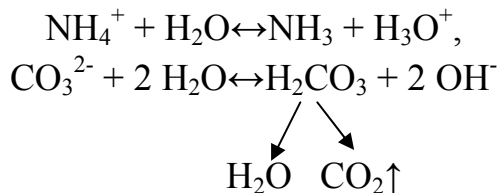
- Молекулярні кислоти – HCl , HNO_3 , $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$;
- Катионні кислоти – H_3O^+ , NH_4^+ , $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$;
- Аніонні кислоти – HCO_3^- , H_2PO_4^- ;
- Молекулярні основи – NH_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$;
- Катионні основи – $[\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{n-1}]^+$
- Аніонні основи – Cl^- , NO_3^- ;

- 3) протолітична теорія уніфікувала три типи взаємодій – реакції іонізації, нейтралізації й гідролізу, спростивши математичний апарат.

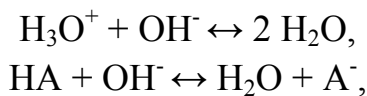
Так, реакції іонізації поширюються на молекулярні кислоти і основи:

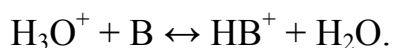


Реакції гідролізу відрізняються від реакцій іонізації кислот і основ лише тим, що в них беруть участь йонні кислоти і основи:



Реакція нейтралізації за Бренстедом і Лоурі – це перенесення протона від H_3O^+ до OH^- (сильна кислота, сильна основа), чи від H_3O^+ до молекулярної основи:





Загальне в цих трьох типах реакцій – це перенесення протона, надалі ми їх будемо називати протолітичними реакціями, їхні складники – протолітами. Відповідно, протолітичні реакції протікають між двома протолітами – кислотою і основою.

Загальне правило, що характеризує протолітичну реакцію: кислоти реагують передовсім із сильнішими за даних умов основами, а основи – з найсильнішою кислотою. Чим сильніші донорні властивості кислоти, тим слабкішою є сполучувана з нею основа.

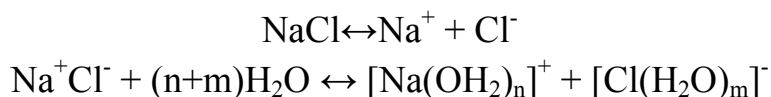
18.2 Гідроліз

У розчині реакції можуть відбуватись як з участю сильних, так і слабких та погано розчинних електролітів. За 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.

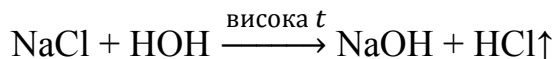
Гідроліз – це рівноважний процес і його можна спрямовувати в один або протилежний бік. Оскільки вода дуже слабо дисоціює, утворюючи йони Гідрогену та гідроксиду, то рівновагу цього процесу можна зрушити, якщо додавати інші йони, які здатні міцно зв'язувати складові частини води. Коли джерелом інших йонів є сіль, то внаслідок взаємодії катіона солі з гідроксид-йоном або аніона з Гідроген-йоном сіль розкладатиметься водою. Залежно від характеру аніона та катіона солі її взаємодія з водою (гідроліз) відбуватиметься по-різному.

Можна навести чотири випадки взаємодії солей з водою:

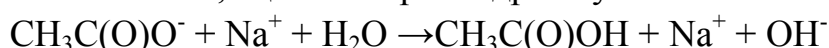
1. *Солі, що складаються з аніонів сильних кислот та катіонів сильних основ* (NaCl , KNO_3 , BaSO_4 та ін.), при розчиненні у воді не гідролізують, бо при цьому практично не відбувається ніякого зрушення йонної рівноваги води. З усіх наявних речовин у розчинах цих солей малодисоційованою є сама вода. Якщо сполука за іонізації у розчині утворює катіони і аніони, які слабо поляризують гідратну оболонку, гідроліз практично не відбувається і рН розчину не змінюється:



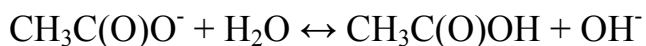
Отже, солі, що складаються з аніонів сильних кислот і катіонів сильних основ, практично гідролізу не піддаються. І все ж, виявляється, що за високих температур картина змінюється. Так, якщо пропускати водяну пару над розтопленим хлоридом натрію, останній розкладається – хлороводень відлітає разом із водяною парою, а розтоплений гідроксид натрію лишається:



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 Гідрогену 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 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ за достатньої їхньої кількості взаємодіють з водою, відтягуючи від неї Гідроген 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 :

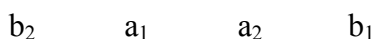
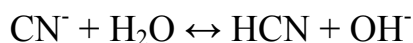
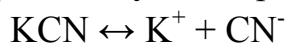


тобто



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.

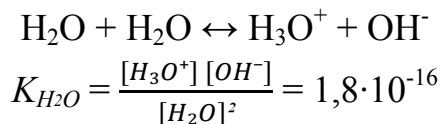
Таким чином, якщо сіль за розчинення іонізується на слабополярізуючі катіони і середньополярізуючі аніони, то гідроліз відбувається за аніоном, створюючи лужне середовище $\text{pH} > 7$.



Рівновага гідролізу встановлюється внаслідок боротьби двох протилежних процесів: боротьба двох кислот ($\text{H}_2\text{O}-\text{a}_1$ і $\text{HCN}-\text{a}_2$) за

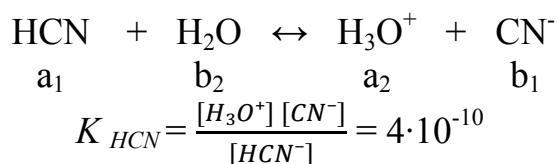
передавання протона або двох основ (CN^- -b₂ і OH^- -b₁) за його приєднання. Акцентуємо увагу на зворотність процесу.

Пряма реакція: молекула води a₁ передає свій протон основі CN^- (b₂). Сила, з якою вона реалізує цю тенденцію, визначається силою її як кислоти, яка кількісно оцінюється стосовно другої молекули води через константу іонізації:



Таким чином, зліва направо процес здійснюється із силою, яка пропорційна величині $K_{\text{H}_2\text{O}}$.

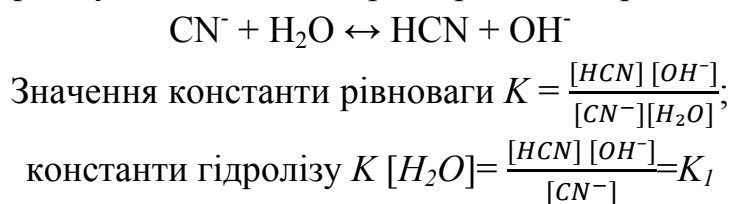
Зворотня реакція: Сполучена кислота, яка утворилася H_3O^+ (a₂) намагається передати свій протон сполученій основі CN^- (b₁). Сила, з якою молекула HCN реалізує свою тенденцію, визначається стосовно води через константу іонізації:



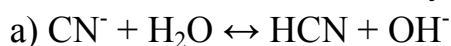
Таким чином, справа наліво процес здійснюється із силою, яка пропорційна величині K_{HCN} .

Висновки: а) гідроліз – це зворотній процес, який проходить до встановлення стану гідролітичної рівноваги; б) позаяк HCN – сильніша кислота за H_2O , то рівновага гідролізу зміщена ліворуч.

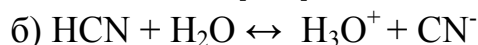
Константа гідролізу є кількісною характеристикою рівноваги:



Константа гідролізу є константою іонізації йона CN^- , який виступає у якості основи, тобто K_B (константою основності ціанід-йону). За раніше встановленою залежністю між силою основи і сполученої кислоти запишемо.



$$K_{B(\text{CN}^-)} = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = K_I$$

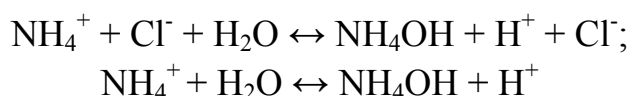


$$K_{a(\text{HCN})} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$$

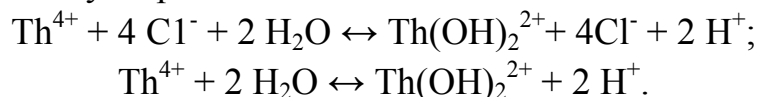
А позаяк $K_a \cdot K_b = K_w$, то $K_I = K_B = K_w / K_a$.

Одержана залежність кількісно характеризує процес гідролізу йона і показує, що чим слабкіша кислота, сполучена з гідролізуючим йоном, тим у більшій степені проходить гідроліз солі і тим більша лужність розчину.

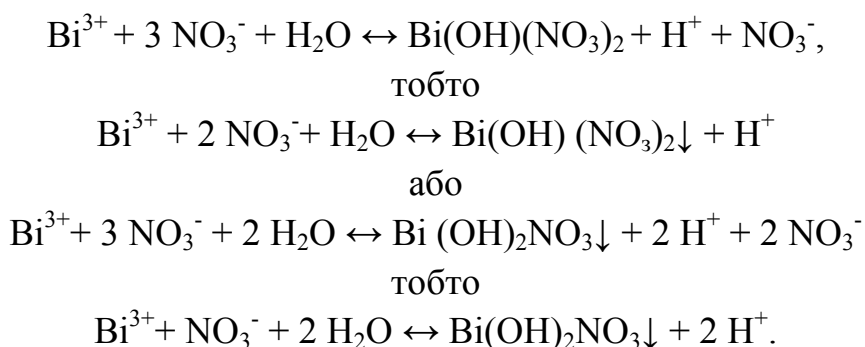
3. *Солі, що складаються з катіонів слабких основ і аніонів сильних кислот*, гідролізують з утворенням основ (однокислотні основи) або основних солей. За розчинення, наприклад, NH_4Cl катіони слабкої основи NH_4^+ зв'язують деяку кількість гідроксид-йонів води з утворенням малодисоційованого NH_4OH , залишаючи у розчині еквівалентну кількість водневих йонів,



Звільнення йонів Гідрогену визначає кислий характер розчину. У випадку багатовалентних катіонів гідроліз солей майже зовсім припиняється на перших стадіях з утворенням основних солей:

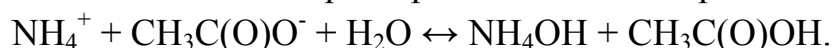


Якщо основні солі, що утворюються за гідролізу, випадають в осад, то вони записуються повністю:



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 поганорозчинних електроліти. Рівновага гідролізу більше, ніж за попередніх випадків, зрушена праворуч. Для подібних солей характерним є повний гідроліз:



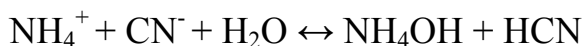
Середовище розчину за даного випадку буде нейтральним тому, що утворені кислота і основа характеризуються майже однаковим ступенем дисоціації. Отже, солі, що складаються з аніонів слабкої кислоти і катіонів слабкої основи, у висліді гідролізу утворюють слабкі основи і слабкі кислоти.

Реакція розчину залежить від співвідношення степенів дисоціації одержаних кислоти і основи.

18.3 Степінь та константа гідролізу

У вивченні реакцій гідролізу було помічено, що різні солі гідролізують неоднаково. Враховуючи це, з кількісного боку гідроліз оцінюють з допомогою степені та константи гідролізу. Степінь гідролізу показує відношення концентрації прогідролізованої солі до її загальної концентрації у розчині; його, як і степінь 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 аніона та катіона з молекулами води:



Константа гідролізу за цього випадку запишеться:

$$K_{\text{Г}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{HCN}]}{[\text{NH}_4^+][\text{CN}^-]}$$

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:

$$K_{\text{Г}} = \frac{0,0095 \cdot 0,0095}{0,0005 \cdot 0,0005} = 361$$

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 $K_{\text{Г}} = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}$ необхідно ще знайти концентрацію вільних ціанід-йонів $[\text{CN}^-] = 0,01 - 0,001 = 0,009$ г·йон/л.

Отже,

$$K_{\text{Г}} = \frac{0,001 \cdot 0,001}{0,009} = 1,1 \cdot 10^{-5}$$

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 у висліді взаємодії солі з водою. Сприяє гідролізу також збільшення кількості води, тобто розведення розчину, підвищення температури, оскільки підвищення температури збільшує степінь дисоціації води. Тоді як степінь 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.

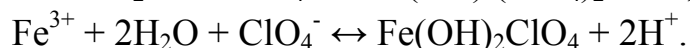
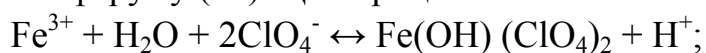
Проте гідроліз, як процес зворотний, можна поглиблювати або послаблювати. Поглиблення гідролізу здійснюється за нагрівання розчину, бо з підвищенням температури зростає константа гідролізу за розведення концентрованих розчинів (оскільки в цьому випадку у вираз константи входить і концентрація води), а також за введення речовин, які зв'язують хоч би один з продуктів реакції. Так, гідроліз гіпохлориту лужного металу



можна посилити за допомогою зв'язування гідроксид-йонів, тобто доливанням якоїсь сильної кислоти.

Щоб знизити гідроліз, тобто зрушити 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 поганорозчинних гідроксоперхлоратів феруму (III). Цей процес можна записати так:



Для зрушення рівноваги ліворуч, а отже, зниження гідролізу, треба збільшити концентрацію йонів Гідрогену, тобто в систему вводити сильну кислоту. Коли ж до розчину доливати луг, тобто вводити гідроксид-йони, то рівновага зрушиться праворуч і гідроліз поглибиться.

У випадку K_2S , який гідролізує за схемою



послабити гідроліз можна доливанням сильного лугу – джерела гідроксид-йонів. Такий висновок стає очевидним з виразу константи гідролізу:

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{HS}^-][\text{OH}^-]}{[\text{S}^{2-}]}$$

За сталості 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 дрібніші фрагменти. У загальному вигляді гідроліз харчових компонентів описується рівнянням:

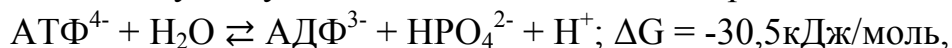


де R_1, R_2 - фрагменти біоорганічної молекули, зв'язані через Оксиген.

Без цього процесу не було б можливим засвоєння харчових продуктів, позаяк всмоктуватися в кишківнику здатні тільки відносно невеликі молекули. Наприклад, засвоєння поліцукридів і дицукридів 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 естерів, амідів, глікозидів. Однак головним джерелом енергії для багатьох біологічних процесів, таких як, біосинтез білка, йонний транспорт, скорочення м'язів - є аденозинтрифосфат (АТФ).

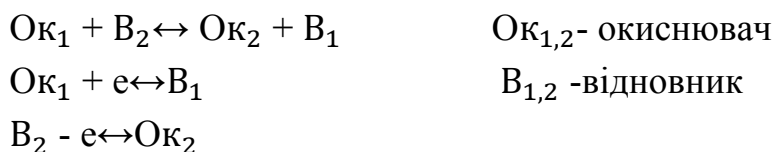
АТФ належить до біоорганічних сполук, позаяк він складається з органічної частини - аденозину та неорганічної частини - трьох зв'язаних в ланцюжок фосфатних груп. Енергія, необхідна для життєдіяльності, вивільняється внаслідок гідролізу АТФ. При $pH > 7,0$ АТФ існує у вигляді аніону ATP^{4-} , позаяк всі фосфатні групи за цього значення 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.

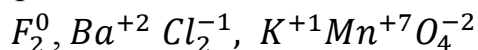
Тема 19 Реакції з перенесенням електронів

Окиснювально-відновні реакції (ОВР) — це ті реакції, що протікають з перенесенням електронів.



ОВР супроводжуються зміною ступеня окиснення (СО) величини, яка дорівнює заряду, виходячи з припущення, що молекула складається тільки з йонів, тобто повного переходу електронів в бік електронегативнішого атома.

СО (синоніми: окислювальне число, електрохімічна валентність)-це умовна величина, оскільки абсолютна більшість сполук не є йонними. Кількісно СО атомів в сполуці характеризується числом електронів, зрушених від атома, або приєднаних до атома. Тому СО може мати позитивне (+), нульове та негативне (-) значення. СО атомів в молекулі позначають арабською цифрою (зі знаком перед цифрою), розміщеною над символом елементу. Наприклад:



Для визначення СО необхідно керуватись такими правилами:

1. Флуор у всіх сполуках має СО -1, Оксиген -2 (крім дифлуориду оксигену (OF_2) і пероксиду гідрогену (H_2O_2), де СО відповідно +2 і -1). Для Гідрогену характерна СО +1 (крім гідридів).

2. Метали в сполуках мають майже завжди позитивне значення СО, інші елементи можуть мати як позитивне, так і негативне значення СО.

3. СО атомів в простих речовинах дорівнює нулеві: Ca^0, Cl_2^0 .

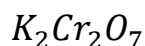
4. Якщо молекула утворена за рахунок ковалентного зв'язку то СО електронегативнішого атома позначається зі знаком мінус, а менш електронегативного зі знаком плюс. Наприклад: в SO_3 СО Сульфуру +6, а Оксигену -2.

5. Враховуючи, що молекули електронейтральні, то алгебраїчна сума значень СО атомів в молекулі дорівнює нулеві. Цим користуються для визначення СО елементів в молекулі. Наприклад: в SO_3 СО Сульфуру +6, а Оксигену -2.

Визначити СО хрому в дихроматі калію $K_2Cr_2O_7$

Відомо, що СО К=+1, СО Оксигену = -2

$$+1 + 6 - 2$$

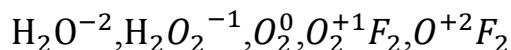


$$+2 + 12 - 14$$

Загальний від'ємний заряд - 14; позитивний +2. Формульна одиниця

електронейтральна. Під символом хрому ставлять +12. Позаяк до складу дихромату калію входить два атоми хрому, то +12 ділять на 2. СО хрому = +6.

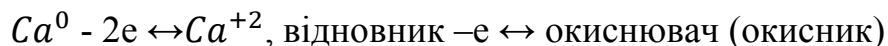
Знання СО елемента в тих чи інших сполуках дозволяє характеризувати хімічні властивості речовини. Так, зі сполук кисню, в яких він проявляє різні СО:



Найстійкішими є речовини, в яких СО Оксигену дорівнює -2 або 0 (H_2O та O_2), тому, що це відповідає найменшому запасу енергії.

Сполуки O_2F_2 та OF_2 - потужні окиснювачи, тому що в них Оксиген перебуває в позитивному СО, а тому, маючи велику спорідненість до електрона, ці сполуки будуть енергійно притягувати електрони. Оксиген в пероксиді гідрогену перебуває в проміжному СО, тому він буде або підвищувати СО до нуля (відновник), або знижувати до -2 (окиснювач).

Окиснення — це процес віддавання речовиною - відновником (атомом, йоном або молекулою) електронів, який супроводжується підвищенням СО.



Відновлення – це процес прийняття речовиною-окисником електронів, при цьому СО зменшується:



Розглядаючи окиснення-відновлення як процес віддавання та приймання електронів, слід зауважити, що за більшості випадків проходить зрушення електронної хмари від одного атома чи йона до іншого. Тому правильніше говорити про зміну електронної густини біля атома-відновника (збіднення електронами) та атома-окиснювача (збагачення електронами).

Окиснювач у перебігові реакції відновлюється, а відновник – окиснюється. Окиснення неможливе без одночасного перебігу відновлення, і навпаки, відновлення однієї речовини неможливе без одночасного окиснення другої. ОВР супроводжується переміщенням електронів і є єдністю двох протилежних процесів: окиснення та відновлення.

19.1 Окиснювачі та відновники

Здатність хімічних елементів приймати або віддавати електрони пов'язана з будовою атомів та розташуванням їх в періодичній системі елементів Д.І.Менделєєва.

19.1.1 Окиснювачі

1. Нейтральні атоми (F_2 , O_2 , Cl_2 та ін.). Окиснювачами є атоми елементів, які мають на зовнішньому рівні 7,6,5,4, електрони (sp-елементи, s^2p^5 - s^2p^2). В періодах з підвищенням порядкового номеру окиснювальні

функції збільшуються. В головних підгрупах VII, VI, V, та IV груп згори донизу окиснювальні властивості зменшуються (збільшується атомний радіус).

2. Позитивно заряджені йони металів Me^{2+} . Всі катіони металів в тій чи іншій мірі проявляють окислювальні властивості. З них сильнішими окисниками є катіони металів у вищому СО.

3. Складні йони та молекули, що містять атоми металу у вищому СО ($KMn^{+7}O_4$, $K_2Cr_2^{+6}O_7$, $Pb^{+4}O_2$), у якому вони намагаються перейти до стану 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 оксигеновмісні кислоти, їхні ангідриди та солі ($HN^{+5}O_3$, $H_2S^{+6}O_4$ (конц.), $HCl^{+5}O_3$, $NaCl^{+1}O$ та ін.). Від такого стану ці неметали стараються перейти до стану з меншим значенням СО. При цьому в залежності від відновника дані окиснювачі 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), sd-, sdf- та 10 sp- елементів). В періоді зліва направо відновні властивості зменшуються (збільшується число електронів на зовнішньому рівні, зростають неметалічні властивості). В головних підгрупах відновні властивості згори донизу 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 за однакового заряду зростає згори донизу (збільшується радіус йона) $\xrightarrow{(O^{2-}, S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-}, Po^{2-})}$.

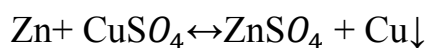
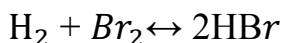
3. Позитивно заряджені йони металів у нижчому СО (Fe^{+2} , Sn^{+2} , Mn^{+2} , та інші). Катіони металів можуть бути відновниками, якщо у них є стани з вищими СО ($Sn^{+2} - 2e \leftrightarrow Sn^{+4}$, $Fe^{+2} - 1e \leftrightarrow Fe^{+3}$).

4. Складні йони та молекули, що містять атоми в стані проміжного СО (SO_3^{2-} , NO_2^- , CrO_2^- , $[Fe(CN)_6]^{4-}$).

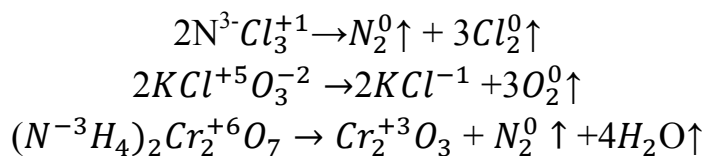
19.2 Класифікація окиснювально-відновних реакцій (ОВР)

Всі ОВР ділять на 3 групи: міжмолекулярні, внутрішньомолекулярні (внутрішньокристалічні) та диспропорціювання (самоокиснення-самовідновлення).

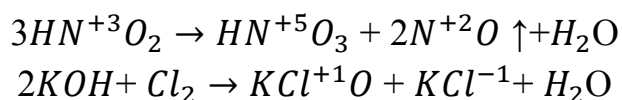
1. Міжмолекулярні ОВР – реакції, в яких окиснювач та відновник входять до складу різних речовин (простих або складних).



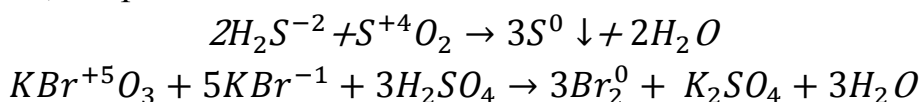
2. Внутрішньомолекулярні (внутрішньокристалічні) ОВР — ті реакції, в яких окиснювач та відновник знаходяться в одній і тій же речовині (молекулі чи кристалі):



3. Реакції диспропорціювання (реакції дисмутації) — ті реакції, молекули або йони однієї і тієї ж речовини реагують між собою як окиснювач та відновник:



Заувага: деякі автори серед міжмолекулярних ОВР окремо виділяють реакції конмутації (синпропорціювання) або компропорціювання — ті реакції, в яких атоми одного і того ж елемента з різними СО переходять в однакову СО, наприклад:



19.3 Методи складання рівнянь ОВР

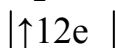
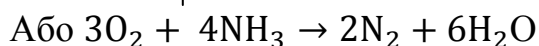
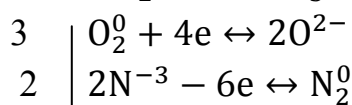
Всі хімічні рівняння протікають у відповідності з законом збереження енергії та маси речовин.

Для складання рівнянь ОВР необхідно дотримуватись такої послідовності: серед вихідних речовин спочатку позначають окиснювач, потім відновник і середовище (якщо це необхідно), серед продуктів реакції — спочатку продукт відновлення окиснювача, потім продукт окиснення відновника, та інші речовини, які не беруть участі в ОВР.

Застосовуючи 2 методи складання рівнянь ОВР:

- а) Метод електронного балансу;
- б) Метод напівреакцій.

Метод електронного балансу оснований на порівнянні СО атомів у вихідних та кінцевих речовинах, враховуючи, що число електронів, приєднаних окиснювачем повинно дорівнювати числу електронів, відданих відновником.



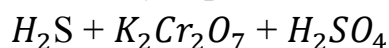
Відмінною особливістю методу напівреакцій є те, що у рівняння напівреакції записують не тільки прості речовини та їхні елементарні йони, а

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. Окиснювачі та відновники в рівняння напівреакції записуються у вигляді йонів (сильні електроліти) та молекул (слабкі електроліти, неелектроліти, гази, осаді).

Середовище	Надлишок Оксигену	
	Реагуючі речовини	Продукти реакції
Кисле	На кожен атом Оксигену $2H^+ \quad MnO_4^- + 8H^+$	Подвійна кількість H_2O $Mn^{2+} + 4H_2O$
Нейтральне, лужне	На кожний зайвий атом Оксигену одну молекулу H_2O $MnO_4^- + 2H_2O$	Подвійна кількість OH^- $MnO_2 \downarrow + 4OH^-$
	Нестача Оксигену	
	На кожен недостатній атом Оксигену одну молекулу H_2O $NO_2^- + H_2O$	Подвійна кількість $H^+ \quad NO_3^- + 2H^+$
	На кожен недостатній атом Оксигену $2 OH^- \quad SO_3^{2-} +$ $2OH^-$	Еквівалентне число H_2O $SO_4^{2-} + H_2O$

19.4 Окисно-відновлювальні реакції, які протікають у кислому середовищі

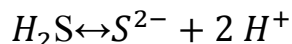
Роздивимося складання реакцій на прикладі реакції взаємодії сірководню з дихроматом калію в сульфатнокислому середовищі.



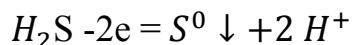
Для складання рівняння реакції умовно дотримуються такої послідовності: із початкових речовин спочатку позначають відновник, а потім окиснювач і середовище, якщо це необхідно; в продуктах реакції — спочатку продукт окиснювання, потім продукт відновлення і інші речовини. В даному випадку, у часі перепускання сірководню крізь розчин дихромату калію він каламутиться, позаяк виділяється проста речовина Сульфур (сірка) із сірководню. Сірководень, слабкий електроліт, записують в вигляді молекули:



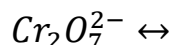
Позаяк реакція середовища кисла, два йони Гідрогену, які входять до молекули сірководню, переносять до правої частини рівняння:



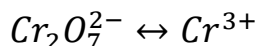
Потім урівнюють спільний заряд лівої і правої частини рівняння шляхом віднімання електронів від відновника. Спільний заряд правої частини рівняння +2, лівої - 0, тому треба відняти два електрони і замінити стрілку на знак дорівнює:



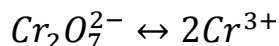
Окиснювачем за даного випадку є дихромат калію. Сильний електроліт, тому в напівреакції записують дихромат-аніон:



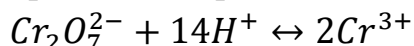
Виходячи з властивостей дихромату калію, потрібно знати, що дихромат аніон в кислому розчині відновлюється до Cr^{3+} :



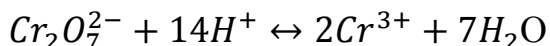
Потім потрібно урівнювати безоксигенові йони, тобто в даному випадку йони хрому:



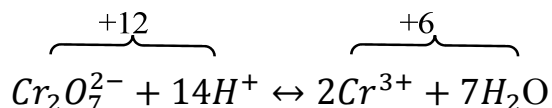
Після цього урівнюють кількість атомів Оксигену. Для кислого середовища керуються наступним положенням: в ту частину рівняння напівреакції, де є надлишкові йони Оксигену додають протони (H^+). На кожний надлишковий Оксиген додають два протони. В даному випадку в лівій частині сім йонів Оксигену, в правій немає жодного. Тому, потрібно додати в ліву частину напівреакції 14 протонів:



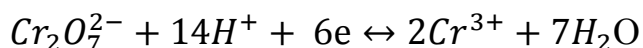
В другу частину рівняння дописують стільки молекул води, скільки утворюється з доданих протонів і з надлишку йонів Оксигену. Тому в праву частину рівняння необхідно додати 7 молекул води.



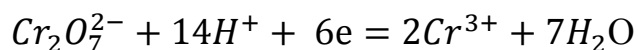
Наступним етапом є зрівнювання зарядів правої та лівої частини рівняння напівреакції шляхом додавання електронів в ліву частину рівняння:



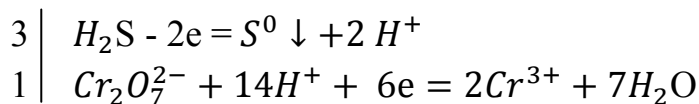
В правій частині рівняння спільний заряд дорівнює +6 (два йони Cr^{3+} , молекули води нейтральні). Спільний заряд лівої частини дорівнює +12 ($Cr_2O_7^{2-}$ та $14H^+$). Отже ж, потрібно в ліву частину рівняння напівреакції додати 6 електронів:



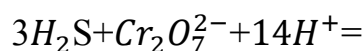
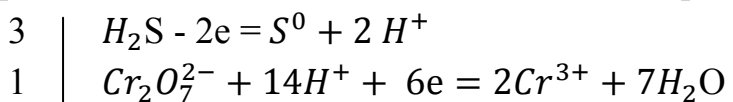
Після цього можна замінити знак \leftrightarrow на знак дорівнює:



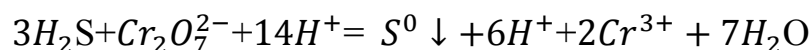
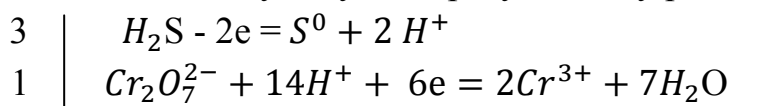
Потім підбирають множники шляхом підбирання найменшого кратного для числа витрачених і прийнятих (набутих) електронів, щоб кількість витрачених відновником електронів була рівною кількості електронів, прийнятих окиснювачем.



Під рівнянням реакції проводять риску і додають ліву частину рівняння напівреакції окиснення із лівою частиною напівреакції відновлення:

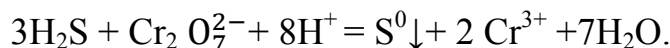


Аналогічно підсумовують праву частину рівняння напівреакції:

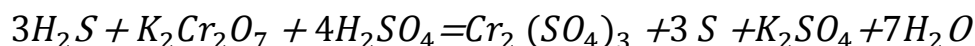


Потім скорочують позначення однакових молекул та йонів. За даного випадку в лівій частині рівняння напівреакції $14H^+$, в правій $6H^+$.

Їх потрібно скоротити з урахуванням множників, тоді в лівій частині залишається $8H^+$:

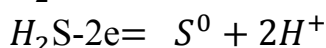
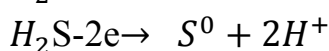
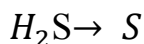


Після цього переносимо коефіцієнти в молекулярне рівняння:

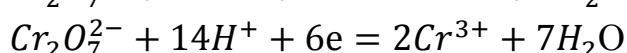
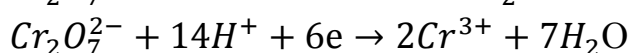
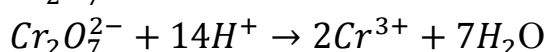
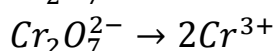
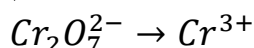


На основі викладеного можна скласти послідовність запису напівреакцій для відновника та окиснювача, тобто алгоритм:

Для відновника:



Для окиснювача:



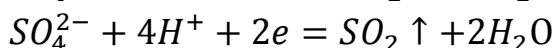
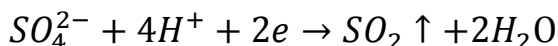
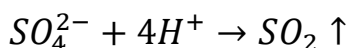
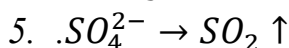
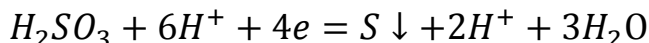
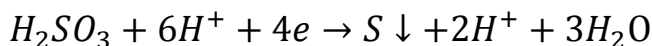
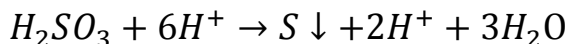
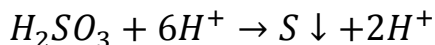
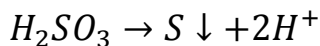
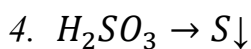
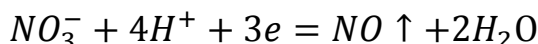
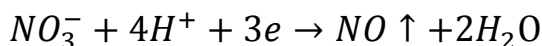
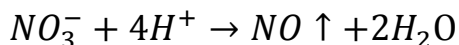
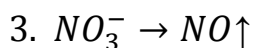
Нижче наведені деякі алгоритми для відновників та окиснювачів.

Для відновників:

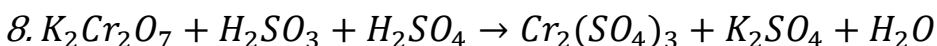
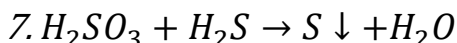
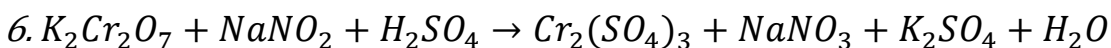
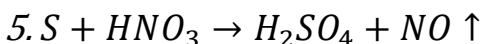
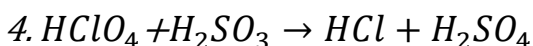
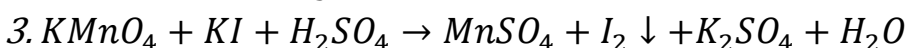
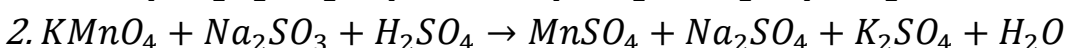
1. $SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$
 $SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$
 $SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$
 $SO_3^{2-} + H_2O - 2e \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$
 $SO_3^{2-} + H_2O - 2e = SO_4^{2-} + 2H^+$
2. $H_2SO_3 \rightarrow SO_4^{2-}$
 $H_2SO_3 \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$
 $H_2SO_3 \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2H^+$
 $H_2SO_3 + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 4H^+$
 $H_2SO_3 + H_2O - 2e \rightarrow SO_4^{2-} + 4H^+$
 $H_2SO_3 + H_2O - 2e = SO_4^{2-} + 4H^+$
3. $S \rightarrow SO_4^{2-}$
 $S \rightarrow SO_4^{2-} + 8H^+$
 $S + 4H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 8H^+$
 $S + 4H_2O - 6e \rightarrow SO_4^{2-} + 8H^+$
 $S + 4H_2O - 6e = SO_4^{2-} + 8H^+$
4. $H_2O_2 \rightarrow O_2 \uparrow$
 $H_2O_2 \rightarrow O_2 \uparrow + 2H^+$
 $H_2O_2 - 2e \rightarrow O_2 \uparrow + 2H^+$
 $H_2O_2 - 2e = O_2 \uparrow + 2H^+$
5. $NO_2^- \rightarrow NO_3^-$
 $NO_2^- \rightarrow NO_3^- + 2H^+$
 $NO_2^- + H_2O \rightarrow NO_3^- + 2H^+$
 $NO_2^- + H_2O - 2e \rightarrow NO_3^- + 2H^+$
 $NO_2^- + H_2O - 2e = NO_3^- + 2H^+$

Для окиснювачів:

1. $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$
 $MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+}$
 $MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$
 $MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$
 $MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$
2. $ClO_4^- \rightarrow Cl^-$
 $ClO_4^- + 8H^+ \rightarrow Cl^-$
 $ClO_4^- + 8H^+ \rightarrow Cl^- + 4H_2O$
 $ClO_4^- + 8H^+ + 8e \rightarrow Cl^- + 4H_2O$
 $ClO_4^- + 8H^+ + 8e = Cl^- + 4H_2O$

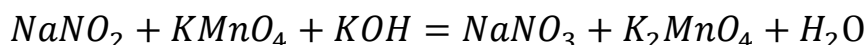


Користуючись наведеними вище алгоритмами, скласти методом напівреакцій такі рівняння реакцій:

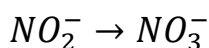


19.5 Окиснювально-відновні реакції, які протікають в лужному середовищі

При написанні хімізму напівреакцій в даному випадку треба врахувати, що надлишковими в лужному середовищі є гідроксид-йони (OH^-). Тому в рівняння напівреакцій записують гідроксид-йони або молекули води. Наприклад, треба розписати методом напівреакцій рівняння взаємодії перманганату калію з нітритом натрію в присутності гідроксиду калію з утворенням манганату калію, нітрату натрію і води:

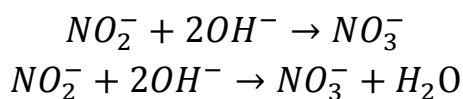


За даного випадку відновником є нітрит натрію і окиснюється він до нітрату натрію. Нітрит і нітрат натрію є сильними електролітами, тому в рівняння напівреакції записуємо нітрит-аніон і продукт його окиснення – нітрат-аніон:

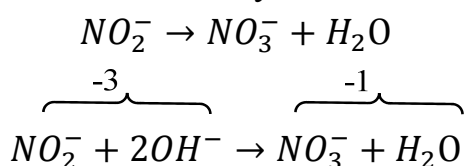


Як видно, в лівій частині рівняння є два йони Оксигену, в правій - три. В лужному середовищі для зрівнювання атомів Оксигену лівої і правої частини рівняння треба ознайомитись із наступними положеннями: в ту частину рівняння, де є нестача атомів Оксигену додають гідроксид-йони. Необхідно запам'ятати, що в лужному середовищі на кожний недостатній атом кисню додають два гідроксид-аніони, в другу частину рівняння переносять стільки молекул води, скільки може утворитись із доданих гідроксид-йонів.

За даного випадку в лівій частині рівняння бракує одного атома Оксигену, отже додають два гідроксид-йони, в праву частину рівняння переносять молекулу води.

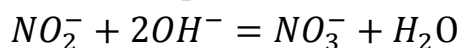


Можна урівнювати атоми Оксигену лівої і правої частини рівняння, розмірковуючи таким чином, і отримаємо такі ж результати: у ту частину напівреакції, де є надлишок атомів Оксигену, додають воду. Причому, на кожний зайвий атом Оксигену додають молекулу води, а в другу частину рівняння переносять стільки гідроксид-йонів, скільки утворюється із доданих молекул води надлишку атомів Оксигену:

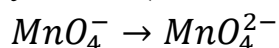


Заряд лівої і правої частини рівняння напівреакції урівнюють аналогічно, як і для реакцій, що протікають в кислому середовищі. Загальний заряд лівої частини рівняння дорівнює -3, а правої частини -1. Необхідно відняти два електрони від відновника: $\text{NO}_2^- + 2\text{OH}^- - 2e \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$

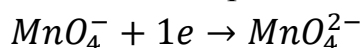
Замінюють стрілку на знак дорівнює



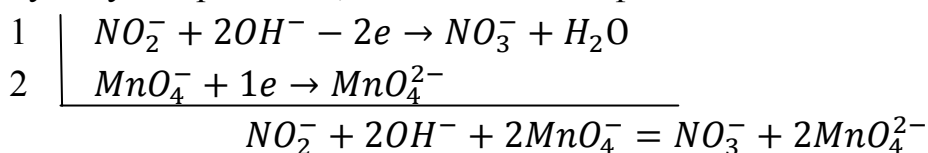
Окисником у даному випадку є перманганат калію (KMnO_4) і відновлюється він до манганату калію (K_2MnO_4)



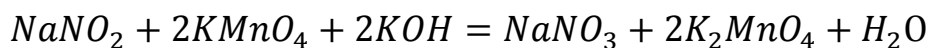
Тут необхідно урівняти тільки заряд, тоді як кількість атомів Мангану і Оксигену однакова в обох частинах напівреакції:



Підбирають коефіцієнти для кількості втрачених і приєднаних електронів та підсумовують рівняння, множачи на коефіцієнти:



Однорідних іонів в лівій і правій частині рівняння немає. Переносять коефіцієнти до молекулярних рівнянь:



Нижче показані алгоритми для відновників і окисників в напівреакціях, які протікають в лужному середовищі.

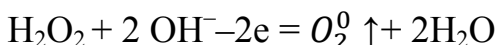
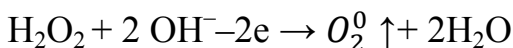
Для відновників:

1. $MnO_2 \rightarrow MnO_4^{2-}$
 $MnO_2 + 4OH^- \rightarrow MnO_4^{2-}$
 $MnO_2 + 4OH^- \rightarrow MnO_4^{2-} + H_2O$
 $MnO_2 + 4OH^- - 2e \rightarrow MnO_4^{2-} + 2H_2O$
 $MnO_2 + 4OH^- - 2e = MnO_4^{2-} + 2H_2O$
2. $SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$
 $SO_3^{2-} + 2OH^- \rightarrow SO_4^{2-}$
 $SO_3^{2-} + 2OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O$
 $SO_3^{2-} + 2OH^- - 2e \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O$
 $SO_3^{2-} + 2OH^- - 2e = SO_4^{2-} + H_2O$
3. $Br_2 \rightarrow BrO_3^-$
 $Br_2 \rightarrow 2BrO_3^-$
 $Br_2 + 12OH^- \rightarrow 2BrO_3^- + 6H_2O$
 $Br_2 + 12OH^- - 10e \rightarrow 2BrO_3^- + 6H_2O$
 $Br_2 + 12OH^- - 10e = 2BrO_3^- + 6H_2O$
4. $H_2O_2 \rightarrow O_2$

В даній напівреакції число оксигенових атомів однакове у правій і лівій частині.

В лівій частині рівняння є два протони, позаяк середовище лужне, необхідно для зв'язування протонів у ліву частину напівреакції додати два гідроксид-іони: $H_2O_2 + 2 OH^- \rightarrow O_2^0 \uparrow$, а в праву частину рівняння перенести дві молекули води: $H_2O_2 + 2 OH^- \rightarrow O_2^0 \uparrow + 2H_2O$

Урівнюють заряд :



5. $Fe_2O_3 \rightarrow FeO_4^{2-}$
 $Fe_2O_3 \rightarrow 2FeO_4^{2-}$
 $Fe_2O_3 + 10OH^- \rightarrow 2FeO_4^{2-}$
 $Fe_2O_3 + 10OH^- - 6e \rightarrow 2FeO_4^{2-} + 5 H_2O$
 $Fe_2O_3 + 10OH^- - 6e = 2FeO_4^{2-} + 5 H_2O$

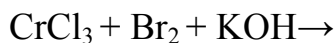
Для окиснювачів:

1. $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$
 $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$
 $\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$
 $\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$
 $\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$
2. $\text{ClO}_3^- \rightarrow \text{Cl}^-$
 $\text{ClO}_3^- \rightarrow \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$
 $\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$
 $\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$
 $\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$
3. $\text{BrO}^- \rightarrow \text{Br}^-$
 $\text{BrO}^- \rightarrow \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$
 $\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$
 $\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$
 $\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$

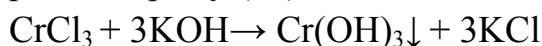
Користуючись наведеним алгоритмом, скласти наступні рівняння реакцій:

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. $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$
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:



За додавання еквівалентної кількості лугу до розчину хлориду хрому (III) випадає в осад гідроксид хрому (III):



Гідроксид хрому (III) має амфотерні властивості і за додавання надлишку лугу розчиняється з утворенням гексагідроксиохромату (III) калію $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$:



Бром також взаємодіє з розчином лугу і тут утворюється гіпоброміт калію (KBrO) і бромід калію (KBr):



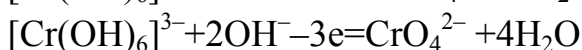
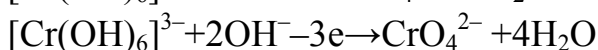
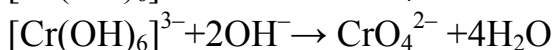
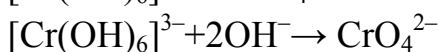
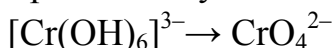
Гіпоброміт калію є сильним окисником і окиснює гексагідроксиохромат (III) калію до хромату калію, тому рівняння реакції між хлоридом хрому (III) і бромом в лужному середовищі треба записувати так:



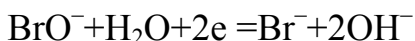
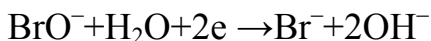
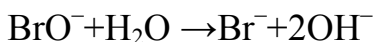
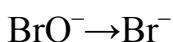
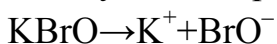
Алгоритм для гексагідроксиохромату (III) калію, який, як сильний електроліт, дисоціює як комплексна сполука на внутрішню і зовнішню сфери:



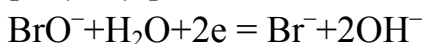
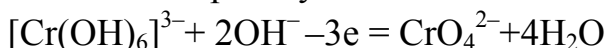
Треба записувати:



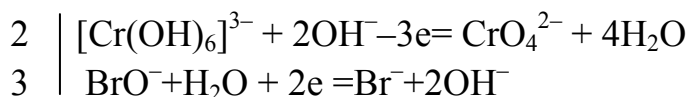
Записуємо алгоритм для гіпоброміту калію:



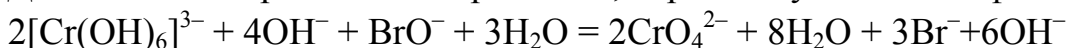
Випишуємо кінцеві рівняння алгоритму для гексагідроксиохромату (III) калію та гіпоброміту калію:



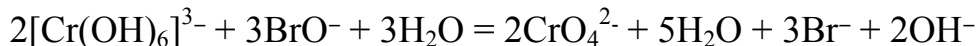
Зрівнюємо кількість втрачених і прийнятих електронів:



Додаємо ліві і праві частини рівняння, перемножуючи на коефіцієнти:



Скорочуємо гідроксид-аніони та молекули води:



Записуємо молекулярне рівняння реакції:



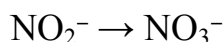
19.6 Реакції окиснення-відновлення, які протікають в нейтральному середовищі

У складанні рівнянь цього типу реакцій треба враховувати ту ситуацію, що в нейтральному середовищі концентрація гідроксид-іонів ($[H^+] = [OH^-]$), тому на початку реакції середовище нейтральне, в молекулярному рівнянні і у складанні схеми напівреакцій для відновника і окисника в ліву частину рівняння дописують тільки формулу води.

Наприклад: реакція між перманганатом калію і нітритом натрію, яка протікає в нейтральному середовищі, за наступною схемою:



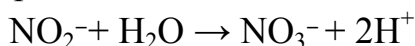
Відновником є нітрит-йон (NO_2^-) і окиснюється до нітрат-йону (NO_3^-):



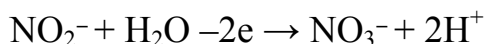
В лівій частині схеми напівреакцій два атоми Оксигену, в правій – три. На кожен йон Оксигену, якого не вистачає, додають молекулу води.



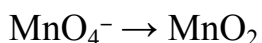
Зараз в лівій і в правій частині схеми рівняння йонів Оксигену порівну, тобто по три. Два йони Гідрогену із молекули води, яку додали, переносять в праву частину схеми напівреакції:



Підраховують заряд правої і лівої частини рівняння, він відповідно дорівнює +1 і -1. Звідси випливає, що необхідно відняти два електрони від відновника:



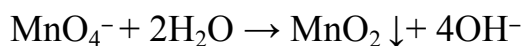
Окисником є перманганат-йон, який в нейтральному середовищі відновлюється до діоксиду мангану (MnO_2), а насправді $Mn(OH)_4$, чи ще точніше $MnO(OH)_2$:



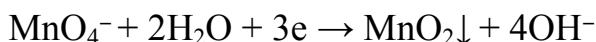
За даного випадку в лівій частині схеми напівреакції чотири атоми Оксигену, в правій – два. На кожний надлишковий атом Оксигену додають молекулу води:



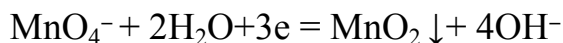
Зараз в лівій частині схеми напівреакції загальна кількість атомів Оксигену дорівнює шести, в правій двом. Для їхнього урівнювання в праву частину рівняння переносять гідроксид-йони, які утворюються із доданих молекул води і двох надлишкових йонів Оксигену, за даного випадку із двох молекул води і двох надлишкових атомів кисню утворюються чотири гідроксид-йони.



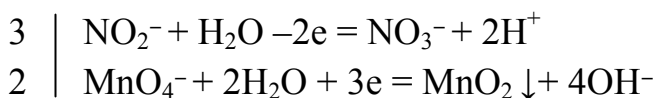
Зараз кількість всіх атомів в обох частинах схеми напівреакції рівна. Для урівнювання заряду необхідно в ліву частину рівняння додати три електрони:



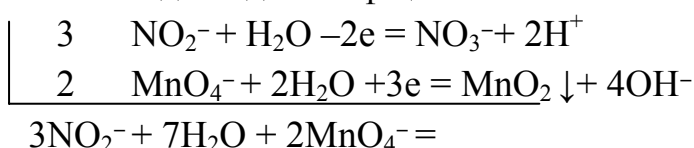
Замінюють стрілку на знак дорівнює:



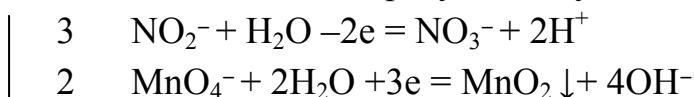
Підставляють коефіцієнти, щоб кількість втрачених і приєднаних електронів стала однаковою:



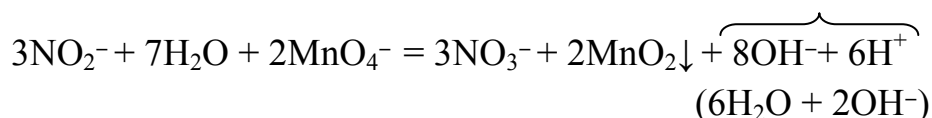
Додають ліву частину схеми напівреакції відновника і окисника, множачи на відповідні коефіцієнти:



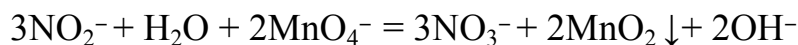
Аналогічно додають праву частину схеми напівреакції:



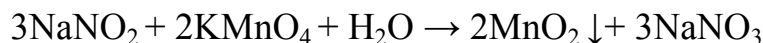
Як видно із йонного рівняння, в правій частині рівняння є 6H^+ і 8OH^- , які утворюють шість молекул води і два гідроксид-йона залишаються в надлишку:



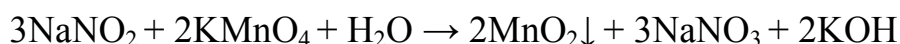
Формули молекул води лівої і правої частини йонного рівняння скорочують:



Розставляють коефіцієнти в молекулярному рівнянні:



Йони калію в окиснювально-відновних процесах не приймали участь, а в правій частині йонного рівняння є два гідроксид-йони, відповідно, в праву частину молекулярного рівняння необхідно дописати дві формульні одиниці гідроксиду калію:



Нижче показані алгоритми відновників і окисників реакцій, які протікають в нейтральному середовищі.

Для відновників:

1. $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_2$
 $\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 \downarrow$
 $\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+$
 $\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e} \rightarrow \text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+$
 $\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e} = \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$
2. $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$
 $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$
 $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$
 $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} - 2\text{e} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$
 $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} - 2\text{e} = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$
3. $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$
 $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$
 $\text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 8\text{H}^+$
 $\text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} - 8\text{e} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+$
 $\text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} - 8\text{e} = \text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+$
4. $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$
 $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^-$
 $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$
 $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} - 1\text{e} \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$
 $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} - 1\text{e} = \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$
5. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$
 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+$
 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} - 8\text{e} \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+$
 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} - 8\text{e} = 2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+$

Для окисників:

1. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3$
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})_3$
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow$
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + 8\text{OH}^-$
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 7\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} \rightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + 8\text{OH}^-$
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 7\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = 2\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + 8\text{OH}^-$

Користуючись наведеними алгоритмами скласти методом напівреакцій наступні рівняння реакцій:

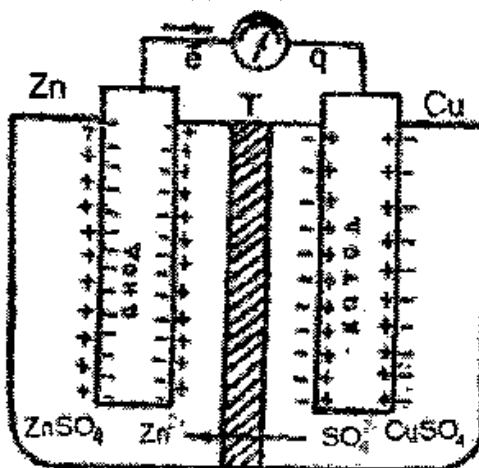
1. $\text{KMnO}_4 + \text{MnSO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 \downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
2. $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{KOH}$
3. $\text{KMnO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{KNO}_3 + \text{MnO}_2 \downarrow + \text{KOH}$

4. $\text{H}_2\text{S} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$
5. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$
6. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + (\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{S} \downarrow + \text{NH}_4\text{OH} + \text{KOH}$

В ОВР перехід електронів від відновника до окиснювача відбувається безпосередньо за контакту частинок з перетворенням енергії хімічної реакції в теплову. Але ці реакції можна проводити за таких умов, коли процес окиснення та відновлення просторово розділені, тобто відновник віддає електрони окиснювачу крізь провідника електрики, в результаті чого постає електричний струм.

19.7 Електродні потенціали - міра окиснювально-відновних властивостей речовин

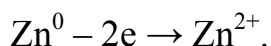
Енергія хімічної реакції перетворюється на електричну в гальванічних елементах. Простий гальванічний елемент можна скласти з двох металів, занурених в розчини їхніх солей; розчини містяться в посудині, розділеній напівпроникною перегородкою (діафрагмою), що не дозволяє змішування розчинів. Як приклад, розглянемо мідно-цинковий елемент (див. малюнок):



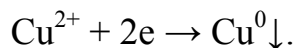
Ліва частина посудини, розділена діафрагмою, заповнена розчином ZnSO_4 , права — розчином CuSO_4 . В розчин ZnSO_4 занурена цинкова платівка, а в розчин CuSO_4 — мідна. У висліді взаємодії між електродом (платівкою) і розчином електрод набуває електричного заряду. Різниця потенціалів, що виникає на межі метал-розчин електроліту, називають електродним потенціалом, його величина і знак (+ або -) залежать від природи металу та розчину, в якому він перебуває.

За даного прикладу цинкова платівка заряджається негативно, а мідна — позитивно. Якщо обидві платівки з'єднати електричним провідником, то електрони з цинкової платівки будуть переходити на мідну, в колі з'являється електричний струм, який можна виміряти гальванометром.

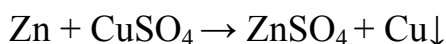
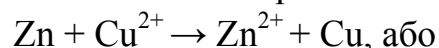
Зменшення числа електронів в цинку компенсується переходом до розчину катіонів цинку, тобто розчиненням цинкового електроду (процес окиснення):



Збільшення числа електронів у міді компенсується розрядженням йонів міді, що містяться в розчині, та осадженням міді на мідному електроді (процес відновлення):



Порувата перегородка (діафрагма) дозволяє йонам солі переміщуватись з одного розчину до другого. В елементі протікає така реакція:



Для кількісної характеристики ОВР користуються величинами електродних потенціалів, тобто різницею потенціалів між металом та розчином його солі. Оскільки безпосередньо виміряти абсолютну величину електродного потенціалу принципово неможливо, (бо контактують тверда фаза (метал), рідка (розчин), газувата (водень)), тому його визначають стосовно так званого нормального водневого електрода, потенціал якого прийнято за нуль.

Знаючи величину електродних потенціалів, можна визначити електрорушійну силу (ЕРС), що дорівнює різниці потенціалів окиснювача та відновника:

$$\text{ЕРС} = E_{\text{ок.}} - E_{\text{від.}}$$

Кожний гальванічний елемент має (за відомих концентрацій реагуючих речовин) відповідну ЕРС, яка визначається різницею потенціалів на півелементів, які його складають.

В кожній окиснювально-відновній парі виокремлюють окиснену форму, утворену хімічним елементом, що знаходиться у вищому СО, та відновлену форму, утворену хімічним елементом в нижчому СО. Окиснена форма окиснювально-відновної пари є окиснювачем, а відновлена – відновником. Окиснювально-відновні потенціали залежать не лише від природи окиснювача та відновника, а також від їхніх концентрацій, температури, тиску.

Окиснювально-відновний потенціал (E) в залежності від співвідношення між концентраціями окиснювача та відновника і температури вираховують за рівнянням Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ОК}]}{[\text{відн.}]};$$

E_0 – стандартний потенціал;

R – універсальна газова стала (8,314 Дж/кмоль);

T – температура, К;

n – число електронів, що беруть участь в напівреакції;

F – число Фарадея (96484,6 Кл/моль).

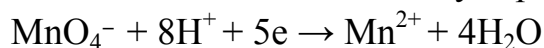
Якщо в формулу підставити числові значення констант і перейти від натуральних логаритмів до десяткових, то при $t=18^{\circ}\text{C}$ отримаємо:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \ln \frac{[OK]}{[\text{відн.}]},$$

а за $t=25^{\circ}\text{C}$:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[OK]}{[\text{відн.}]},$$

Крім концентрації окиснювача та відновника величина справжнього окиснювально-відновного потенціалу залежить від концентрації H^+ . Наприклад, у реакції відновлення MnO_4^- в кислому середовищі:



$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Знаючи окиснювально-відновні потенціали, можна визначити напрямок протікання ОВР. Відомо, що гальванічний елемент працює за умови, 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:



$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ В}$$

$$E_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = +0,54 \text{ В}$$

$$\text{ЕРС} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0,77 - 0,54 = 0,23 \text{ В}$$

$\text{ЕРС} > 0$, пряма реакція протікатиме.



$$\text{ЕРС} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = 0,77 - 1,06 = -0,29 \text{ В}$$

Пряма реакція не протікатиме.

ОВР протікають у бік утворення слабкіших окиснювачів та відновників із сильніших. З усіх можливих за даних умов ОВР в першу чергу протікає та, що має найбільшу ЕРС.

Стандартні електродні потенціали багатьох окиснювально-відновних систем визначені та вказані в таблиці. У користуванні таблицею окиснювально-відновних потенціалів необхідно орієнтуватись так:

а) метали та йони з потенціалами меншими за потенціал водню ($E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,00 \text{ В}$), витісняють водень з кислот, а метали та йони з потенціалами, більшими за 0, не витісняють;

б) метали та йони з потенціалом менше потенціалу якого-небудь другого металу (чи йона) витісняють останній з його солей або відновлюють катіон до іншого – нижчого ступеня окиснення;

в) найсильніші відновники – атоми лужних та лужноземельних металів, найслабкіші відновники – благородні метали та йони галогенів (за винятком Γ):

г) найсильніші окиснювачі - молекули галогенів (F_2 , Cl_2), молекули кисню і озону (O_2 , O_3) йони металів у вищому СО, складні йони та молекули, що містять атоми неметалу в стані позитивного СО, а також йони благородних металів.

Таблиця стандартних окиснювально-відновних потенціалів дозволяє:

а) за знаком та величиною потенціалу встановити, які властивості (окиснювальні чи відновні) будуть виявляти атоми, молекули або йони в хімічних реакціях;

б) визначити зміну стандартного потенціалу в залежності від характеру середовища;

в) встановити, яка із сполук, утворюваних даним хімічним елементом, буде найсильнішим відновником або окиснювачем;

г) визначити можливість протікання окиснювально-відновної реакції в даному напрямку.

Комбінуючи дані таблиці окиснювально-відновних потенціалів можна розрахувати електрорушійну силу (або константу рівноваги) приблизно для 85000 реакцій.

Тема 20. Реакції комплексоутворення. Координаційні сполуки

Величезна кількість біологічних процесів є реакціями комплексоутворення – фотосинтез у зеленому листі, тобто утворення хлорофілу; перенесення кисню кров'ю в живих організмах, багато ферментативних біопроцесів. Хлорофіл і гемоглобін, гемоціанін, вітамін B_{12} , активні центри ферментів – це приклади широко відомих комплексних сполук Магнію, Феруму, Купруму, Кобальту, Молібдену, Цинку, Мангану тощо. Найбільшу схильність до комплексоутворення виявляють sd -елементи періодичної системи Д.І.Менделєєва. Переважна більшість цих металів, їхніх йонів входять до складу живих організмів і рослин.

В живому організмі комплексні сполуки виконують різні функції накопичення і перенесення енергії та речовин, участі в окиснювально-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 осадів, 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, їхню 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, систематизувавши 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 , H_2O , SO_2 , SO_3 , H_2SO_4 і т.і.
- побічну валентність: насичення побічної валентності лежить в основі утворення сполук вищого порядку, наприклад: NH_4Br , $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[Al(H_2O)_6]Cl_3$. Такі сполуки називаються комплексними сполуками.

II. Кожен елемент (особливо sd -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 ґратки яких входять складні частинки, що складаються з центрального атома (йона) і лігандів (молекули або йони; від лат. ligare – зв'язувати), що оточують його.

Схема будови комплексних сполук з комплексним йоном

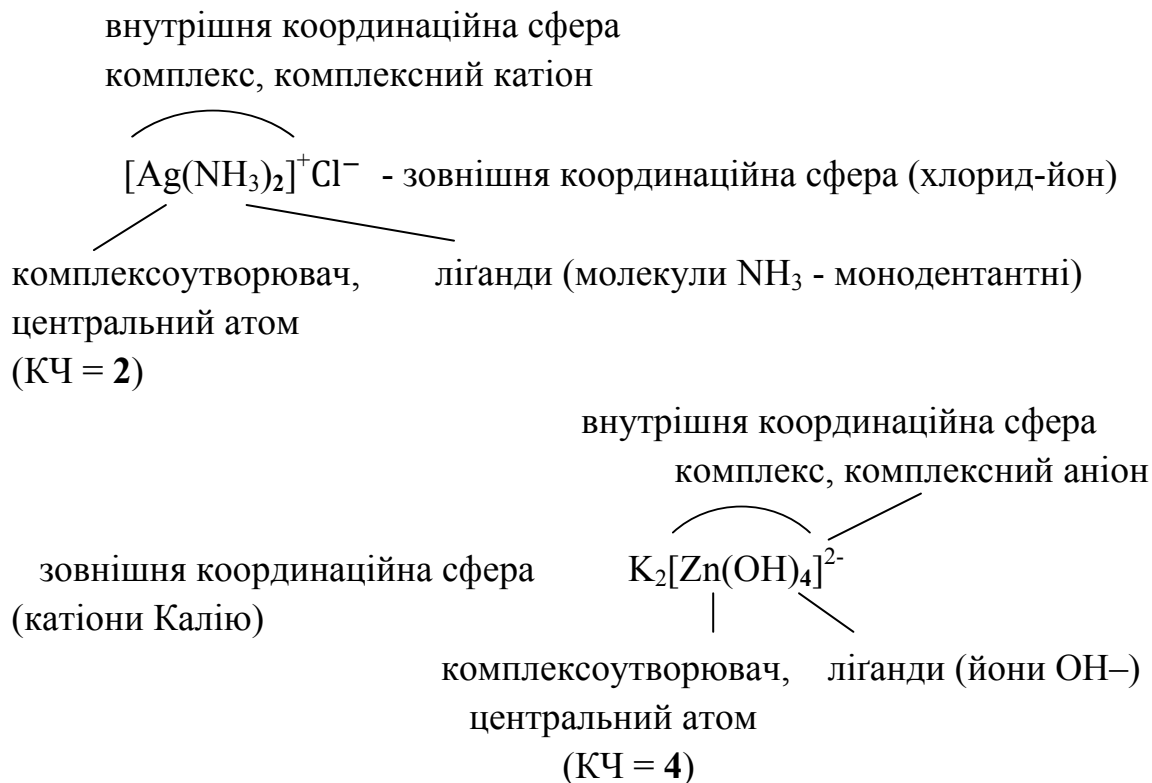
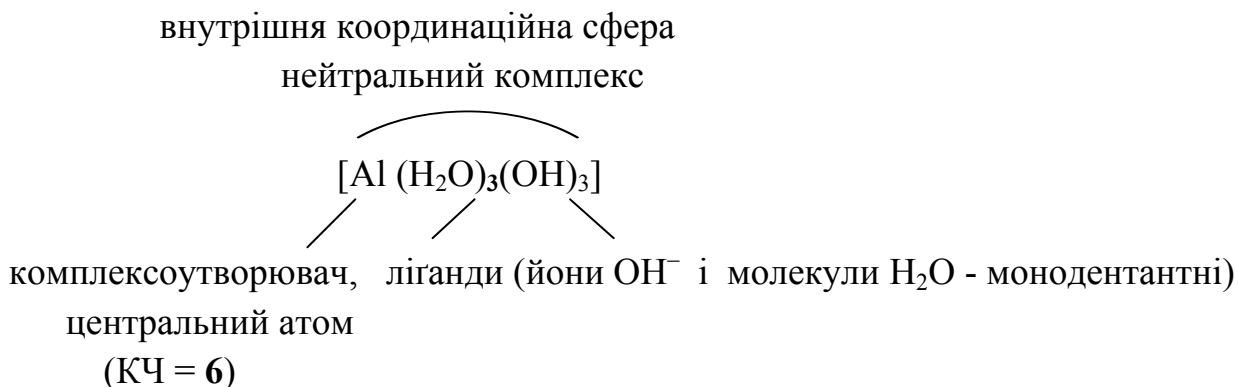


Схема будови нейтрального комплексу (комплексу без зовнішньої сфери)



Комплексоутворювачем можуть бути атоми практично всіх елементів періодичної системи Д.І. Менделєєва або їхні йони. Найчастіше комплексоутворювачами є sd- і sdf-елементи (елементи побічних підгруп періодичної системи, наприклад Zn, Cu, Fe, Cr, Mn, Ce, Th, U, Pu тощо) і їхні катіони. Лужноземельні метали і неметали (наприклад, B, Si, P, As) – менш активні комплексоутворювачі.

Комплексоутворювач характеризується координаційним числом (КЧ) – числом, яке показує, скільки простих (монодентантних) лігандів 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 лігандів і, як правило, в два рази більше абсолютного значення його ступеня окиснення. Найхарактерніші КЧ рівні 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+} Sc^{3+}	Al^{3+} Co^{3+} Cr^{3+} Fe^{2+} Fe^{3+} Mn^{2+} Ni^{3+} Pd^{4+} Pt^{4+} Sn^{4+}

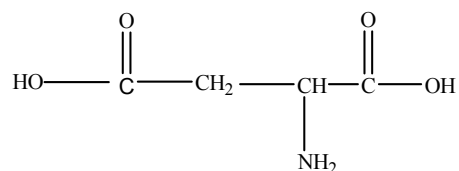
Класифікація лігандів:

Ліганди можуть займати в координаційній сфері одне або декілька місць, тобто з'єднуватися з центральним атомом за допомогою одного або декількох зв'язків.

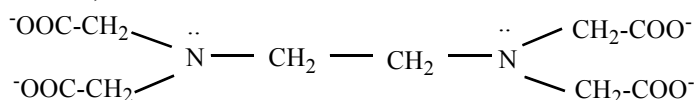
Розрізняють моно-, бі-, три- і полідентантні ліганди (dentatus – той що має зуби). Прикладами монодентантних (простих, одновалентних) лігандів є молекули: NH_3 , H_2O , CO , NO , однозарядні йони: OH^- , NO_3^- , NO_2^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- і ін. Монодентантні ліганди з'єднуються з комплексоутворювачем за допомогою одного зв'язку.

Бідентантні ліганди, наприклад аніони двоосновних кислот: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, молекула етилендіаміну $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ (скорочено en) і більшість амінокислот утворюють з комплексоутворювачем два зв'язки.

До тридентантних можна віднести аспарагінову (2-амінобутандіову, α -амінобурштинову) кислоту:



До полідентантних відносяться поліамінополікарбонові кислоти, наприклад едетат-йон, аніон ЕДТА (етилендіамінтетраацетатної, або етилендіамінтетраоцтової) кислоти:



Бі- і полідентантні ліганди утворюють з атомом (йоном) – комплексоутворювачем циклічні комплекси, які також називаються хелатними, або хелатами (від грец. chela – клішня), оскільки структура цих сполук нагадує клішні рака, якими ліганди мов би захоплюють йони металів.

При цьому замкнутий перстень 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 внутрішньоконплексними.

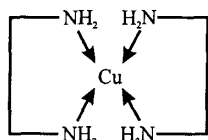


рис. а

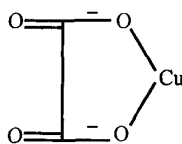


рис. б

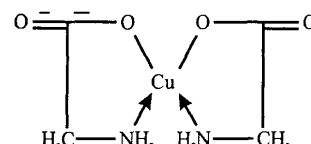


рис. в

Наведені схеми сполук дещо 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 притягання 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 комплексоутворювачем і лігандами. Пояснивши їхні властивості і структуру, А. Вернер ввів поняття про головну і побічну валентність.

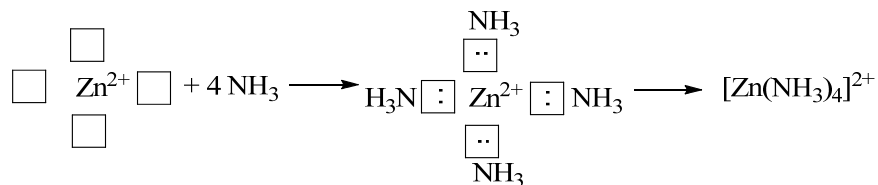
Утворення комплексних сполук пояснюється за допомогою методу валентних зв'язків (МВЗ), теорії кристалічного поля (ТКП) і методу молекулярних орбіталей (ММО).

20.3 Метод валентних зв'язків (МВЗ)

За методом валентних зв'язків утворення комплексних сполук відбувається за допомогою координаційних зв'язків (ковалентні зв'язки, утворені за донорно-акцепторним механізмом) між комплексоутворювачем і

лігандами. Атом, що входить до складу молекули ліганда, є донором електронів. 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 ($4s^0 4p^0 4d^0 4f^0$), які в свою чергу займають чотири молекули амоніаку в процесі комплексоутворення. Атом Нітрогену, що має вільну пару електронів, виступає донором. Йон Цинку і чотири молекули амоніаку утворюють комплексний катіон за допомогою чотирьох рівноцінних ковалентних зв'язків, утворених за донорно-акцепторним механізмом. Такі зв'язки називаються координаційними. У графічних формулах комплексів ці зв'язки позначають стрілками, направленими від донора до акцептора:



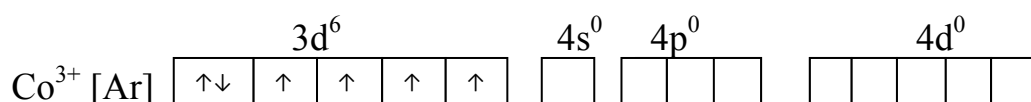
Отже йон Zn^{2+} характеризується координаційним числом, рівним 4.

У утворенні координаційного зв'язку можуть брати участь ns -, np -, $(n-1)d$ - або nd -атомні орбіталі центрального атома, які піддаються гібридизації.

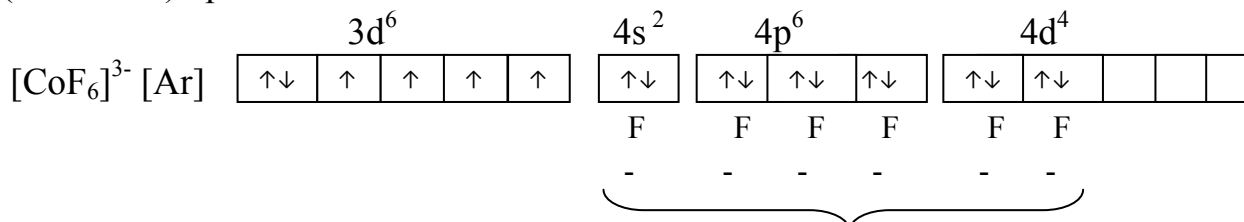
Гібридизація – це процес утворення з атомних орбіталей різної симетрії орбіталей однакової геометричної форми, рівноцінних за енергією. Так, за участю s - і p -орбіталей можливі три типи гібридизації sp -, sp^2 -, sp^3 -гібридизація; за участю d -орбіталей: sp^2d -, d^2sp^3 -, sp^3d^2 -гібридизація і ін.

Щоб встановити тип гібридизації атомних орбіталей і властивостей утворених сполук розглянемо механізм утворення комплексних йонів на прикладі $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{CoF}_6]^{3-}$.

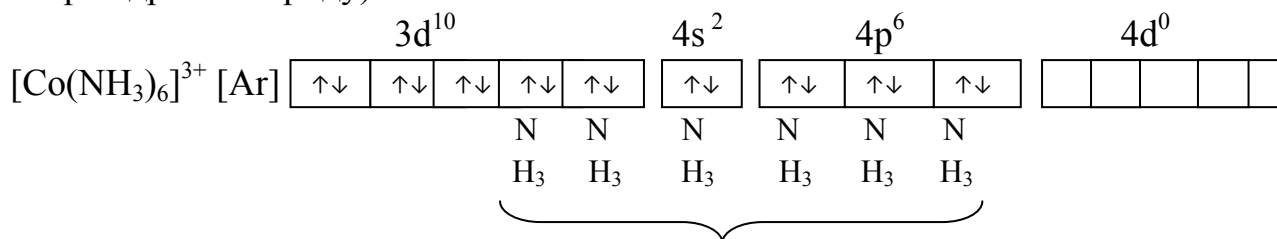
Передовсім слід визначити електронну структуру центрального йона:



Флуорид-іон F^- перебуває на початку спектрохімічного ряду лігандів – він слабкий. Отже ж, неспарені електрони центрального йона він порушити не може і вони так і лишаються неспареними, а F^- -ліганди займають вакантні (незайняті) орбіта лі:



NH_3 - сильний ліганд і перебуває ближче до кінця спектрохімічного ряду лігандів, а отже ж він змушує неспарені електрони центрального йона Co^{3+} спаровуватися (посунутися), що призводить до звільнення двох $3d$ -орбіталей для електронодонорних молекул амоніаку (нітрину, азини, аміну, тригідрогеннітриду):



У сильному октаедричному полі лігандів неспарених електронів завжди менше, ніж у слабкому. Саме через це комплекси із лігандами, які створюють слабе поле, називаються високоспіновими, а комплекси із лігандами сильного октаедричного поля – низькоспіновими. Тому розглянуті октаедричні комплекси $[\text{CoF}_6]^{3-}$ та $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ різко відрізняються:

1. Гібридизацією – sp^3d^2 та d^2sp^3 відповідно.
2. Перший комплекс володіє неспареними електронами; він високоспіновий (зовнішньорбітальний) і, є неспареним, а отже, втягується у магнітне поле; другий – діамагнітний (виштовхується магнітним полем), позаяк у ньому всі електрони спаровані; низькоспіновий (внутрішньорбітальний).
3. Перший комплекс реакційноздатніший, позаяк F^- -іони слабкіше зв'язані із центральним йоном Co^{3+} , ніж молекули NH_3 .

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: $K_2[Zn(CN)_4]$ і $K_3[Fe(CN)_6]$.

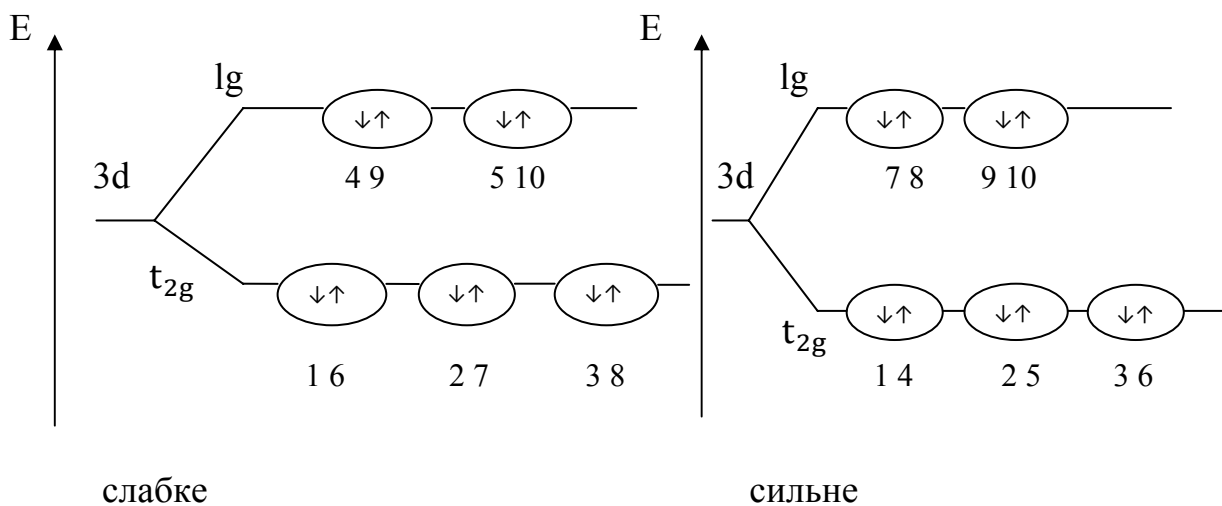
Комплексний йон $[Zn(CN)_4]^{2-}$ має будову (sp^3 -гібридизація атомних орбіталей) тетраедра, а інший йон $[Fe(CN)_6]^{3-}$ має октаедричну будову (d^2sp^3 -гібридизація).

Внаслідок координації лігандів навколо комплексоутворювача, утворюється електростатичне поле, під дією якого відбувається розщеплювання (розлучування) орбіталі 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 більша величина енергії розщеплювання. За здатністю викликати розщеплювання енергетичних рівнів ліганди розміщують у такій послідовності:

$I^- < Br^- < SCN^- < Cl^- < NO_3^- < F^- < OH^- < ONO^- < C_2O_4^{2-} < C_2H_5OH < H_2O < NCS^- < NH_3 < H_2NCH_2CH_2NH_2 (en) < NC^- < NO_2^- < CN^- < CO$

Сила лігандів зростає

Цю спектрохімічну вервечку встановив видатний японський хімік-неорганік Рютаро Цухіда (Цушіда).



Енергетична діаграма розподілу d-електронів центрального атома $4s3d$ -елемента в слабкому та сильному октаедричних полях лігандів: цифри відповідають черговості заселення 3d-орбіталей електронами.

Також, у 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 з'яви забарвлення деяких комплексів. Наприклад, розглянемо, чому комплексна сполука $K_2[Zn(CN)_4]$ – безбарвна, а червона кров'яна сіль $K_3[Fe(CN)_6]$ забарвлена.

Відомо, що речовина вбирає тільки ті кванти світла, енергія яких рівна енергії відповідних електронних переходів. Спектр вбирання і пов'язане з ним забарвлення комплексів обумовлені переходом електронів з d-орбіталі, що має нижчу енергію, на d-орбіталь з вищою енергією. При вбиранні кванта світлової енергії йоном $[Fe(CN)_6]^{3-}$ можливий перехід електронів з d_e - на d_γ - орбіталь, і тому він має характерне помаранчево-червоне забарвлення.

У комплексі $[Zn(CN)_4]^{2-}$ перехід електронів з d_γ - на d_e -орбіталь неможливий, оскільки електронна конфігурація йона Zn^{2+} стійка (d-орбіталь з конфігурацією $3d^{10}$ - завершена). Тому дана речовина не вбирає енергію світлового випромінювання в діапазоні видних хвиль і, отже, не забарвлена.

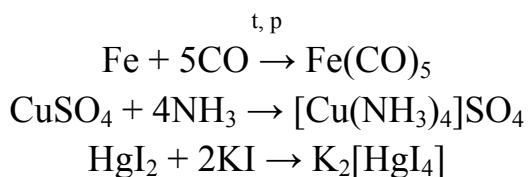
20.5 Метод молекулярних орбіталей (ММО)

Базується на уявленні про утворення 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.

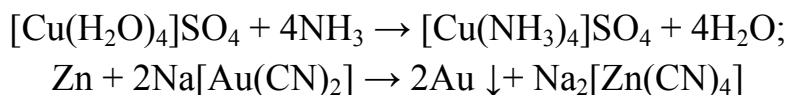
20.6 Способи отримання комплексних сполук

Комплексні сполуки утворюються за допомогою звичайних хімічних реакцій.

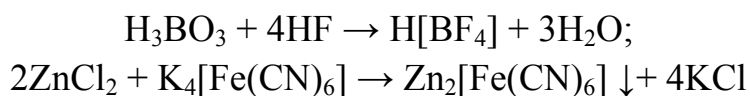
1. Реакція приєднання:



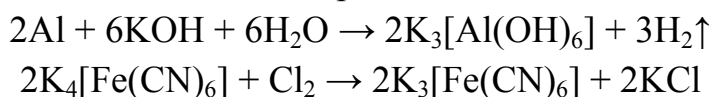
2. Реакція замінення:

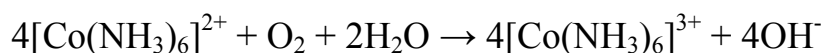


3. Реакція виміни:



4. Окиснювально-відновні реакції:





20.7 Класифікація комплексних сполук

Під сучасну пору існує декілька класифікацій комплексних сполук.

1. Класифікація за природою лігандів:

Основою такої класифікації є природа лігандів, зв'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 амінополікарбонових кислот і т.д.;

Амоніакати (поліамінокомплекси) – лігандами є молекули амоніаку NH_3 , наприклад $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$;

Аквокомплекси, у яких лігандами виступають молекули води: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$;

Гідроксилокомплекси: ліганди – гідроксид-йони: $\text{K}_3[\text{Co}(\text{OH})_6]$; Карбоніли металів: ліганди – молекули CO : $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_{10}]$ тощо.

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 змішаними.

Таблиця 20.2

Найпоширеніші ліганди:

Типи лігандів	Хімічна формула	Назва лігандів
Негативні йони	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^-$	ацетато-
	F^- , Cl^- , Br^- , I^-	флуоро-, хлоро- бром-, йодо-
	OH^-	гідроксо-(гідроксило-)
	CN^-	ціано-
	SCN^-	родано-, тіоціанато-
	NO_2^-	нітро-
	NO_3^-	нітрато-
	SO_4^{2-}	сульфато-
	SO_3^{2-}	сульфіто-
	S^{2-}	тіо-, сульфідо-
	S_2^{2-}	дисульфідо-
	O_2^{2-}	пероксо-

Позитивні йони	NH_4^+	амоній-
	OH_3^+	гідроксоній-
Нейтральні молекули	NH_3	аміно-
	CO	карбоніло-
	H_2O	акво-
	NO	нітрозило-
	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	триметиламіно-
Хелатотворні	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	оксалато-
	$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-C}(\text{O})\text{O}^-$	гліцинато-
	$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	етилендіаміно- (скорочено en)

2. За характером електричного заряду розрізняють комплекси:

- катіонні: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$;
- аніонні: $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$;
- нейтральні: полікарбоніли метали та полінітрозилометали $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Ru}(\text{NO})_5]$.

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, вказуючи їхнє число грецькими приставками-числівниками, називають центральний атом, указуючи в дужках римськими цифрами його ступінь окиснення.

Наприклад:

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ хлорид діаміноаргентуму (I); хлорид динітроаргентуму(I);

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ гідроксид тетрамінокупруму (II); тетранітрокупруму(II);

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]\text{Cl}_2$ хлорид гідроксопентааквоалюмінію (III);

$[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]\text{NO}_3$ нітрат гідроксотриаквоплатини (II);

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$ хлорид карбонатотетрамінокобальту (III);

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ хлорид гексааквоалюмінію (III).

Грецькі приставки-числівники:

1 — моно-;

2 — ді- (ди-);

- 3 — три-;
- 4 — тетра-;
- 5 — пента-;
- 6 — гекса-;
- 7 — гепта-;
- 8 — окта-;
- 9 — нона-, енна-.

2. У сполуках з комплексним аніоном спочатку називають комплекс: перераховують ліганди, указуючи їхнє число грецькими приставками-числівниками, називають латинську назву центрального атома, додаючи до нього закінчення **-ат**; потім називають зовнішню сферу сполуки в родовому відмінку.

Наприклад:

- $K_4[Fe(CN)_6]$ гексаціаноферат (II) калію;
- $K_3[Fe(CN)_6]$ гексаціаноферат (III) калію;
- $K[Ag(CN)_2]$ диціаноаргентат (I) калію;
- $NH_4[BF_4]$ тетрафлуороборат амонію;
- $Na_3[Cr(OH)_6]$ гексагідроксиохромат (III) натрію;
- $K_2[HgI_4]$ тетраїодомеркурат (II) калію.

3. Нейтральні комплекси (комплексні сполуки, що не мають зовнішньої координаційної сфери): називають, перераховуючи справа наліво ліганди, указуючи їхнє число грецькими приставками-числівниками; потім називають атом (йон)-комплексоутворювач в називному відмінку.

Ступінь окиснення центрального атома не вказується, оскільки вона безпомилково визначається виходячи з електронейтральності комплексу, заряду і числа лігандів:

Наприклад:

- $[Ni(CO)_4]$ тетракарбонілонікель;
- $[Cr(C_6H_6)_2]$ дибензолхром;
- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ дихлородіаміноплатина.

20.9 Ізомерія комплексних сполук

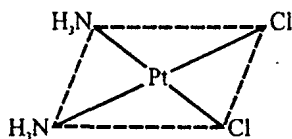
Ізомерія – це явище, коли речовини мають однаковий якісний і кількісний склад, але володіють різною будовою, а, це означає, і різними властивостями.

Розрізняють геометричну, гідратну, іонізаційну, координаційну і ін. види ізомерії комплексних сполук.

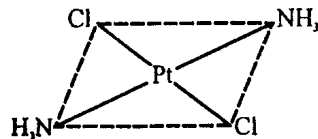
Геометрична (просторова) ізомерія характерна для комплексних сполук з різними (неоднорідними) лігандами. У геометричних ізомерах спостерігається різне розміщення неоднорідних лігандів в комплексі, що має

квадратно-плосчинну або октаедричну будову.

Наприклад, для комплексу складу $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, що має плоскочватратну будову, існує два геометричні ізомери (*цис*- і *транс*-ізомери), що і пояснює відмінність їхніх властивостей (різні забарвлення, дипольний момент, реакційна здатність):



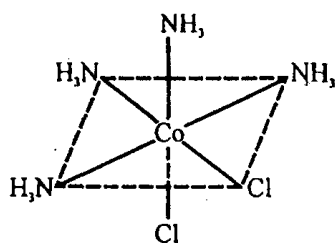
цис-ізомер



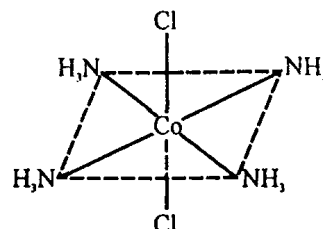
транс-ізомер

цис- (*cis*) позначає за одною стороною, поряд; а *транс*- (*trans*) – по різні сторони (боки).

Для комплексу $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ 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 за характером, 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 забарвлення. Так,

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ фіалковий;

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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 дисоціюють у водному розчині на різні йони. Ці ізомери також відрізняються забарвленням:

$[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ червоно-фіалковий;

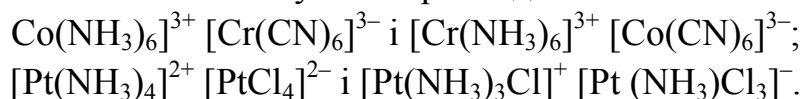
$[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4 \rightarrow [\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$;

$[\text{CoSO}_4(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$ червоний;

$[\text{CoSO}_4(\text{NH}_3)_5]\text{Br} \rightarrow [\text{CoSO}_4(\text{NH}_3)_5]^+ + \text{Br}^-$.

Координаційна ізомерія виражається в різній координації двох типів лігандів стосовно двох різних комплексоутворювачів. Суть цього виду

ізомерії можна показати на наступних прикладах:



Тобто даний вид ізомерії можливий для сполук, що складаються з двох або більшого числа комплексів, причому комплексоутворювачі вимінюються своїми лігандами.

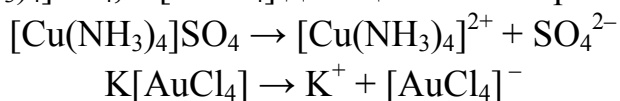
20.10 Властивості комплексних сполук

Комплексні сполуки беруть участь в різних хімічних реакціях – замінення, обміну, ізомеризації, в окиснювально-відновних процесах.

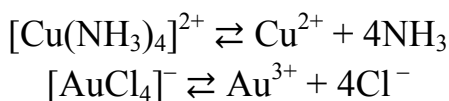
Стійкість комплексних сполук в розчинах

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 зворотно (вторинна дисоціація):



Вторинна дисоціація відбувається східчасто. Число східців (сходинок) залежить від числа лігандів в комплексі. Кожен східець дисоціації комплексного йона характеризується константою рівноваги, яку називають східчастою константою дисоціації комплексного йона, або східчастою константою нестійкості, наприклад:

$$\text{I східець } [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+} + \text{NH}_3; K_{\text{нест } 1} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+} \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}};$$

$$\text{II східець } [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+} + \text{NH}_3; K_{\text{нест } 2} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+} \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}};$$

$$\text{III східець } [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+} + \text{NH}_3; K_{\text{нест } 3} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+} \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}};$$

$$\text{IV східець } [\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{NH}_3; K_{\text{нест } 4} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]}{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}]}$$

Добуток східчастих констант нестійкості дає вираз загальної константи нестійкості комплексного йона, яка відповідає загальному рівнянню дисоціації комплексу:

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$$

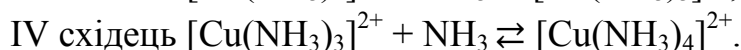
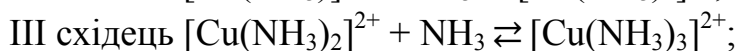
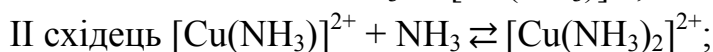
$$K_{\text{нест}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]} = 2,1 \cdot 10^{-13}.$$

Значення констант нестійкості, або констант дисоціації комплексних йонів використовують для характеристики стійкості комплексів у 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 $K_{\text{ст}}$:

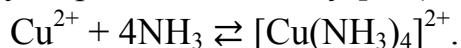
$$K_{\text{ст}} = \beta = \frac{1}{K_{\text{нест}}} \quad (20.1)$$

Константа стійкості характеризує рівноважний процес утворення комплексу, який також відбувається східчасто. Наприклад, утворення комплексу $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ можна показати наступними рівняннями:



Кожному східцеві відповідає певне значення $K_{\text{ст}}$ (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:

$$K_{\text{ст}} = \frac{1}{K_{\text{нест}}} = \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \beta_3 \cdot \beta_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4} = \frac{1}{2,1 \cdot 10^{-13}} = 4,8 \cdot 10^{12},$$

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 стійкіший (тривкіший) комплексний йон в розчині.

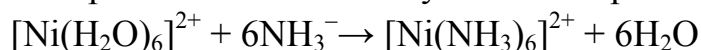
Константи нестійкості деяких комплексних йонів у водних розчинах при 25⁰С

Схема дисоціації комплексного йона	Константа нестійкості, $K_{\text{нест}}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$	$9,3 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NO}_2^-$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$1,1 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	$1,1 \cdot 10^{-21}$
$[\text{HgCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$8,5 \cdot 10^{-16}$
$[\text{HgBr}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{Br}^-$	$1,0 \cdot 10^{-21}$
$[\text{HgI}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^-$	$1,5 \cdot 10^{-30}$
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$4,0 \cdot 10^{-42}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$7,6 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$7,8 \cdot 10^{-18}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$2,1 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$5,0 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$1,9 \cdot 10^{-9}$

З даних таблиці видно, що найстійкішим в розчині є йон $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, а найменш стійким йон $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$.

Значення $K_{\text{нест}}$ (або $K_{\text{ст}}$) є основою для реакції замінення лігандів в комплексній сполуці. Ліганд, що утворює стійкіші комплекси, здатний замінювати інші ліганди, значення $K_{\text{нест}}$ комплексів яких більше (або відповідно, $K_{\text{ст}}$ менший).

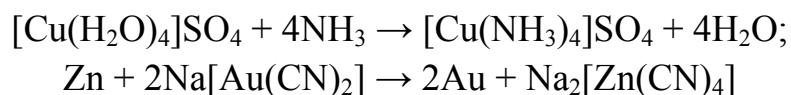
Так, наприклад, відбувається руйнування амоніаком аквокомплексу нікелю з утворенням тривкішого амоніакату нікелю за рівнянням:



Також за введення до розчину комплексної сполуки $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ нітратної кислоти йони Гідрогену кислоти, з'єднуючись з молекулами амоніаку, утворюють міцніший йон амонію, 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 амонію показують спрощено NH_4^+).

Як наголошувалося вище, комплексні сполуки беруть участь в різних хімічних реакціях – замінення, обміну, ізомеризації, в окиснювально-відновних процесах. Наведемо декілька прикладів:

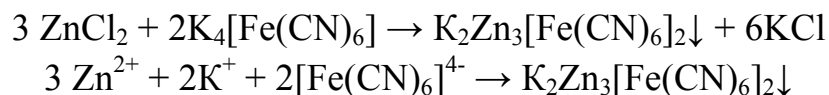
1. Реакції витіснення лігандів в комплексі, йонів зовнішньої координаційної сфери:



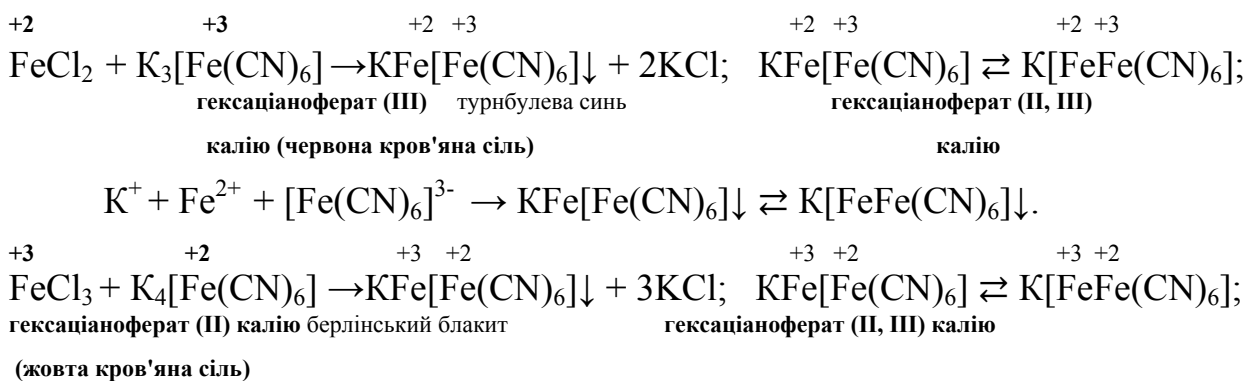
2. Реакції виміни

Реакції виміни за участю комплексних сполук часто знаходять застосування в аналітичній хімії для якісного виявлення деяких йонів.

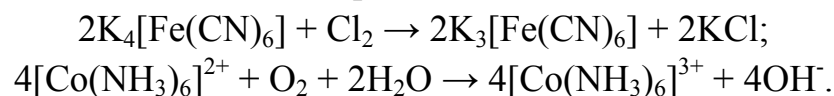
Наприклад, якісною (тобто що дозволяє виявити, визначити) є реакція на катіон Zn^{2+} з гексаціанофератом (II) калію (жовтою кров'яною сіллю). У висліді реакції утворюється білий осад гексаціаноферату (II) калію-цинку, що можна показати рівнянням:



Реакціями утворення турнбулевої синьки і берлінського блакиту відкривають катіони Fe^{2+} і Fe^{3+} відповідно. Доведено, що берлінський блакит і турнбулева синька ідентичні за складом, у висліді реакції вони виявляються як темно-сині осад:



3. Окиснювально-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 Ауруму з давніх часів застосовували для лікування прокази. Зараз комплекси цього елемента застосовують для лікування ревматоїдних артритів, наприклад хризолан $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ і деякі комплекси Ауруму з органічними лігандами (кризанол, санакризин). Ці сполуки інгібують гідролітичні ферменти, які ушкоджують суглоби. Деякі біологічно активні препарати Ауруму застосовують для лікування

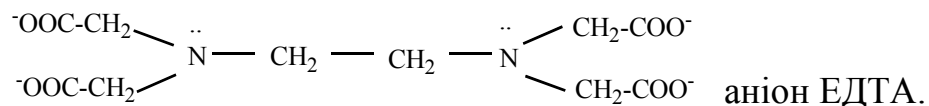
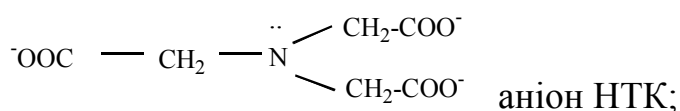
туберкульозу (сухот).

Комплексні сполуки Цинку широко використовуються в дерматології як протимікробні засоби, а карбоніли Феруму, зокрема ферроцерон (натрієва сіль карбоксибензоїл-ферроцену) належить до нових медичних препаратів для лікування залізодефіцитної анемії.

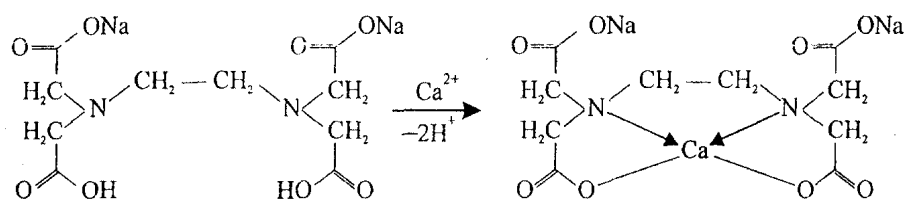
Серед комплексних сполук платини має значення електронейтральний комплекс *цис-дихлородіаміноплатина* $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. 1969 р. була виявлена протипухлинна активність цієї сполуки і доведено, що в ураженій злоякісною пухлиною клітині *цис-дихлордіаміноплатина* зв'язується з молекулами ДНК, інгібуючи їхній синтез. Цікаво, що *транс-ізомер* цієї сполуки не виявляє ніякої біологічної активності.

Набрало глобальних масштабів забруднення довкілля шкідливими відходами промисловості і автотранспорту. Наприклад, надходження до біосфери таких токсичних елементів як Плюмбум, Кадмій і Меркурій зросло в 200 разів. Це призвело 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 вибірковою здатністю зв'язувати йони металів. Ефективність дії цих сполук залежить від стійкості комплексів, утворених токсичним металом і біолігандами та металом з комплексомом.

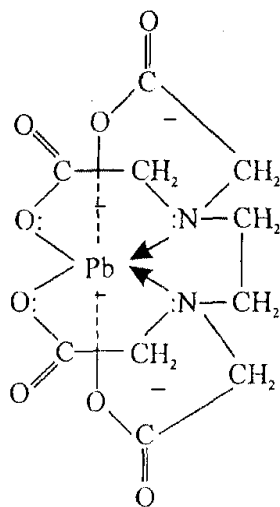
Комплексоны – це полідентантні ліганди, до яких належать поліамінополікарбонові кислоти. Важливими комплексонами є нітрилацетатна (НТК) і етилендіамінтетраацетатна (ЕДТА) кислоти:



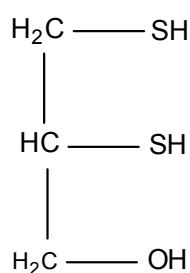
Солі ЕДТА, особливо натрієва сіль цієї кислоти $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$, або едетат натрію, Трилон Б, комплексон III, хелатон III, знаходить широке застосування в аналітичній хімії для кількісного визначення солей багатовалентних металів методом комплексонометрії (трилонометрії). У медичній практиці едетат натрію застосовується за отруєння сполуками кальцію (CaC_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 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 едетату натрію (Трилону Б) застосовують і за отруєння солями важких металів для зв'язування і виведення їх з організму. Механізм дії таких препаратів ґрунтується на здатності едетату натрію утворювати хелатні комплекси з металами. Наприклад, з йонами Плюмбуму Pb^{2+} комплекс, що утворюється, має таку будову:

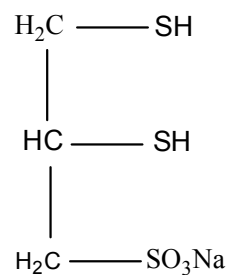


Високою здатністю до утворення хелатів з важкими металами характеризується складний фосфорорганічний препарат фітин, а також сполуки з групи дитіолів – БАЛ, унітіол і ін.



БАЛ

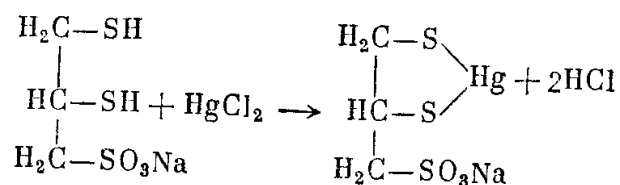
2,3-димеркаптопропанол-1



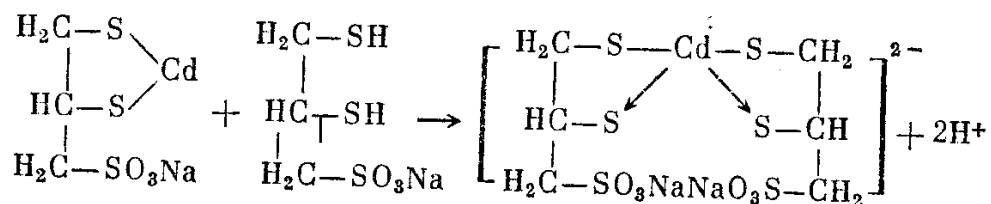
Унітіол (Unithiolum)

2,3-димеркаптопропансульфонат
натрію

Антидотні властивості унітіолу 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 унітіолу 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 за взаємодії еквівалентних кількостей унітіолу і йонів металу. Проте Меркурій, Кадмій і інші елементи можуть давати і укрупнені комплекси, якщо сполука «унітіол-метал» вступає в реакцію з додатковою молекулою антидоту.



Перевагою унітіолу серед інших комплексоутворювачів є низька токсичність, гарна переносність, тривкість 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 за отруєння 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 виміни 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 хелатотерапією.

Додатки

Додаток А1

Основні одиниці

Найменування величин	Одиниця виміру в системі СІ	Вживані позасистемні одиниці
Довжина Деякі часткові одиниці метра	Метр (<i>м</i>) Сантиметр (<i>см</i>) 10^{-2} Міліметр (<i>мм</i>) 10^{-3} Нанометр (<i>нм</i>) 10^{-9}	Мікрон (<i>мк</i>)= 10^{-6} м Ангстрем(<i>А</i>)= 10^{-10} м= 0,1 нм
Маса Деякі часткові одиниці кілограма	Кілограм (<i>кг</i>) Грам(<i>г</i>) 10^{-3} Міліграм (<i>мг</i>) 10^{-6} Мікрограм (<i>мкг</i>) 10^{-7}	Моль, грама (<i>г</i>) $г = 10^{-9}$ кг = 1 мкг
Час	Секунда (<i>с</i>)	

Додаток А2

Похідні одиниці

Найменування величин	Одиниці виміру в системі СІ	Вживані позасистемні одиниці
Площа Часткові одиниці	Квадратний метр (<i>м²</i>) Квадратний дециметр, Квадратний сантиметр, та інші.	1 барн = 10^{-28} м ²
Об'єм Часткові одиниці	Кубічний метр (<i>м³</i>) Кубічний дециметр, Кубічний сантиметр	1 літр=1,000028 дм ³
Щільність (густина)	Кілограм на кубічний метр (<i>кг/м³</i>)	Тонна на кубічний метр
Кількість руху(імпульс)	Кілограмметр за секунду (<i>кг·м/с</i>)	1 дина = 10^{-5} н
Момент кількості руху	Кілограмметр у квадраті за секунду (<i>кг·м²/с</i>)	
Сила	Ньютон (<i>н</i>)	
Тиск	Ньютон на квадратний метр (<i>н·м²</i>)	1 атмосфера (фізич.)= =101 325 н/м ² , дина /см ²
Кількість теплоти хімічної реакції	джоуль (<i>дж</i>)	1 між. калорія =4,1868 дж

(фазового перетворення) Внутрішня енергія Ентальпія	джоуль (дж) джоуль (дж)	Між. Калорія або кілокалорія
Енергія Гібса (ізобарний потенціал) Робота	джоуль (дж) джоуль (дж)	
Теплота горіння палива: ➤ Об'ємна ➤ Мольна ➤	джоуль на кубічний метр джоуль на моль	1 ерг = 10^{-7} дж 1 електрон-вольт = $=1,602 \cdot 10^{-19}$ дж
Теплоємність системи	джоуль на градус	калорія на градус
Електричний потенціал	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: $C_{B,l}$, [B]
Енергія Гіббса (ізобарний потенціал)	$G \equiv H-TS$
Йонна сила	I
Стехіометричний коефіцієнт	ν
Окиснювальне число (ступінь окиснення) ¹	наприклад: $Pb_2^{II} Pb^{IV} O_4$
Нейтрон	n
Електрон	e , 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	
Молярна	C_B	x моль	$\text{м}^3, \text{л}$	до $1 \text{ м}^3, 1 \text{ л}$	$\text{моль/м}^3, \text{моль/л}$
Молярна концентрація еквівалентів	$C_{\text{ек}}(\text{В})$	x моль екв	$\text{м}^3, \text{л}$	до $1 \text{ м}^3, 1 \text{ л}$	$\text{моль екв/м}^3, \text{моль екв/л}$
Моляльність	$C_{\text{м}}(\text{В})$	x моль	-	1 кг	моль/кг
Масова	ρ_B	x кг	$\text{м}^3, \text{л}$	до $1 \text{ м}^3, 1 \text{ л}$	$\text{кг/м}^3, \text{кг/л}$
Титр (мірничка)	T_B	x г	мл, см^2	до 1 мл	г/мл, г/см^3
Молярна частка*	x_B	x моль	$(x+y)$ моль	y моль	$x/(x+y)$
Масова частка*	ω_B	x кг	$(x+y)$ кг	y кг	$x/(x+y)$
Об'ємна частка*	φ_B	$x \text{ м}^3$	$(x+y) \text{ м}^3$	$y \text{ м}^3$	$x/(x+y)$

*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 за кислотним і основним типами для деяких гідроксидів амфотерного характеру

Формула гідроксиду	Константа дисоціації по основному типу	Константа дисоціації по кислотному типу
$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-16}$
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$8 \cdot 10^{-25}$	$4 \cdot 10^{-13}$
$\text{In}(\text{OH})_3$	$1,3 \cdot 10^{-34}$	$1 \cdot 10^{-16}$
$\text{Ga}(\text{OH})_3$	$1,6 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-11}$
$\text{As}(\text{OH})_3$	$1,10^{-14}$	$5,7 \cdot 10^{-9}$

*Необхідно звернути увагу на переважання дисоціації за кислотним типом у гідроксидів алюмінію, індію, арсену і за основним – у гідроксиду плюмбуму. «Істинно амфотерним» є гідроксид галію (за А.П.Крешковим)

**Водневі показники у водних розчинах деяких електролітів
(за Д. Батлером)**

Формула електроліту	Концентрація в моль/л	Значення <i>pH</i>
Ca(OH) ₂	насич.	12, 39
Ba(OH) ₂	10 ⁻³	11,3
CH ₃ C(O)OH	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 електролітів (за 298 К)

Речовина	K _д	Речовина	K _д
HC(O)OH	K=1,77·10 ⁻⁴	H ₃ BO ₃	K ₁ =5,8·10 ⁻¹⁰
CH ₃ C(O)OH	K=1,77·10 ⁻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
	K ₂ =1·10 ⁻¹⁴	Fe(OH) ₃	K ₂ =1,82·10 ⁻¹¹
H ₂ SiO ₃	K ₁ =1,3·10 ⁻¹⁰		K ₃ =1,35·10 ⁻¹²
	K ₂ =2·10 ⁻¹²	Cu(OH) ₂	K ₂ =3,4·10 ⁻⁷
H ₃ PO ₄	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
	K ₃ =1,3·10 ⁻¹²	Ag(OH)	K=1,1·10 ⁻⁴
HAIO ₂	K=6·10 ⁻¹³	Pb(OH) ₂	K ₁ =9,6·10 ⁻⁴
			K ₂ =3·10 ⁻⁸

· K_д визначена за 180 °C

· K_д визначена за 130°C

Добуток розчинності важкорозчинних у воді сполук (при 25 °С)

Речовина	ДР	Речовина	ДР
AgCl	$1,56 \cdot 10^{-10}$	NiS*	$1,1 \cdot 10^{-27}$
AgBr	$4,4 \cdot 10^{-13}$	PbCl ₂	$2,12 \cdot 10^{-5}$
AgI	$9,7 \cdot 10^{-17}$	PbI ₂	$9,8 \cdot 10^{-9}$
Ag ₂ SO ₄	$7,7 \cdot 10^{-5}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Ag ₂ S	$1,6 \cdot 10^{-49}$	PbS	$3,6 \cdot 10^{-29}$
BaCO ₃	$8,1 \cdot 10^{-9}$	ZnS	$7,4 \cdot 10^{-27}$
BaSO ₄	$1,08 \cdot 10^{-10}$	AgOH	$1,93 \cdot 10^{-8}$
MgCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Al(OH) ₃	$5,1 \cdot 10^{-33}$
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	Cr(OH) ₃	$6,7 \cdot 10^{-31}$
CaSO ₄	$6,1 \cdot 10^{-5}$	Cu(OH) ₂ *	$5,0 \cdot 10^{-19}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-25}$	Fe(OH) ₂	$1,65 \cdot 10^{-15}$
CdS	$1,2 \cdot 10^{-28}$	Fe(OH) ₃	$3,8 \cdot 10^{-38}$
CuS	$4,0 \cdot 10^{-38}$	Mg(OH) ₂	$5,5 \cdot 10^{-12}$
FeS	$3,710^{-19}$	Ni(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-14}$
Fe ₂ S ₃ *	$1,010^{-88}$	Pb(OH) ₂	$1,0 \cdot 10^{-15}$
Mn(OH) ₂	$2,010^{-15}$	Zn(OH) ₂	$1,3 \cdot 10^{-17}$

*ДР визначено при 20 °С

Стандартні ентальпії утворення ΔH^0_{298} деяких речовин за 298К(25°С)

Речовина	ΔH^0_{298} , кДж/моль	Речовина	ΔH^0_{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	С (алмаз)	1,897
As ₂ O ₅ (к)	-918,0	CCl ₄ (р)	-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_2H_6 (г)	-89,7	Cl_2O_7 (р)	251,0
C_6H_6 (р)	82,9	Cr_2O_3 (к)	-1440,6
CO (г)	-110,5	$Cr(CO)_6$ (к)	-1075,62
CO_2 (г)	-393,5	Cs_2O (к)	-317,6
CS_2 (г)	115,3	$CsOH$ (к)	-406,5
CS_2 (р)	87,8	Cu_2O (к)	-167,36
$COCl_2$ (г)	-223,0	CuO (к)	-162,0
CH_3OH (р)	-238,7	$CuCl_2$ (к)	-205,9
C_2H_5OH (р)	-277,6	CuF_2 (к)	-530,9
C_2H_5OH (г)	-234,80	CuI_2 (к)	-21,34
$CH_3C(O)OH$ (р)	-484,9	Cu_2S (к)	-82,01
$C_6H_{12}O_6$ (глюкоза)	-1274,45	CuS (к)	-48,5
CaC_2 (к)	-62,7	$Cu(OH)_2$ (к)	-443,9
$CaCl_2$ (к)	-785,8	$CuCO_3$ (к)	-594,96
CaF_2 (к)	-1214,6	$Cu(NO_3)_2$ (к)	-307,11
Ca_3N_2 (к)	-431,8	$CuSO_4$ (к)	-771,1
CaO (к)	-635,5	$FeCl_2$ (к)	-341,0
$Ca(BH)_4$ (к)	-986,6	FeO (к)	-264,8
$CaCO_3$ (к)	-1207,0	$FeCl_3$ (к)	-405,0
$Ca_3(PO_4)_2$ (к)	-4125,0	Fe_2O_3 (к)	-822,2
$CaSO_4$ (к)	-1424,0	Fe_3O_4 (к)	-1117,1
$CaSiO_3$ (к)	-1579,0	$Fe(OH)_3$ (к)	-824,25
$FeCO_3$ (к)	-744,75	$HgCl_2$ (к)	-230,12
$FeSO_4$ (к)	-922,57	Hg_2Cl_2 (к)	-264,85
GeO (к)	-305,4	I_2 (г)	62,24
GeO_2 (к)	-539,74	KCl (к)	-435,9
HBr (г)	-36,3	KH (к)	-56,9
HCl (г)	-92,3	K_2O (к)	-361,5
HCl (р)	-167,5	$KClO_3$ (к)	-391,2
HF (г)	-270,7	KNO_2 (к)	-370,28
HI (г)	26,6	KNO_3 (к)	-492,71
HN_3 (р)	294,0	KOH (к)	-425,93
H_2O (г)	-241,8	K_2CO_3 (к)	-1146,1
H_2O (р)	-285,8	K_2SO_4 (к)	-1433,44
H_2O_2 (р)	-187,36	$KHSO_4$ (к)	-1158,1
H_2S (г)	-21,0	Li_2O (к)	-595,8
H_2S (р)	-39,33	$MgCl_2$ (к)	-641,1
H_2Se (г)	85,77	Mg_3N_2 (к)	-461,1
H_2Te (г)	154,39	MgO (к)	-601,8
HCN (г)	135,0	$MgCO_3$ (к)	-1096,21

HClO (р)	-116,4	Mg(OH) ₂ (к)	-924,66
HIO (р)	-158,9	MnO (к)	-385,1
HNO ₃ (р)	-173,0	MnO ₂ (к)	-521,5
HPO ₃ (р)	-982,4	MnCO ₃ (к)	-881,7
H ₃ PO ₄ (р)	-1271,94	MnSO ₄ (к)	-1063,74
H ₂ SO ₄ (р)	-811,3	N ₂ O (г)	82,0
NO (г)	90,3	PbO ₂ (к)	-276,6
N ₂ O ₃ (г)	83,3	PbS (к)	-94,28
NO ₂ (г)	33,5	PbSO ₄ (к)	-918,1
N ₂ O ₄ (г)	9,6	Rb ₂ O (к)	-330,12
N ₂ O ₅ (к)	-42,7	RbOH (к)	-413,80
NH ₃ (г)	-46,2	S(моноклінна)	0,38
NH ₄ Cl (к)	-315,39	SO ₂ (г)	-296,9
NH ₄ OH (р)	-366,69	SO ₃ (г)	-395,8
NH ₄ NO ₂ (к)	-256	SiCl ₄ (р)	-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 (р)	-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 за 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 (р)	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 (р)	238,8	328,0

AgI (κ)	-66,3	114,2	H ₂ O (г)	-228,6	188,7
Ag ₂ O (κ)	-10,82	121,7	H ₂ O (p)	-237,3	70,1
Ag ₂ CO ₃ (κ)	-437,1	167,4	H ₂ O ₂ (p)	-117,57	105,86
AgNO ₃ (κ)	-32,2	140,9	H ₂ S (г)	-33,8	205,7
Al (κ)	0	28,31	H ₂ S (p)	-27,36	122,2
AlCl ₃ (κ)	-636,8	167,0	H ₂ Se (г)	71,13	221,3
Al ₂ O ₃ (κ)	-1582,0	50,9	H ₂ Te (г)	138,48	234,3
Al(OH) ₃ (κ)	-1139,72	71,1	HCN (г)	125,5	113,1
Al ₂ (SO ₄) ₃ (κ)	-3091,9	239,2	HClO (p)	80,0	129,7
As (κ)	0	35,1	HIO (p)	-98,7	24,32
As ₂ O ₃ (κ)	-575,0	107,1	HNO ₃ (p)	-79,91	156,16
As ₂ O ₅ (κ)	-772,4	105,4	HPO ₃ (p)	-902,91	150,6
Au (κ)	0	47,65	H ₃ PO ₄ (p)	-1147,25	200,83
AuCl ₃ (κ)	-48,53	146,4	H ₂ SO ₄ (p)	-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 (г)	19,4	260,58
B ₂ H ₆ (г)	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 (г)	-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 (г)	3,14	245,35	KHSO ₄ (κ)	-1043,49	187,89
Br ₂ (p)	0	152,2	Li (κ)	0	28,03
C (алмаз)	2,866	2,38	Li ₂ O (κ)	-560,2	37,9
C (графіт)	0	5,7	Mg (κ)	0	32,55
CCl ₄ (p)	-64,6	214,4	MgCl ₂ (κ)	-591,6	89,9
CH ₄ (г)	-50,8	186,2	Mg ₃ N ₂ (κ)	-400,9	87,9
C ₂ H ₂ (г)	209,2	200,8	MgO (κ)	-569,6	26,9
C ₂ H ₄ (г)	68,1	219,4	MgCO ₃ (κ)	-1029,3	65,69
C ₂ H ₆ (г)	-32,9	229,5	Mg(OH) ₂ (κ)	-833,7	63,14
C ₆ H ₆ (p)	129,7	269,2	MnO (κ)	-363,3	61,5
CO (г)	-137,1	197,5	MnO ₂ (κ)	-466,7	53,1

CO ₂ (г)	-394,4	213,7	MnCO ₃ (к)	-811,4	109,5
CS ₂ (г)	65,1	237,8	MnSO ₄ (к)	-955,96	112,13
CS ₂ (р)	63,6	151,0	N ₂ (г)	0	191,5
COCl ₂ (г)	-210,5	289,2	N ₂ O (г)	104,1	219,9
CH ₃ OH (р)	-166,31	126,7	NO (г)	86,6	210,6
C ₂ H ₅ OH (р)	-174,8	160,7	N ₂ O ₃ (г)	140,5	307,0
C ₂ H ₅ OH (г)	-167,96	281,38	NO ₂ (г)	51,5	240,2
CH ₃ C(O)OH(р)	-392,46	159,8	N ₂ O ₄ (г)	98,4	303,8
C ₆ H ₁₂ O ₆	-910,56	212,13	N ₂ O ₅ (к)	114,1	178
Ca (к)	0	41,62	NH ₃ (г)	-16,7	192,6
CaC ₂ (к)	-67,8	70,3	NH ₄ Cl (к)	-343,64	94,56
CaCl ₂ (к)	-750,2	113,8	NH ₄ OH (р)	-263,8	179,9
CaF ₂ (к)	-1161,9	68,9	NH ₄ NO ₂ (к)	-	-
Ca ₃ N ₂ (к)	-368,6	105	NH ₄ NO ₃ (к)	-183,8	151
CaO (к)	-604,2	39,7	Na (к)	0	51,42
Ca(BH) ₄ (к)	-896,8	76,1	NaCl (к)	-384,0	72,36
CaCO ₃ (к)	-1127,7	88,7	Na ₂ O (к)	-376,6	71,1
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (к)	-3899,5	240,9	NaOH (к)	-377,0	64,18
CaSO ₄ (к)	-1320,3	106,7	Na ₂ CO ₃ (к)	-1047,7	136,0
CaSiO ₃ (к)	-1495,4	87,45	Na ₂ SO ₄ (к)	-1266,8	149,4
Cl ₂ (г)	0	222,9	Na ₂ SiO ₃ (к)	-1426,7	113,8
Cl ₂ O (г)	94,2	266,2	NiO (к)	-211,6	38,0
ClO ₂ (г)	122,3	257,0	O ₂ (г)	0	205,0
Cl ₂ O ₇ (р)	-	-	OF ₂ (г)	42,5	247,0
Cr (к)	0	23,76	Р (червоний)	-13,81	22,8
Cr ₂ O ₃ (к)	-1050,0	81,2	PCl ₃ (г)	-286,27	311,7
Cr(CO) ₆ (к)	-982,0	359,4	PCl ₅ (г)	-324,55	362,9
Cs (к)	0	84,35	P ₂ O ₃ (к)	-	173,5
Cs ₂ O (к)	-274,5	123,8	P ₂ O ₅ (к)	-1348,8	114,5
CSOH (к)	-355,2	77,8	Pb (к)	0	64,9
Cu (к)	0	33,3	PbO (к)	-189,1	66,1
Cu ₂ O (к)	-146,36	93,93	PbO ₂ (к)	-218,3	74,9
CuO (к)	-129,9	42,6	PbS (к)	-92,68	91,20
CuCl ₂ (к)	-166,1	113,0	PbSO ₄ (к)	-811,24	147,28
CuF ₂ (к)	-485,3	84,5	Rb (к)	0	76,2
CuI ₂ (к)	-23,85	159,0	Rb ₂ O (к)	-290,79	109,6
Cu ₂ S (к)	-86,19	119,24	RbOH (к)	-364,43	70,7
CuS (к)	-48,95	66,5	S (моноклінна)	0,188	32,6
Cu(OH) ₂ (к)	-356,9	79,5	S (ромбічна)	0	31,88
CuCO ₃ (к)	-517,98	87,9	SO ₂ (г)	-300,2	248,1

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (к)	-114,22	193	SO_3 (г)	-371,2	256,7
CuSO_4 (к)	-661,91	133,3	SiCl_4 (р)	-	239,7
Fe (к)	0	27,15	SiH_4 (г)	57,2	204,6
FeCl_2 (к)	-302,08	119,66	SiO_2 (кварц)	-856,7	41,8
FeO (к)	-244,3	60,8	SnO (к)	-256,9	56,5
FeCl_3 (к)	-336,39	130,1	SnO_2 (к)	-519,3	52,3
Fe_2O_3 (к)	-740,3	87,4	SrO (к)	-559,8	54,4
Fe_3O_4 (к)	-1014,2	146,2	SrCO_3 (к)	-1137,6	97,1
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ (к)	-694,54	96,23	Ti (к)	0	30,6
FeCO_3 (к)	-637,88	92,9	TiCl_4 (р)	-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 окиснювально-відновні потенціали E^0 стосовно нормального водневого електроду
($t = 25^\circ\text{C}$)

Вищий ступінь окиснення	пе	Нижчий ступінь окиснення	$E^0, \text{В}$
F_2	2e	2F^-	+2,77
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+$	2e	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2,07
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	2e	2SO_4^{2-}	+2,00
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	2e	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+$	3e	$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,69
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	5e	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$3\text{HCl} + \text{HNO}_3$ («Царська вода»)	3e	$3\text{Cl}^- + \text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,50
$\text{HClO} + \text{H}^+$	2e	$\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,49
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+$	2e	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,46
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+$	6e	$\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+$	6e	$\text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,44
Cl_2	2e	2Cl^-	+1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	6e	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+$	10e	$\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,24
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$	2e	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23

$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+$	6e	$\text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,09
Br_2	2e	2Br^-	+1,07
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+$	e	$\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,00
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$	3e	$\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$	2e	$\text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0,89
$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+$	8e	$\text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+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
$\text{S} + 2\text{H}^+$	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	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-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

Константи іонізації

Електроліт	К
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	$K_1 1,6 \cdot 10^{-8}$
	$K_2 6,3 \cdot 10^{-12}$
H_2S	$K_1 6 \cdot 10^{-8}$
	$K_2 1 \cdot 10^{-14}$
H_2CO_3	$K_1 4,5 \cdot 10^{-7}$
	$K_2 4,7 \cdot 10^{-11}$
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
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	$7,9 \cdot 10^{-10}$

Відмінювання кількісних числівників

Кількісні числівники:				
Н.	п'ятдесят	шістдесят	сімдесят	вісімдесят
Р.	п'ятдесяти п'ятдесятьох	шістдесят шістдесятьох	сімдесяти сімдесятьох	вісімдесяти вісімдесятьох
Д.	п'ятдесяти п'ятдесятьом	шістдесяти шістдесятьом	сімдесяти сімдесятьом	вісімдесяти вісімдесятьом
Зн.	п'ятдесят п'ятдесятьох	шістдесят шістдесятьох	сімдесят сімдесятьом	вісімдесят вісімдесятьох
Ор.	п'ятдесятьма п'ятдеситьома	шістдесятьма шістдесятьома	сімдесятьма сімдесятьом	вісімдесятьма вісімдесятьома
М.	п'ятдесяти п'ятдесятьох	шістдесяти шістдесятьох	сімдесяти сімдесятьох	вісімдесяти вісімдесятьох
Порядкові числівники:				
	п'ятдесятий	шістдесятий	сімдесятий	вісімдесятий

Кількісні числівники:				
Н.	п'ятсот	шістсот	сімсот	вісімсот
Р.	п'ятисот	шестисот	семисот	восьмистами
Д.	п'ятистам	шестистам	семистам	восьмистам
Зн.	п'ятсот	шістсот	сімсот	вісімсот
Ор.	п'ятьмастами	шістьмастами	семистами	восьмистами
	п'ятьомастами	шістьомастами	сімомастами	вісьмомастами
М.	п'ятистах	шестистах	семистах	восьмистах
Порядкові числівники:				
	п'ятисотий	шестисотий	семисотий	восьмисотий

Додаток А14

Числові множники (множні префікси) у систематичних назвах

1	Моно, ген	22	Докоза
2	Ди(д)	23	Трикоза
3	Три	24	Тетракоза
4	Тетра	25	Пентакоза
5	Пента	26	Гексакоза
6	Геса	27	Гептакоза
7	Гепта	28	Октакоза
8	Окта	29	Нонакоза
9	Нона	30	Траиконта
10	Дека	40	Тетраконта
11	Ундека,гендека	50	Пентаконта
12	Додека	60	Гексаконта
13	Тридека	70	Гептаконта
14	Тетрадека	80	Октоконта
15	Пентадека	90	Нонаконта
16	Гексадека	100	Гекта
17	Гептадека	101	Генгекта
18	Октадека	110	Декагекта
19	Нонадекта	120	Ейкозагекта
20	Ейкоза	200	Дикта
21	Генейкоза	300	Трикта

Предметний показник

Автокаталіз 325	Газ(и)
Адсорбент 29	- Інертні 54
Азот 31	-Чадний 72
Акцептор 175	Галогени 54
Алмаз 43 , 51 , 445, 48	Гелій 54
Алюміній 31 , 55, 70 , 109 , 133, 250,280	Гідроген 127
Аніони 63 , 65 , 189 , 232 , 354	Горіння 280
Апатит(и) 51	Графіт 43
Аргентум 55 , 56 , 64	Деревина 335
Аргон 224	Дистиляція 26
Арсен 55	Диполь 187
Арсин 205	Діаграма
Астат 139	- Стану 276
Атом 39	Добуток
Аурум 56 , 140 , 437	- Активності 367
Барій 19 , 140 , 437	- Розчинності 245
Берилій 107 , 136 , 155	Донор 175
Бісмут 49 ,55	Евтектика 277
Бор 133 , 208	Еквівалент 107
Бром 18 , 414	Електроліти 221
Ванадій 143	Електрон 42
Виродження 216	Емульсія 224
Вода	Енергія
-Кристалізаційна 71	- Активації 330
Відновлення 105	- Гіббса 312
Відновники 399	Ентальпія 284
Вода 454	Ентропія 297
Водень 31	Закони хімії
	-Авогадро 83

-Вант-Гоффа 231	Корозія 323
-Гесса 269	Кремній 56
- Рауля 249	Кислота(и)
-Фарадея 420	-Бензойна 238
Золі 271	-Гіпобромідна 238
Залізо 99	-Карбонатна 239
Золото 32 , 56	-Мурашина 238
Ізобари 43	-Нітритна 238
Ізомерія 432	-Оцтова 238
Ізотоп 41	-сульфатна 66
Інгібітор 326	-сульфітна 238
Індій 133	-Фосфатна 239
Йод 23	-Фтороводнева 238
Йон(и) 43	-Щавелевая 239
Кадмій 438	Криптон 165
Калій 109	Кристалогідрати 71
Кальцій 130	Ксенон 140
Каталіз 333	Купрум 56
Катіон 42	Лантаноїди 54
Кварц 447	Ліганди 63
Кисень 21,31	Літій 128
Кислоти 61	Магній 130
Кобальт 144	Манган 57
Ковалентність 183	Матерія 15
Комплексо́ни 438	Меркурій 438
Константа 154	Мідь 383
-Генрі 248	Молібден 145
-гідролізу 261	Моль 86
-нестійкості 434	Момент
-фізичні 25	

-дипольний 433	- періодична 167
-орбітальний 117	Сіль (солі) 76
Моляльність 443	- Бертолетова 324
Натрій 32	- змішані 359
Нейтрон 42	- кислі 69
Неон 139	- комплексні 359
Нікель 144	- основні 359
Нуклон 39	- подвійні 360
Ртуть 57	- червона кров'яна 429
Озон 43	Сірка 21
Олово 31	Срібло 56
Осмос 300	Станум 56
Основи 384	Стронцій 130
Періоди 164	Сульфати 377
Перманганати 64	Сульфур 21
Перхлорати 54	Телур 137
Платина 32	Теорії 40
Позитрон 79	Теплоємність 442
Потенціал 420	- Питома 230
Протій 53	Теплота
Протон 42	-Розкладання 294
Радикали 43	-Утворення 138
Радон 53	Титан 143
Рубідій 128	Титр 443
Свинець 31	Тритій 155
Селен 137	Уран 148
Система(и)	Ферум 54
-гідрофобні 388	Формула(и)
-гідрофільні 388	- Бальмера 150
-дисперсні 233	- Больцмана 303

Електронна

-Аргону 163

-Берилію 126

-Бору 196

-Ванадію 163

-Карбону 136

-Магнію 189

-Натрію 165

-Титану 163

-Цинку 165

Фосген 381

Фотон 442

Фтор 56

Хімія 12

Хлор 32

Хром 250

Царська водка 450

Цезій 129

Цинк 32

Чавун 33

Число

-Авогадро 442

-Квантове 116

-Магнітне 123

-Масове 42

-Нуклонне 54

-Протонне 164

Шеніти 71

Ядро 149

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) Бахтамов Р. Володар Окси-світу.- К.: Веселка, 1969.- 204 с.
- 4) Бахтамов Р. Фигуры не имеет...- М.: Знание, 1977.- 160 с.
- 5) Балезин С.А., Разумовский Г.С., Филько А.И. Практикум по неорганической химии. – М.: Учпедгиз МП РСФСР, 1962.- 320 с.
- 6) 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.
- 7) Блюменталь Г., Энгельс З., Фитц И. и др. Анорганикум. – Пер. с нем. - М.: Мир, 1984. - Т.1. - 670 с.; Т.2. - 632 с.
- 8) Васи́лега – Дери́бас М. Він був революціонером і воїном у житті та науці (про Станіслао Каніщаро) // Біологія і хімія в школі, 2009, №4. - с. 1, 44.
- 9) Васи́лега – Дери́бас М. Елементи з «полум'яним серцем»// Пульсар, №7,8 (43), 2002.- с. 13,14.
- 10) Васи́лега – Дери́бас М. Речовини – «недоторки» // Біологія і хімія в школі, 3/2007. - с.53 - 55.
- 11) Васи́лега – Дери́бас М., Савченко-Лазоренко Р. Добри́во, вибу́хівка, пали́во, дже́рело «весело́щів» і холо́ду (про NH_4NO_3) // Біологія і хімія в школі, 2008, №1. - с.51 - 53.
- 12) Васи́лега – Дери́бас М. Сі́ль Бо́га Со́нця Амо́на-Ра // Біологія і хімія в школі, 2009, №5. - с.41.
- 13) Васи́лега – Дери́бас М. Хі́мія в Украї́ні: подоро́ж у мину́ле // Біологія і хімія в школі, 1997, №2. - с.41 - 45.
- 14) Васи́лега – Дери́бас М. Хі́мія. Біоло́гія.- Шкі́льний сві́т, №17 (269), березе́нь 2003.- с. 16 – 18.
- 15) Васи́лега – Дери́бас М., Бересла́вський М., Фале́ндиш Є., Лещу́х Р., Грищу́к Б. Апосто́л пра́вди і нау́ки (До 150-річчя від дня наро́дження Іва́на Горба́чевського) // Хі́мія. Шкі́льний сві́т, №31 (355), черве́нь 2004. - с.1 - 8.
- 16) Васи́лега – Дери́бас М., Савченко-Лазоренко Р. Всюди́сущий га́логен, я́кому не́має ці́ни (про Йо́д) // Біологія і хімія в школі, 1/2006. - с.45 - 48.
- 17) Васи́лега – Дери́бас Н., Тютю́нник В. Х-лучи – зада́ча с оди́ним не́извє́стним: Е́сли про́свети́ть Рє́нтгена на́сквозь, вья́снит́ся, чо́ он ни́чого не о́ткрыва́л // Мос́ква: Пара́докс, 2001, №9. - с.84 - 86.

- 18) Васи́леґа М., Ясі́нський В., Смі́лянець М. Екві́валенти та маси екві́валентів речовин. – К.: Перше вересня (Бібліотечка «Першого вересня»): Хімія. Біоло́гія, №33 (93), вересень 2000. - с.1 - 22.
- 19) Васи́леґа М.Д. Окислюва́льно – відновні реакції. Київ: Рад. школа, 1987. – 152 с.
- 20) Вовкотру́б М.П., Мака́ренко В.М. Мінеральні добрива.- К: Рад. Шк., 1982.- 128 с.
- 21) Войткевич Г.В., Федорова Н.Е. Химические элементы в Солнечной системе.- М.: Знание, 1973.- 59 с.
- 22) Глазачева М.В. Новая керамика.- М.: Знание, 1977.- 64 с.
- 23) Гли́нка Н.Л. Обща́я химия. – М., 1984. – 580 с.
- 24) Годмен А. Иллюстрированный химический словарь. Пер с англ.- М.: Мир, 1988.- 272 с.
- 25) 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.
- 26) Головня В.А., Федоров И.А. Основные понятия химии комплексных соединений. - М.: Изд – во АН СССР, 1961. - 136 с.
- 27) Голуб А.М. Загальна та неорганічна хімія. ч.1. – Київ: Видавництво Київського університету, 1968. – 442 с., ч.2. - Київ: Вища школа, 1971. - 416 с.
- 28) Голуб А.М. Металлы атомного века. – М.: Знание (Народный университет), 1964, №11. - 80 с.
- 29) Голуб А.М. Основні поняття хімії // Викладання хімії в школі. – К.: Рад. шк., 1969, випуск 4. - с.13 - 32.
- 30) 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.
- 31) Голуб А.М. Рідкісноземельні елементи.- К.: Вид – во Київського ун-ту ім. Т. Шевченка, 1965.- 224 с.
- 32) Джуа М. История химии. Пер с итальян. Г.В.Быкова.- М.: Мир, 1966.
- 33) Добровольский В.В. Химия Земли.- М.: Просвещение, 1988.- 184 с.
- 34) Жолдаков А. Чому температурний коефіцієнт швидкості хімічної реакції змінюється з температурою// Хімія. Біоло́гія (Шкільний світ), №1 (181), січень 2002.- с.6.
- 35) Желиговская Н.Н., Черняев И.И. Химия комплексных соединений . - М.: Высшая школа, 1966. - 388 с.
- 36) Іван Пулюй. Збірник праць. За загальною редакцією професора Васи́ля Шендеровського. – К.:Видавництво «Рада», 1996. – 712 с.

- 37) Каданер Л.І., Лисенко Г.Г. Корозія і захист металів. – К.: Рад. шк., 1968.- 124 с.
- 38) Коновалов В.Н. Техника безопасности при работах по химии.- М.: Просвещение, 1973.- 128 с.
- 39) Кудрявцев Л.А. Составление химических уравнений. – М., 1986. – 240 с.
- 40) Кукушкин Ю.Н. Соединения высшего порядка. – Л.: Химия, 1991. - 112с.
- 41) Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Ключова Р.Г. Загальна та неорганічна хімія. Підручник. – Вінниця: Нова книга, 2003. – 465 с.
- 42) Манолов К.Р., Василега – Дерибас Н.Д., Тютюнник В.М., Орел В.П. Кто настоящий автор открытия X-лучей? // Нобелистика, науковедение, информатика. Материалы 5 Международной встречи – конференции лауреатов Нобелевских премий и нобелистов, Тамбов, 17 – 20 ноября 1998. Тамбов: Изд-во ТГУ им. Г.Р. Державина, изд-во МИНЦ, 1999. - с. 51 – 64.
- 43) Несмеянов Ан.Н. Химия «горячих» атомов.- М.: Знание, Серия «Химия», № 4, 1976. - 59 с.
- 44) Никеров А.Э. Жаропрочные соединения и их роль в новой технике.- М.: Знание, 1966.- 63 с.
- 45) Овчаренко Ф.Д., Алексеев О.Л. Світ непомічених гігантів.- Київ: Рад. шк., 1981.-103 с.
- 46) Писаржевский Л.Л. Люди русской науки. М.: ОГИЗ. – с. 378-389.
- 47) Полищук В.Р. Как разглядеть молекулу.- М.: Химия, 1979.- 384 с.
- 48) Р. Дж. Тейлер. Происхождение химических элементов. Пер. с англ. – М.: Мир, 1975.- 232 с.
- 49) Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Пер с румын. – Т.1. (Химия металлов).– М.: Мир, 1971– 560 с.
- 50) Сиборг Г.Т. и Вэлленс И.Г. Элементы Вселенной. Пер. с англ.- М.: Наука, 1966 – 264 с.
- 51) Слейбо У., Персонс Т. Общая химия. – М., Мир. – 1979. – 550 с.
- 52) 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.
- 53) Телегус В.С., Черкашин Є.Є. Контрольні завдання з курсу неорганічної хімії.- Львів: Вид-во Львівського ун-ту ім. І. Франка, 1972.- 25 с.
- 54) Терни Т. Механизмы реакций окисления-восстановления. – Пер. с англ.- М.: Мир, 1968. - 239 с.
- 55) Толстогузов В.Б. Неорганические полимеры.- М.: Наука, 1967.- 192 с.

- 56) Тоуб М. Механизмы неорганических реакций. – Пер. с англ. - М.: Мир, 1975. - 277 с.
- 57) Фиалков Ю.А. Не только в воде. – Л.: Химия, 1989. - 88 с.
- 58) Фигуровский Н.А. История химии.- М.: Просвещение, 1979.- 312 с.
- 59) Фигуровский Н.А. Открытие элементов и происхождение их названий.- М.: Наука, 1970.- 208 с.
- 60) Фигуровский Н.А. Очерк общей истории химии. От древнейших времен до начала XIX в.- М.: Наука, 1969.- 456 с.
- 61) Филиппов Ю.В., Вобликова В.А. Озонный щит Земли. – М.: Знание (Новое в жизни, науке, технике, Серия «Химия», №8), 1980. - 64 с.
- 62) Финкельштейн Д.Н. Инертные газы.- М.: Наука, 1979.- 200 с.
- 63) Финкельштейн Д.Н. Чистое вещество.- М.: Наука, 1965.- 168 с.
- 64) Хомченко Г. П., Севастьянова К.И. Окислительно-восстановительные реакции. – М.: Просвещение, 1989. - 142 с.
- 65) Цікаво про хімічні елементи та їх сполуки. Бібліотека «Шкільного світу». – К.: Редакції загальнопедагогічних газет, 2004. - 128 с.
- 66) Цього немає в підручнику. ВИДАТНІ ХІМІКИ. Бібліотека «Шкільного світу» . – К.: Редакції загальнопедагогічних газет, 2003. - 112 с.
- 67) Штрубе В. Пути развития химии (В двух томах). Пер. с нем. – М.: Мир, 1984.- Т.1.- 240 с.; Т.2.- 280 с.
- 68) Голуб А.М., Скопенко В.В. Основы координаційної хімії.-К.: Вища школа, 1977.-304с.
- 69) Телегус В.С., Бодак О.І., Заречнюк О.С., Кінжибало В.В. Основы загальної хімії.-Львів: Світ, 2000.
- 70) Мустяща О.Н., Янкович В.М. Загальна хімія.-Київ: Арістей, 2012.-466с.
- 71) Рейтер Л.Г., Степаненко О.М., Басов В.П. Теоретичні розділи загальної хімії.-Київ: Каравела, 2012.-303 с.
- 72) Калибачук В.А., Грищенко Л.И., Галинская В.И., Гождинский С.М., Овсянникова Т.А., Самарский В.А. Медицинская химия. Учебник.-Киев и Медицина, 2008.-202 с.
- 73) Григор'єва В.В., Самійленко В.М., Сич А.М., Голуб О.А. Загальна хімія.-Київ:Вища школа, 2009.-472 с.
- 74) Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – Москва: Высшая школа, 1981.-680с.
- 75) Андрійко О.О., Лісовська І.В. Хімічна термодинаміка.- Київ: НТТУ «КПІ», 2012.-208с.
- 76) Андрійко О.О. Неорганічна хімія біогенних елементів.- Київ: НТТУ «КПІ», 2013.-332 с.

77) Панасенко О.І., Каплаушенко А.Г., Парченко В.В., Сухан В.В., Василега-Дерибас М.Д. та ін. Частина І. Українсько-російський словник з хімії та суміжних наук.-562с.; Частина ІІ. Російсько-український словник з хімії та суміжних наук.- 814 с.-Запоріжжя: Карат, 2012.

78) Леенсон И.А. Анализ наиболее распространенных ошибок в учебных пособиях по химии//Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева, т. XXVIII, 1983, №5.- с. 49-60 (с.529-540).

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

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

**Підручник для студентів вищих навчальних закладів
фармацевтичного профілю**

Учебное пособие
Підписано до друку 22.04.2016
Формат 60х84 1/16
Папір офсетний
Друк цифровий
Ум. друк. арк.. 26,85. Зам. № 45.
Наклад 300 прим.
Надруковано ТОВ «Карат»
69091, м.Запоріжжя
вул. Немировича-Данченка/Гастело 71/46