

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

**ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
«ЖИТОМИРСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»**

**Г. В. Скиба**

**КУРС ЗАГАЛЬНОЇ ХІМІЇ**

Навчальний посібник

*Рекомендовано Вченою радою  
Державного університету «Житомирська політехніка»  
як навчальний посібник для здобувачів  
вищої освіти нехімічних спеціальностей ЗВО  
Протокол № 11 від 28 жовтня 2019 р.*

**Житомир  
2019**

УДК 546  
С 42

**Рецензенти:** **В.Ф. Варгалоук**, доктор хімічних наук, професор  
(Дніпровський національний університет імені  
Олеся Гончара)  
**П.П. Москвін**, доктор фізико-математичних наук,  
професор (Державний університет «Житомирська  
політехніка»)  
**Л.П. Жук**, кандидат хімічних наук, доцент  
(Дніпровський національний університет імені  
Олеся Гончара)

**Скиба Г. В**  
**С 42**      **Курс загальної хімії:** Навчальний посібник для  
студентів нехімічних спеціальностей закладів вищої освіти.  
Житомир: Державний університет «Житомирська  
політехніка». 2019. – 120 с.  
**ISBN 978-966-683-532-4**

У навчальному посібнику в скороченій формі висвітлені основні закони і положення загальної хімії, курс якої викладається у закладах вищої освіти для нехімічних спеціальностей згідно з освітньо-професійними програмами. Посібник містить розділи з основ загальної хімії, які допоможуть здобувачам вищої освіти у засвоєнні та розумінні матеріалу фахових дисциплін. Посібник може бути корисним всім, хто самостійно вивчає основи хімії, школярам старших класів, та студентам технікумів.

УДК 546

© Скиба Г. В.

ISBN 978-966-683-532-4 \_\_\_\_\_

©Житомирська політехніка, 2019

## ЗМІСТ

<b>ПЕРЕДМОВА .....</b>	<b>6</b>
------------------------	----------

<b>РОЗДІЛ 1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА СТЕХІОМЕТРИЧНІ ЗАКОНИ ХІМІЇ.....</b>	<b>7</b>
--	----------

1.1.	АТОМ, МОЛЕКУЛА, ХІМІЧНИЙ ЕЛЕМЕНТ, ПРОСТІ Й СКЛАДНІ РЕЧОВИНИ..	7
1.2.	АТОМНІ Й МОЛЕКУЛЯРНІ МАСИ .....	9
1.3.	КІЛЬКІСТЬ РЕЧОВИНИ. МОЛЬ. МОЛЯРНА МАСА. ....	10
1.4.	ЗАКОН ЗБЕРЕЖЕННЯ МАСИ .....	12
1.5.	ЗАКОН СТАЛОСТІ СКЛАДУ. ВАЛЕНТНІСТЬ.....	12
1.6.	ЗАКОН ЕКВІВАЛЕНТІВ. ЕКВІВАЛЕНТ ТА ЕКВІВАЛЕНТНІ МАСИ. ....	13
1.7.	ЕКВІВАЛЕНТ І ЕКВІВАЛЕНТНІ МАСИ СКЛАДНИХ РЕЧОВИН. ....	14
1.8.	ЗАКОН КРАТНИХ СПІВВІДНОШЕНЬ. ....	14
1.9.	ЗАКОН АВОГАДРО ТА ЙОГО НАСЛІДКИ. ....	15
1.10.	ВИЗНАЧЕННЯ МОЛЯРНИХ МАС ГАЗОПОДІБНИХ РЕЧОВИН. ....	16

<b>РОЗДІЛ 2. БУДОВА ЕЛЕКТРОННИХ ОБОЛОНОК АТОМІВ.....</b>	<b>18</b>
--	-----------

2.1.	АТОМНЕ ЯДРО Й ЕЛЕКТРОННА ОБОЛОНКА. ПОСТУЛАТИ БОРА. ....	18
2.2.	ХВИЛЬОВІ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОНА. ХВИЛЬОВЕ РІВНЯННЯ. ....	19
2.3.	КВАНТОВІ ЧИСЛА. ПРИНЦИП ПАУЛІ.....	21
2.4.	ЗАПОВНЕННЯ ЕЛЕКТРОНАМИ ПІДРІВНІВ. ПРАВИЛО ХУНДА. ....	24
2.5.	ЕЛЕКТРОННІ КОНФІГУРАЦІЇ АТОМІВ І ЕЛЕКТРОННІ СХЕМИ. ....	25
2.6.	ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН У ФОРМУЛЮВАННІ Д.І.МЕНДЕЛЄЄВА ТА СТРУКТУРА ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ ЕЛЕМЕНТІВ. ....	26
2.7.	РЕНТГЕНІВСЬКІ СПЕКТРИ. ЗАКОН МОЗЛІ. ....	
	СУЧАСНЕ ФОРМУЛЮВАННЯ ПЕРІОДИЧНОГО ЗАКОНУ. ....	27
2.8.	СТРУКТУРА ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ. ....	28
2.9.	НАЙВАЖЛИВІШІ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕМЕНТІВ. ....	31
2.10.	СТУПІНЬ ОКИСНЕННЯ. ....	32

<b>РОЗДІЛ 3. КЛАСИФІКАЦІЯ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ .....</b>	<b>35</b>
---	-----------

3.1.	ОКСИДИ: НОМЕНКЛАТУРА, СПОСОБИ ОДЕРЖАННЯ, ....	
	ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ. ....	35
3.2.	ОСНОВИ: НОМЕНКЛАТУРА, СПОСОБИ ОДЕРЖАННЯ, ....	
	ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ. ....	36
3.3.	КИСЛОТИ: НОМЕНКЛАТУРА, СПОСОБИ ОДЕРЖАННЯ, ....	
	ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ. ....	37
3.4.	АМФОТЕРНІ ГІДРОКСИДИ: СПОСОБИ ОДЕРЖАННЯ, ....	
	ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ .....	38
3.5.	СОЛІ: КЛАСИФІКАЦІЯ, НОМЕНКЛАТУРА, СПОСОБИ ОДЕРЖАННЯ, ....	
	ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ. ....	39

<b>РОЗДІЛ 4. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК.....</b>	<b>42</b>
4.1. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК ТА ЙОГО ВИДИ .....	42
4.2. ВЛАСТИВОСТІ ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ .....	43
4.3. КОВАЛЕНТНИЙ ЗВ'ЯЗОК ТА ЙОГО ВЛАСТИВОСТІ .....	44
4.3.1. $\Sigma$ , $\Pi$ , $\Delta$ – ЗВ'ЯЗКИ. ....	48
4.3.2. НАПРЯМЛЕНІСТЬ КОВАЛЕНТНОГО ЗВ'ЯЗКУ .....	49
4.3.3. ПОЛЯРНІСТЬ КОВАЛЕНТНОГО ЗВ'ЯЗКУ.....	53
4.4. ІОННИЙ ЗВ'ЯЗОК.....	55
4.5. МЕТАЛІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК .....	57
4.6. МІЖМОЛЕКУЛЯРНІ ВИДИ ЗВ'ЯЗКУ.....	58
<b>РОЗДІЛ 5. ЕНЕРГЕТИКА ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ.....</b>	<b>61</b>
5.1. Деякі поняття хімічної термодинаміки.....	61
5.2. Внутрішня енергія та ентальпія системи.....	61
5.3. Закон Гесса та наслідок з нього. ....	63
5.4. Закон Лавуазьє Лапласа. ....	64
5.5. Поняття про ентропію. Якісне та кількісне .....	65
визначення ентропії. ....	65
5.6. Ізобарно-ізотермічний потенціал.....	66
<b>РОЗДІЛ 6. ХІМІЧНА КІНЕТИКА ТА РІВНОВАГА.....</b>	<b>68</b>
6.1. ХІМІЧНА КІНЕТИКА .....	68
6.2. ЗАЛЕЖНІСТЬ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЇ ВІД КОНЦЕНТРАЦІЙ.....	69
РЕАГУЮЧИХ РЕЧОВИН. ....	69
6.3. ЗАЛЕЖНІСТЬ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЇ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ. ....	70
ЕНЕРГІЯ АКТИВАЦІЇ.....	70
6.4. ВПЛИВ КАТАЛІЗАТОРІВ НА ШВИДКІСТЬ РЕАКЦІЇ.....	71
6.5. ХІМІЧНА РІВНОВАГА. НЕОБОРОТНІ ТА ОБОРОТНІ ХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ.....	72
6.6. ЗМІЩЕННЯ РІВНОВАГИ. ПРИНЦИП Ле ШАТЕЛЬЄ.....	75
<b>РОЗДІЛ 7. РОЗЧИНИ .....</b>	<b>76</b>
7.1. ХАРАКТЕРИСТИКА РОЗЧИНІВ.....	76
7.2. СПОСОБИ ВИРАЖЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ РОЗЧИНІВ.....	76
7.3. ПРОЦЕС РОЗЧИНЕННЯ. СОЛЬВАТАЦІЯ. ТЕПЛОТА РОЗЧИНЕННЯ.....	79
7.4. РОЗЧИНЕННЯ ЯК ОБОРОТНИЙ ПРОЦЕС. РОЗЧИННІСТЬ .....	80
7.5. КОЛІГАТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ .....	81
7.5.1. Тиск насиченої пари над розчинами. ....	82
7.5.2. Підвищення температури кипіння розчинів. ....	83
7.5.3. Зниження температури кристалізації розчинів. ....	83
7.5.4. Осмос. Осмотичний тиск. ....	85
<b>РОЗДІЛ 8. РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ .....</b>	<b>87</b>
8.1. ТЕОРІЯ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ .....	87
8.2. СТУПІНЬ ДИСОЦІАЦІЇ, СИЛЬНІ ТА СЛАБКІ ЕЛЕКТРОЛІТИ .....	88

8.3.	Властивості основ кислот та солей з точки зору електролітичної дисоціації. Іоно-обмінні реакції.....	88
8.4.	Слабкі електроліти .....	89
8.5.	Дисоціація води, йонний добуток води, водневий показник.....	90
8.6.	Гідроліз солей .....	91
<b>РОЗДІЛ 9. ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ .....</b>		<b>92</b>
9.1.	Поняття про окисно-відновні реакції.....	92
9.2.	Рекомендації до складання рівнянь .....	
	ОКИСНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ .....	93
<b>РОЗДІЛ 10. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ .....</b>		<b>97</b>
10.1.	Електродні потенціали .....	97
10.2.	Електрохімічний ряд активностей металів у водних розчин.....	99
10.3.	Гальванічні елементи .....	101
10.4.	Електроліз.....	102
10.5.	Корозія металів. Способи захисту металів від корозії .....	105
<b>РОЗДІЛ 11. КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ.....</b>		<b>109</b>
11.1.	Основні поняття про комплексні сполуки, .....	
	КООРДИНАЦІЙНА ТЕОРІЯ .....	109
11.2.	Особливості хімічного зв'язку у комплексних сполуках .....	110
11.3.	Дисоціація комплексних сполук .....	111
<b>РОЗДІЛ 12. ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ РЕЧОВИНИ.....</b>		<b>112</b>
12.1.	Основні поняття.....	112
12.2.	Класифікація ВМР .....	112
12.3.	Методи одержання ВМР.....	113
12.4.	Фізико-хімічні властивості полімерів .....	114
12.5.	Фізичні стани аморфних полімерів.....	
	ТЕРМОМЕХАНІЧНІ КРИВІ.....	116
<b>СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ .....</b>		<b>119</b>

## ПЕРЕДМОВА

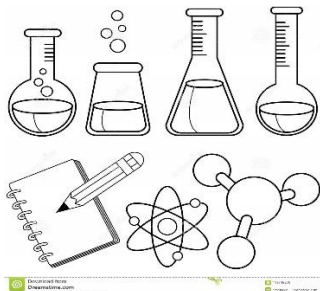
Загальна хімія є фундаментальною дисципліною у закладах вищої освіти технічного спрямування. В запропонованому курсі лекцій знайшла своє відображення сучасна тенденція формування хімічних знань на всіх рівнях навчання. Мета цього курсу – це забезпечення високого рівня фундаментальних знань, необхідних для успішного вивчення наступних загально-наукових і спеціальних дисциплін; формування знань, вмінь та навичок, необхідних при застосуванні фізико-хімічних методів аналізу для проведення кількісного визначення речовин; сприяти формуванню світогляду та наукового погляду на природу та захист оточуючого середовища. У наш час використання сучасних наукових знань дозволяє одержувати високоякісні матеріали зі спеціальними властивостями, які використовують як у будівництві, так й в інших галузях, промисловості.

Запропонований посібник дозволить здобувачам вищої освіти ґрунтовно засвоїти теоретичні основи хімії і застосовувати теоретичний матеріал до конкретних практичних задач.

Завданням даного курсу хімії є зформувати у здобувачів вищої освіти комплекс хімічних знань про речовину, її будову, перетворення, можливі галузі застосування, про закономірності протікання хімічних процесів, освоєння на цій основі знань та системи хімічних понять, розвиток хімічного мислення. Навчити спостерігати та кількісно описувати хімічні процеси, які пов'язані з виробництвом та науковими дослідженнями. Дати здобувачам сучасне уявлення щодо загальних принципів перебігу хімічних реакцій, розчинів, електрохімічних явищ і процесів. Забезпечити необхідний мінімум знань, основ хімії, що сприяв би засвоєнню профільюючих дисциплін, а в практичній роботі забезпечив розуміння хімічних процесів, що проходять. Розвинути навички та уміння використовувати досягнення сучасної хімії в технологічних процесах і виробництвах.

Посібник складається з одинадцяти розділів., що охоплюють всі теми вивчення курсу неорганічної хімії відповідно до освітніх програм. Після кожного розділу складені питання для самоконтролю, які допоможуть здобувачам вищої освіти опанувати теоретичний курс і перевірити глибину його засвоєння. Зміст навчального посібника відповідає діючим навчальним програмам з курсу загальної хімії.

Автор висловлюють вдячність рецензентам за уважний перегляд рукопису, цінні зауваження і детальне рецензування.



## РОЗДІЛ 1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА СТЕХІОМЕТРИЧНІ ЗАКОНИ ХІМІЇ

Хімія як наука почала свій розвиток після вивчення кількісних співвідношень, в яких реагують речовини, та відкриття стехіометричних (від грецьких слів *стехсон* – елемент і *метрія* – вимірювання) законів, на яких базується атомно-молекулярне вчення. Основні положення атомно-молекулярного вчення були запроваджені в 1860 р. на Першому міжнародному з'їзді хіміків у місті Карлсруе.

### 1.1. Атом, молекула, хімічний елемент, прості й складні речовини.

Ми самі і все навколо нас – це поєднання різних форм матерії, що безперервно змінюється і рухається. Відомі дві найважливіші форми існування матерії – *речовина і поле*. *Речовина* – це вид матерії, що складається з окремих часток, які мають масу спокою. Взаємодія між частинками здійснюється за допомогою полів електромагнітного, гравітаційного, внутрішньоядерного тощо. Іноді поле може існувати і без частинок, які його створили (наприклад, електромагнітне). *Поле* – це особливий вид матерії, що не має маси спокою. *Хімія вивчає властивості, склад, будову і перетворення речовин.*

Речовини мають дискретну будову, тобто складаються з окремих дуже невеликих елементарних частинок речовини. Елементарні частинки (протони і нейтрони) входять до складу атомних ядер, з ядер і електронів складаються атоми хімічних елементів, атоми утворюють молекули та іони. Атоми, молекули, іони – найважливіші в хімічному плані структурні одиниці речовини. Нині охарактеризовано біля 11 мільйонів індивідуальних хімічних сполук. Переважна більшість з них (біля 10 млн.) складається з молекул, решта – з атомів та йонів.

*Атом* – електронейтральна система, яка складається з позитивно зарядженого ядра і електронів, що рухаються навколо ядра.

Протони і нейтрони мають приблизно однакові маси (біля 1 а.о.м.). Разом ці дві частинки, що входять до складу ядра, називають *нуклонами*. Суму кількості протонів і нейтронів ( $p + n$ ) називають *нуклонним* числом атома; вона приблизно дорівнює масі ядра в а.о.м., тому її також називають *масовим* числом. Заряд ядра, вимірений в а.о.з.,

дорівнює кількості протонів ( $p$ ); його також називають **протонним** числом. Нуклонне число вказують вгорі зліва від символу атома елемента, протонне число – зліва внизу, наприклад  ${}_{19}^{39}\text{K}, {}_1^1\text{H}$ .

Атом в хімічних реакціях не ділиться і не перетворюється на інші атоми. Атоми, перш за все, можуть відрізнитися один від одного зарядом ядра. В свою чергу, заряд ядра визначає кількість електронів у навколядерному просторі, а від електронної будови атомів залежать хімічні властивості та багато фізичних параметрів речовин.

**Сукупність атомів з однаковим зарядом ядра називають хімічним елементом. Таким чином, атом – це найменша хімічно неподільна частинка, яка є носієм хімічних властивостей елемента.**

Атоми одного й того самого елемента можуть мати різні маси. Це пов'язано з тим, що ядра атомів одного елемента можуть містити різну кількість нейтронів (кількість протонів в ядрах атомів одного елемента однакова), наприклад:  ${}^1\text{H}$  і  ${}^2\text{H}$ ,  ${}^{35}\text{Cl}$  і  ${}^{37}\text{Cl}$ . В ядрах атомів  ${}^1\text{H}$  і  ${}^2\text{H}$  число протонів однакове ( $p = 1$ ), а число нейтронів відповідно 0 і 1 для атомів  ${}^{35}\text{Cl}$  і  ${}^{37}\text{Cl}$  протонне число дорівнює 17, а число нейтронів відповідно 18 і 20.

Атоми хімічного елемента з однаковою кількістю протонів, але з різними атомними масами (різною кількістю нейтронів) називаються **ізотопами**.

Атоми різних хімічних елементів з різним числом протонів, але однаковими масовими числами називаються **ізобарами**. Наприклад:  ${}_{18}^{40}\text{Ar}, {}_{19}^{40}\text{K}$ .

Атоми, сполучаючись між собою, можуть утворювати складніші частинки – молекули. Молекула – це угруповання атомів, сполучених хімічними зв'язками, яке здатне до самостійного існування; **молекула – найдрібніша частинка речовини, що є носієм її хімічних властивостей**. Не всі речовини складаються з молекул. Багато з них мають не молекулярну будову (метали, йонні сполуки тощо). Молекулярна будова властива речовинам з ковалентним характером зв'язку.

Якщо речовина складається з атомів одного елемента, вона називається **простою**, а якщо з хімічно зв'язаних між собою атомів двох і більше елементів – **складною**.

**Проста речовина** – це форма існування хімічного елемента у вільному стані. Оскільки проста речовина складається з атомів одного елемента, довгий час просту речовину називали елементом, тобто не розрізняли ці поняття. Тому і назви елементів та простих речовин найчастіше збігаються. Але проста речовина і хімічний елемент – різні поняття. Перш за все це тому, що атоми певного елемента можуть



перебувати у складі як простих, так і складних речовин. Крім того, деяким хімічним елементам відповідає кілька простих речовин. Це явище називається алотропією, а самі прості речовини, що відповідають одному елементу – алотропічними модифікаціями.

Найчастіше алотропія полягає в явищі поліморфізму – різній структурі кристалічних ґраток простих речовин (алмаз, графіт, карбон, фуллерен у карбону; ромбічна та моноклінна форми сірки;  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -форми заліза тощо). Рідше це явище пов'язано з різною будовою молекул (кисень  $O_2$  і озон  $O_3$ ).

## 1.2. Атомні й молекулярні маси.

Маси атомів і молекул надзвичайно малі. Англійський вчений Дж. Дальтон (1766 – 1844) запровадив відносну одиницю атомної маси, що дорівнює масі найлегшого атома – водню. Воднева одиниця на практиці виявилась незручною для користування, і її з часом було замінено на кисневну, а потім – карбонну. Під відносною одиницею маси (а.о.м.) розуміють  $1/12$  частину маси атома Карбону  $^{12}_6C$ , 1 а. о. м. =  $1,66 \cdot 10^{-27}$  кг.

Більшість елементів у земній корі складається з суміші ізотопів. При визначенні атомних мас необхідно враховувати маси атомів всіх ізотопів та їх вміст у земній корі. Тому **відносною атомною масою** називається відношення усередненої маси атомів даного елемента (з врахуванням його ізотопного складу у природі) до  $1/12$  маси атома карбону  $^{12}_6C$ .

Відносна атомна маса позначається ( $A_r$ ) ( $r$  – скорочення англійського слова *relative* - відносний) і є безрозмірною величиною. Якщо елемент складається з одного ізотопу, то  $A_r$  чисельно збігається з масою атома ( $m_A$ ), вираженою в атомних одиницях маси. Наприклад:

$$A_r(F) = 18,998; m_A(F) = 18,998 \text{ а. о. м.}$$

Природний Хлор складається з ізотопів  $^{35}Cl$  (75,53%) та  $^{37}Cl$  (24,47%), маси атомів яких відповідно дорівнюють 34,964 та 36,961 а. о. м. Атомна маса елемента Хлору дорівнює:

$$34,964 \cdot 0,7553 + 36,961 \cdot 0,2447 = 35,453.$$

Атомна маса елементів завжди дещо менша, ніж сума мас елементарних частинок, з яких складається атом. Ця різниця виникає внаслідок того, що при сполученні протонів з нейтронами і утворенні ядра за рахунок сил внутрішньоядерної взаємодії виділяється велика кількість енергії. Виділення енергії ( $E$ ) призводить до зменшення маси ( $\Delta m$ ) згідно зі співвідношенням А. Ейнштейна (1879 – 1955):

$$\Delta m = \frac{E}{c^2},$$

де  $c$  – швидкість світла.

Величину ( $\Delta m$ ) називають *дефектом маси*. Вона дорівнює різниці між сумою мас протонів і нейтронів, що входять до складу ядра, і фактичною масою ядра. Так, маса ядра ізотопу Гелію  ${}^4\text{He}$  дорівнює 4,001506 а. о. м., тоді як сума мас двох протонів і двох нейтронів, що входять до ядра Гелію, складає:  $2 \cdot 1,007276 + 2 \cdot 1,008665 = 4,031882$  (а. о. м.), дефект маси дорівнює 0,030276 а. о. м.

Дефектом маси можна пояснити, наприклад, той факт, що атомна маса Флуору  ${}^{19}\text{F}$ , ядро якого містить 19 нуклонів, маса кожного з яких більша від 1 а. о. м., все ж менша, ніж 19. Вплив дефекту маси на величини атомних мас можна розглянути на прикладах багатьох інших елементів: алюмінію, який складається з атомів лише одного ізотопу  ${}^{27}_{13}\text{Al}$ , Оксигену, який у природі є сумішшю трьох ізотопів  ${}^{16}_8\text{O}$ ,  ${}^{17}_8\text{O}$ ,  ${}^{18}_8\text{O}$  та ін.

**Відносна молекулярна маса** ( $M_r$ ) визначається як відношення маси молекули до  $1/12$  маси ізотопу  ${}^{12}_6\text{C}$ . Вона також чисельно дорівнює масі молекули речовини, вираженій в а. о. м.. Практично молекулярну масу знаходять як суму добутків атомних мас елементів, що входять до складу молекули, на кількість атомів у молекулі даної речовини, наприклад:

$$M_r(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2A_r(\text{H}) + A_r(\text{S}) + 4A_r(\text{O}) = 2 \cdot 1,0079 + 32,066 + 4 \cdot 15,999 = 98,0778 \text{ а. о. м.}$$

Для речовин немoleкулярної будови звичайно наводять найпростішу формулу (наприклад,  $\text{KCl}$ ,  $\text{SiO}_2$ ). Для них замість терміна *молекулярна маса* більш правильно вживати термін *формульна маса*. Формульну масу обчислюють аналогічно молекулярній через атомні маси.

### 1.3. Кількість речовини. Моль. Молярна маса.

У реальних хімічних розрахунках незручно користуватися дуже малими частинками – атомами, молекулами, йонами. Тому в системі одиниць СІ за одиницю кількості речовини прийнято *моль* – сукупність (порцію) такого числа структурних одиниць (атомів, молекул, йонів), яке дорівнює кількості атомів у 12 грамах ізотопу Карбону  ${}^{12}_6\text{C}$ .

Встановлено, що в 12 г Карбону  ${}^{12}_6\text{C}$  міститься  $6,022 \cdot 10^{23}$  атомів. Це число називається сталою Авогадро, позначається  $N_A$  і має розмірність  $\text{моль}^{-1}$ . Отже, за означенням, 1 моль атомів будь-якого елемента містить  $6,022 \cdot 10^{23}$  атомів, а моль молекул –  $6,022 \cdot 10^{23}$  молекул, 1 моль йонів –  $6,022 \cdot 10^{23}$  йонів. Стала Авогадро дозволяє дуже

просто визначити величину молярної маси – тобто масу одного моля будь-якої речовини. Дійсно, за означенням, маса стандартного моля, тобто моля атомів  $^{12}_6\text{C}$ , складає 12 г, а маса одного атома – 12 а. о. м. Маса моля атомів можна виразити як добуток маси одного атома на число атомів  $N_A$ :

$$12 \text{ а. о. м.} \cdot N_A = 12\text{г.}$$

Звідси з'являється важливе співвідношення:

$$1 \text{ а. о. м.} \cdot N_A = 1\text{г,}$$

тобто  $N_A$  – це множник, за допомогою якого а. о. м. (відносна атомна одиниця маси) перетворюється на грам-одиницю абсолютної маси.

Тепер, якщо взяти масу одного атома певного елемента або масу однієї молекули складної речовини і помножити на число Авогадро, то одержимо **молярну масу, відповідно моля їх атомів або моля молекул, яка в грамах буде чисельно дорівнювати атомній масі або молекулярній масі**. Молярна маса речовини позначається  $M$  і має розмірність г/моль.

Молярну масу можна розраховувати, якщо масу речовини  $m$  розділити на кількість речовини  $n$  у взятій наважці:

$$M = \frac{m}{n}$$

З цього виразу можна отримати співвідношення:

$$n = \frac{m}{M}$$

тобто, кількість речовини дорівнює відношенню маси (наважки) речовини до її молярної маси.

Масу речовини  $m$  можна записати як добуток маси однієї частинки  $m_0$  в г на число цих частинок  $N_x$

$$m = m_0 \cdot N_x$$

Аналогічно для 1 моль:

$$M = m_0 \cdot N_A$$

Тоді з цього виразу можна отримати:

$$n = \frac{m_0 \cdot N_x}{m_0 \cdot N_A} = \frac{N_x}{N_A}$$

а з цього співвідношення – спосіб знаходження маси однієї частинки в грамах:

$$m_0 = \frac{M}{N_A}$$

Наведемо приклади виразів для запису атомних, молекулярних, молярних мас речовин, мас окремих атомів або молекул (цифрові дані подано округленими до цілих чисел):

а) для атомів Нітрогену:  $A_r(N) = 14$ ;  $m(N) = 14$  а.о.м.;  $M(N) = 14$  г/моль;

б) для молекул азоту:  $M_r(N_2) = 28$ ;  $m(N_2) = 28$  а.о.м.;  $M(N_2) = 28$  г/моль;

в) для сульфатної кислоти:  $M_r(H_2SO_4) = 98$ ;  $m(H_2SO_4) = 98$  а.о.м.;  $M(H_2SO_4) = 98$  г/моль.

#### 1.4. Закон збереження маси.

В 1756 р. російський вчений М.В. Ломоносов (1711 – 1765), а пізніше – французький вчений А. Лавуазьє (1743 – 1794) встановили, що *сума мас речовин, які вступили в реакцію, дорівнює сумі мас продуктів реакції*. Цей закон, що дістав назву **закону збереження маси**, відіграв дуже важливу роль у розвитку хімії як науки.

З позицій атомно-молекулярного вчення закон збереження маси можна пояснити так. У хімічних реакціях руйнуються хімічні зв'язки у вихідних речовинах, атоми *перегрупуються* і в продуктах реакції виникають нові зв'язки. Атоми при цьому не зникають і не виникають нові, вони входять до складу продуктів реакції в такій самій кількості, в якій містилися у вихідних речовинах. Тому, складаючи рівняння реакцій, необхідно добирати стехіометричні коефіцієнти так, щоб число атомів відповідних елементів у вихідних речовинах і продуктах реакції було однаковим.

Закон збереження маси є окремим випадком більш загального закону збереження матерії. Маса речовин зберігається сталою в процесах, які супроводжуються порівняно невеликими енергетичними змінами, і саме такі порівняно невеликі енергетичні ефекти спостерігаються при перебігу більшості хімічних реакцій. Але в ядерних реакціях ці зміни досить значні, що, відповідно до співвідношення Ейнштейна  $E = \Delta m \cdot c^2$ , призводить до помітних змін мас.

#### 1.5. Закон сталості складу. Валентність.

Закон сталості складу був сформульований французьким вченим Ж.Л. Прустом (1754 – 1826) на основі даних хімічного аналізу великої кількості хімічних речовин.

*Будь-яка чиста речовина, незалежно від способу її добування, має сталий якісний і кількісний склад.*

Виходячи з атомно-молекулярного вчення цей закон можна пояснити тим, що до складу даної конкретної сполуки входять тільки атоми певних елементів (якісний склад) і сполучаються вони в цілком

певних співвідношеннях, які залежать від їхньої валентності (кількісний склад).

**Валентність** – це здатність атомів одного хімічного елемента приєднувати певну кількість атомів іншого хімічного елемента. Чисельно валентність можна визначити за кількістю атомів гідрогену або інших одновалентних атомів, яку може приєднати або замінити атом даного елемента. Коли утворюються складні речовини з двох елементів, атоми сполучаються так, що **добуток числа атомів одного елемента на його валентність дорівнює добутку числа атомів на валентність другого елемента**. Це правило використовують при складанні хімічних формул. Якщо елемент має змінну валентність, то з іншим елементом, наприклад Оксигеном, він може утворювати кілька сполук: CO й CO<sub>2</sub>; CrO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> й CrO<sub>3</sub> та ін. У кожній такій сполуці валентності, а отже, й атомні співвідношення елементів є цілком певними і тому склад сполук при цьому змінюється стрибками.

Закон сталості складу може бути застосований до більшості хімічних сполук, у тому числі до молекулярних сполук з відносно низькою молекулярною масою, а також до йонних сполук. Називають їх **дальтонідами**. Але чимало сполук у певних межах можуть плавно змінювати свій склад (**бертоліди**). Найчастіше до них належать інтерметалічні (міжметалічні) сполуки, високомолекулярні органічні сполуки, деякі оксиди, сульфіді, нітриди тощо. Так, Титан утворює оксиди складу Ti<sub>2</sub>O<sub>2,92-3,12</sub>; TiO<sub>1,9-2,0</sub>; склад ферум(II) сульфіді FeS може змінюватися від Fe<sub>1,1</sub>S до FeS<sub>1,1</sub> залежно від способу приготування зразка.

### 1.6. Закон еквівалентів. Еквівалент та еквівалентні маси.

Із закону сталості складу можна зробити висновок, що при взаємодії атоми елементів сполучаються в цілком певних масових співвідношеннях. Ці співвідношення вивчав англійський вчений Дж. Дальтон. Він ввів поняття про еквівалентні (рівноцінні) маси і сформулював закон еквівалентів: **маси елементів, що реагують, відносяться між собою, як їхні еквівалентні маси:**

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{M_{re}(A)}{M_{re}(B)},$$

де  $M_{re}$  – еквівалентні маси.

Виходячи з положень атомно-молекулярного вчення, цей закон можна пояснити так. У сучасному розумінні **еквівалент** – це частина атома, що припадає на одиницю валентності. Відповідно **еквівалентна маса** – це частина атомної маси, що припадає на одиницю валентності:

$$M_{re} = \frac{A_r}{\text{валентність}}$$

Оскільки в хімічних сполуках між двома елементами загальне число валентностей одного елемента дорівнює загальному числу валентностей іншого елемента, а кожній одиниці валентності відповідає один еквівалент, то й число еквівалентів одного елемента дорівнює числу еквівалентів іншого елемента. Отже, *один еквівалент одного елемента реагує без залишку з одним еквівалентом іншого елемента*. У цьому полягає перевага поняття "еквівалент". Його часто використовують на практиці, особливо в аналітичній хімії, хоч саме це поняття є умовним. Оскільки еквіваленти різних елементів реагують у співвідношенні 1:1, співвідношення мас, які реагують без залишку, відповідають відношенню еквівалентних мас цих елементів.

**Молярна маса еквівалентів ( $M_e$ )** – це маса речовини у грамах, що чисельно дорівнює еквівалентній масі. Наприклад, для Карбону в  $\text{CH}_4$  еквівалент дорівнює;

$$M_{re}(C) = \frac{A_r(C)}{4} = \frac{12}{4} = 3$$

Молярна маса еквівалентів дорівнює  $M_e(C) = 3$  г/моль. Зі зміною валентності елемента змінюються його еквівалент і еквівалентна маса. Так, у сполучі  $\text{CO}$ , якщо валентність Карбону прирівняти до 2, еквівалент дорівнює  $M_{re}(C) = 6$ ; молярна маса еквівалентів дорівнює  $M_e(C) = 6$  г/моль.

### 1.7. Еквівалент і еквівалентні маси складних речовин.

Еквівалент складної сполуки – це така частинка її молекули, яка відповідає одному еквіваленту (тобто атому) Гідрогену в хімічній реакції.

$$M_e(\text{оксиду}) = M_e(\text{елементу}) + 8$$

$$M_e(\text{основи}) = \frac{M(\text{основи})}{n(\text{OH}^-)}$$

$$M_e(\text{кислоти}) = \frac{M(\text{кислоти})}{n(\text{H}^+)}$$

$$M_e(\text{солі}) = \frac{M(\text{солі})}{n(\text{металу}) \cdot \text{валентність}(\text{металу})}$$

### 1.8. Закон кратних співвідношень.

Цей закон тісно пов'язаний із законами сталості складу та еквівалентів і справедливий тільки для дальтонідів. Суть його така:

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

Так, для оксидів Нітрогену  $\text{NO}$  і  $\text{NO}_2$  на 14 одиниць маси Нітрогену припадають відповідно 16 і 32 одиниці маси Оксигену, які відносяться між собою, як 1:2. Еквівалентні маси Нітрогену, що припадають на одну

й ту саму масу Оксигену (на 8 одиниць маси), становлять 7 для  $\text{N}_0$  і 3,5 для  $\text{N}_0_2$  і відносяться між собою, як 2:1.

З цього закону можна дійти висновку, що склад сполук змінюється стрибками, і цей факт можна пояснити тільки на основі уявлень про дискретну (атомістичну) будову речовини. Стрибокподібна зміна складу пов'язана з відповідною зміною атомного співвідношення в сполуках, що утворені двома елементами при зміні валентності, яка набуває значень невеликих цілих чисел.

### **1.9. Закон Авогадро та його наслідки.**

Вивчаючи реакції між газами, французький вчений Гей-Люссак (1778 – 1850) встановив, що виміряні за однакових умов (тиску й температури) об'єми газів, які вступають в реакцію, відносяться один до одного і до об'ємів газоподібних продуктів, як невеликі цілі числа (закон об'ємних відношень). Наприклад, один об'єм водню реагує тільки з одним таким самим об'ємом хлору, утворюючи два об'єми хлороводню. Рівність об'ємів водню і хлору, які реагують між собою, можна пояснити тим, що в рівних об'ємах цих газів міститься однакова кількість частинок. Дальтон і Берцеліус вважали, що цими частинками є атоми й заперечували існування більш складних частинок (молекул) простих речовин. Тоді в наведеному прикладі ( $\text{H} + \text{Cl} = \text{HCl}$ ) в результаті реакції повинен утворитися тільки один об'єм (а не два) хлороводню. Для пояснення об'ємних співвідношень, що спостерігалися насправді, Авогадро висунув гіпотезу про існування більших, ніж атоми, частинок – молекул, причому молекули водню, хлору, кисню, азоту та деяких інших простих речовин – двоатомні. Отже, заслуга Авогадро полягає в тому, що він запровадив у хімію поняття "молекула", яке застосовувалось і до простих, і до складних речовин. Після цього можна було пояснити об'ємні співвідношення, що спостерігалися, якщо припустити, що *в рівних об'ємах різних газів за однакових умов (температури й тиску) міститься однакова кількість молекул*:  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ ; 1 об. + 1 об. = 2 об.

Це положення було названо *законом Авогадро*. Він застосовується тільки для газів, оскільки в газах відстані між молекулами значно більші від власних розмірів молекул. Ці відстані залежать тільки від умов (температури і тиску) і не пов'язані з природою молекул. Тому й кількості молекул різних газів в однакових об'ємах рівні.

Із закону Авогадро можна вивести ряд наслідків, корисних для хімічних розрахунків. Ось деякі з них:

а) рівне число молекул різних газів за однакових умов займають однакові об'єми;

б) молі різних газів за однакових умов займають однакові об'єми (оскільки моль будь-якої речовини містить число Авогадро  $6,022 \cdot 10^{23}$  молекул). Зокрема, за нормальних умов – н.у. (101325 Па і 273 К) молі різних газів займають об'єм 22,4 л. Це – так званий молярний об'єм газу  $V_M$ . Закон Авогадро можна застосовувати за порівняно невисоких тисків, коли розміри молекул набагато менші, ніж відстані між молекулами і сили міжмолекулярної взаємодії можна знехтувати.

### 1.10. Визначення молярних мас газоподібних речовин.

Молярні маси газів визначають, використовуючи закон Авогадро та його наслідки:

1. Якщо відомі маса газу  $m$  і його об'єм за нормальних умов у можна розрахувати масу 22,4 л газу, що відповідає молярній масі:

$$M = \frac{m \cdot 22,4}{V}$$

2. Щоб розрахувати  $M(X)$  за рівнянням Клапейрона-Менделєєва:

$$P \cdot V = \frac{m}{M} R \cdot T$$

треба знати масу газу ( $m$ ), а також його об'єм, тиск і температуру за реальних умов:

$$M = \frac{m \cdot R \cdot T}{P \cdot V}$$

Універсальна газова стала  $R$  у системі одиниць СІ становить 8,314 Дж/(моль·К).

3. Визначають відносну густину газу, який досліджується, водночас з іншим газом з відомою молекулярною масою (відносна густина  $D$  – це відношення густин двох газів за однакових температури і тиску):

$$D = \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{m_1/V_1}{m_2/V_2}$$

Якщо об'єми газів рівні між собою ( $V_1 = V_2$ ), то

$$D = \frac{m_1}{m_2}$$

Відповідно до формули, масу газу можна подати як добуток кількості речовини газу на його молярну масу:  $m_1 = n_1 \cdot M_1$ ;  $m_2 = n_2 \cdot M_2$ . Оскільки об'єми газів рівні між собою, то  $n_1 = n_2$ . Тоді:

$$D = \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}$$

звідки молярна маса газу, що досліджується:



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

Найчастіше  $D$  визначають за воднем або за повітрям. Тоді  $M_2$  дорівнює 2 г/моль або 29 г/моль відповідно.

4. Для розв'язування різноманітних задач з хімії можна запропонувати об'єднаний вираз для знаходження кількості речовини:

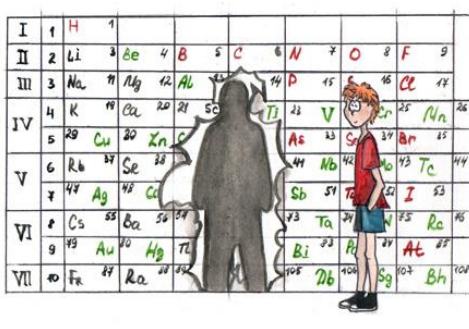
$$n = \frac{m}{M} = \frac{V}{V_M} = \frac{N_x}{N_A} = \frac{P \cdot V}{R \cdot T}$$

Комбінуючи попарно наведені вище співвідношення, можна швидко знайти відповіді на завдання багатьох задач.

### **Запитання для самоконтролю.**

1. Що таке атом ? Що таке молекула?
2. Що називають кількістю речовини? Як можна визначити кількість речовини?
3. Закон сталості складу. Що таке валентність?
4. Що називають еквівалентом? Закон еквівалентів.
5. Формули для визначення еквівалентів неорганічних речовин.

I	1	H	1																	
II	2	Li	3	Be	4	B	5	C	6	N	7	O	8	F	9					
III	3	Na	11	Mg	12	Al	13	Si	14	P	15	S	16	Cl	17					
IV	4	K	19	Ca	20	Sc	21	Ti	22	V	23	Cr	24	Mn	25					
	5	Zn	30	Cu	29	Zn	30	Ga	31	Ge	32	As	33	Se	34	Br	35			
V	6	Rb	37	Sr	38	Y	39	Zr	40	Nb	41	Mo	42	Tc	43					
	7	Kr	36	Ag	47	Cd	48	In	49	Sb	51	Te	52	I	53					
VI	8	Cs	55	Ba	56	La	57	Ce	58	Pr	59	Nd	60	Pm	61	Sm	62			
	9	Ra	88	Ac	89	Th	90	Pa	91	U	92	Np	93	Pl	94	Am	95			
VII	10	Fr	87	Ra	88	Ac	89	Th	90	Pa	91	U	92	Np	93	Pl	94	Am	95	Cm



## РОЗДІЛ 2. БУДОВА ЕЛЕКТРОННИХ ОБОЛОНОК АТОМІВ

### 2.1. Атомне ядро й електронна оболонка. Постулати Бора.

Сучасне вчення про будову атомів стало розвиватися після відкриття і вивчення властивостей електрона та явища радіоактивності. Було встановлено, що електрон має негативний заряд  $1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл, який є найменшим елементарним зарядом і тому прийнятий за відносну одиницю ( $-1$ ). Маса електрона ( $9,1 \cdot 10^{-31}$  кг) становить  $1/1837$  маси атома Гідрогену. Як і багато інших елементарних частинок, електрон має власний магнітний момент (спін), який дуже спрощено можна подати як результат обертання електрона навколо своєї осі. Електрони було виявлено в складі металів, а також інших речовин, на основі чого зроблено висновок про складну структуру атома. Цей висновок підтвердився при вивченні радіоактивного розпаду атомів.

Першу наукову теорію будови атомів запропонував у 1911 р. англійський вчений Е. Резерфорд (1871 – 1937), який вивчав проходження  $\alpha$  - променів (напрявлений потік ядер Гелію  ${}^4_2\text{He}^{2+}$  крізь металічні пластинки з олова або золота. Виявилось, що  $\alpha$  - промені проходять крізь пластинки практично без відхилень, незважаючи на кілька тисяч шарів важких атомів металу на їхньому шляху. Лише для небагатьох  $\alpha$  - частинок спостерігалися відхилення від початкової траєкторії або навіть відскоки. З цього було зроблено висновок, що практично вся маса атома зосереджена в дуже малому об'ємі, названому ядром, а основний об'єм атома заповнений легкими частинками – електронами, які не можуть змінити траєкторію набагато більш важкої  $\alpha$  - частинки. Ядро має позитивний заряд, його радіус становить  $10^{-5} \dots 10^{-4}$  радіуса атома. Під час руху навколо ядра відцентрова сила зрівноважується силою притягання електронів до ядра. Рух електрона навкруг ядра уявлявся аналогічним руху планет навколо Сонця, незважаючи на величезну різницю у розмірах цих систем. Тому запропоновану модель будови атома назвали планетарною. Уявлення

Резерфорда про ядро і електронну оболонку атома – важливий внесок у розвиток науки.

Однак, запропонована Е. Резерфордом модель атома не конкретизувала, якими орбітами рухаються електрони та де ці орбіти знаходяться, деякі її положення суперечили висновкам класичної електродинаміки. Теорія Е. Резерфорда також не могла пояснити, чому світло, що випромінюється збудженими атомами, має не суцільний, а лінійчатий спектр.

Подальшого розвитку теорія будови електронної оболонки атома набула в працях датського вченого Н. Бора (1885 – 1962). При цьому Н. Бор використав висунуте німецьким вченим М. Планком (1858 – 1947) положення про те, що енергія випромінюється не суцільним потоком, а певними порціями (квантами). Енергія кванта залежить від частоти коливань  $\nu$ :

$$E = h \cdot \nu$$

де  $h$  – стала Планка, яка дорівнює  $6,63 \cdot 10^{-34}$  Дж · с, а  $\nu$  змінюється в широких межах, в залежності від чого змінюється енергія випромінювання.

Н. Бор висловив думку, що кванти випромінюються атомом, коли електрони переходять з однієї орбіти на іншу. Щоб пояснити випромінювання атомами квантів з певною енергією, що відповідають утворенню відповідних ліній у спектрі, треба було припустити існування в атомах стаціонарних орбіт з певним запасом енергії. **Н. Бор сформулював два постулати** (положення), які лягли в основу його теорії будови атома:

1. *Електрон в атомі не випромінює енергію, якщо рухається особливими або квантовими орбітами.*

2. *Перехід електрона з більш віддаленої на ближчу до ядра орбіту атома супроводжується випромінюванням кванта, енергія якого дорівнює різниці енергій електрона на цих орбітах:  $h \cdot \nu = E_2 - E_1$*

Розраховані за цим рівнянням частоти ліній у спектрі атомарного водню збіглися з експериментальними. Але теорію Бора не можна було застосувати до багато-електронних атомів, оскільки вона враховувала лише корпускулярні властивості електрона, тим часом як електрон має властивості не тільки частинки, а й хвилі.

## **2.2. Хвильові властивості електрона. Хвильове рівняння.**

Двоїсту корпускулярно-хвильову природу спочатку було встановлено для світла. Явища інтерференції та дифракції пов'язані з хвильовими властивостями світла, а явища фотоелектру і світлового тиску із його корпускулярною природою. Енергію кванта можна визначити як за рівнянням Планка

$$E = h \cdot \nu$$

так і за рівнянням Ейнштейна

$$E = m \cdot c^2, \text{ тобто}$$

$$h \cdot \nu = m \cdot c^2.$$

Оскільки:

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

Якщо відома довжина хвилі, за допомогою цього рівняння легко розрахувати масу кванта.

Французький вчений Луї де Бройль припустив, що двоїста корпускулярно-хвильова природа властива всім матеріальним частинкам, яким відповідає хвильовий характер руху довжина хвилі якого визначається співвідношенням:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot c}$$

Це співвідношення було підтверджено експериментально при вивченні дифракції електронів.

Австрійський вчений Е. Шредінгер (1897 – 1961) та ряд інших вчених розробили основні положення квантової або хвильової механіки, в якій враховано і корпускулярні, і хвильові властивості мікрочастинок. В основі хвильової механіки лежить хвильове рівняння, яке є диференціальним рівнянням другого порядку в частинних похідних. У процесі розв'язання хвильового рівняння знаходять значення хвильової функції  $\psi$  в різних точках навколо ядерного простору у  $(x, y, z)$ . Квадрат хвильової функції  $|\psi|^2$  є пропорційним імовірності перебування електрона в даному елементарному об'ємі з координатами  $x, y, z$ . Отже, квантова механіка не визначає положення електрона в навколо ядерному просторі та його швидкість. Задається лише ймовірність перебування електрона в певному елементарному об'ємі та його енергія.

Розподіл ймовірностей перебування електрона в навколо ядерному просторі зображають у вигляді *електронної хмари*, густина якої в різних ділянках пропорційна ймовірності перебування електрона. Електронна хмарка в принципі нескінченна, але можна виділити таку її частину (рис.2.1). всередині якої перебування електрона найбільш імовірне. Цю область простору називають *орбіталлю*.

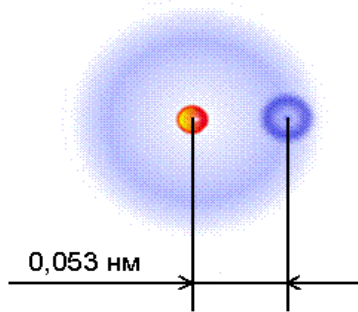


Рис. 2.1. Модель атома Гідрогену.

Розв'язок хвильового рівняння дає нескінченне число значень функцій  $y(y_1, y_2, y_3 \dots y_n)$ , з яких треба вибрати ті, які дійсні, скінченні і відповідають цілком певним значенням енергії  $E_1, E_2, E_3, \dots E_n$ . Кожний з вибраних таким чином розв'язків відповідає певній орбіталі. Найважливіші характеристики орбіталей (енергія, форма, розміщення в просторі) залежать від значень трьох квантових чисел - головного  $n$ , орбітального  $l$  і магнітного  $m_l$ , які виводяться при розв'язанні хвильового рівняння.

### 2.3. Квантові числа. Принцип Паулі.

Головне квантове число характеризує загальний запас енергії електрона в атомі або енергетичний рівень і може набувати цілочисельних значень  $1, 2, 3, \dots \infty$ . Ці значення відповідають номеру енергетичного рівня, який, крім цифр, позначається ще певною літерою латинського алфавіту:

Цифрове позначення рівня	1	2	3	4	5	6	7	..
Позначення латинською літерою	K	L	M	N	O	P	Q	..

Так, якщо  $n = 3$ , електрон перебуває на третьому енергетичному рівні, або М-шарі. Із збільшенням значення  $n$  збільшується запас енергії електрона і зростають розміри електронної хмари. Найпростіша залежність  $E$  від  $n$ , як зазначалося, спостерігається для одноелектронних атомів або йонів ( $H, He^+, Li^{2+}$ ):

$$E_n = -const \frac{1}{n^2}$$

Значення  $const$  залежить від заряду ядра. Для атома Гідрогену, наприклад,  $const = 13,6$  еВ. Розраховане за цією формулою значення  $E$  показує, яку кількість енергії потрібно надати, щоб перевести електрон з енергетичного рівня  $n$  на нескінченний, тобто відірвати його від атома.

Квантовий стан атома з найменшою енергією електрона називається *нормальним* або *основним*, усі інші квантові стани є *збудженими*. З переходом електрона з вищого рівня на нижчий виділяється квант, енергія якого дорівнює різниці енергій відповідних рівнів. Якщо ж електрон переходить з нижчого рівня на вищий, квант енергії відповідно поглинається.

*Орбітальне* квантове число  $l$  характеризує підрівень, на якому перебуває електрон. Це квантове число набуває цілочисельних значень від 0 до  $n - 1$ . Підрівні позначають малими літерами латинського алфавіту, яким відповідають такі числові значення:

Чисельні значення $l$	0	1	2	3
Позначення підрівня	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>

В багатоелектронних атомах електрони зазнають не тільки притягання до ядра, але й відштовхуються один від одного. Тому в таких атомах електрони, що перебувають на різних підрівнях, різняться за енергією, причому із зростанням  $l$  енергія підрівнів у межах того самого рівня збільшується. Наявність підрівнів на енергетичних рівнях впливає з розв'язання хвильового рівняння і підтверджується вивченням атомних спектрів. На кожному рівні  $l$  може набувати  $n$  значень, тобто число підрівнів відповідає номеру рівня. Так, на другому рівні ( $n = 2$ )  $l$  набуває двох значень: 0 і 1. Це відповідає наявності підрівнів *s* і *p*, які позначаються  $2s$  і  $2p$ . На четвертому енергетичному рівні  $l$  набуває чотирьох значень: 0, 1, 2 і 3, і тому цей рівень складається з чотирьох підрівнів:  $4s$ ,  $4p$ ,  $4d$  і  $4f$ .

Зі зміною  $l$  змінюється не тільки енергія електронів, а й форма орбіталей. Так, *s*-орбіталі мають кулясту форму, *p*-орбіталі - форму гантелі, *d*-орбіталі - найчастіше мають вигляд двох схрещених гантелей, *f*-орбіталі мають ще складнішу форму (рис. 2.2.).

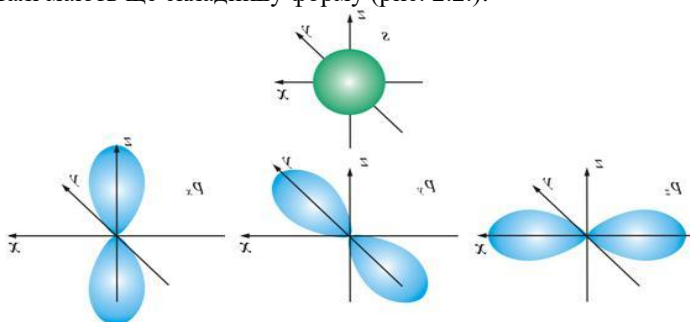


Рис. 2.2. Форма і орієнтація орбіталей у просторі

Розв'язок хвильового рівняння показує також, що орбіталі одного підрівня можуть мати різну орієнтацію в просторі. Це було підтверджено експериментально при вивченні спектрів для атомів, розміщених у магнітному полі.

Орієнтація орбіталей у просторі залежить від значень *магнітного* квантового числа  $m_l$ . Це квантове число на кожному підрівні може набувати всіх можливих цілих значень від  $-l$  до  $+l$ , включаючи 0, тобто  $(2 \cdot l + 1)$  значень. Отже, значення магнітного квантового числа залежать від орбітального квантового числа. Так, на s-підрівні  $m_l$  набуває тільки одного значення – 0, оскільки  $l = 0$ . Тому s-підрівні зображають однією кулястою s- орбітальною.

На p-підрівні, де  $l = 1$ ,  $m_l$  набуває трьох значень:  $-1, 0, +1$ , кожному з яких відповідає окрема p-орбіталь (всього три орбіталі). Зорієнтовані p-орбіталі вздовж осей координат, тому їх позначають  $p_x, p_y, p_z$ . (рис. 2.2). На d-підрівні ( $l = 2$ )  $m_l$  набуває п'яти значень:  $-2, -1, 0, 1, 2$ , що відповідає п'яти різним орієнтаціям d-орбіталі. І, нарешті, на f -підрівні ( $l = 3$ )  $m_l$  набуває семи значень:  $-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ , кожному з яких відповідає своя f-орбіталь, усього сім орбіталей.

Отже, число орбіталей на кожному підрівні відповідає числу значень  $m_l$ , тобто  $(2 \cdot l + 1)$ . **Кожна електронна орбіталь в атомі характеризується певним набором квантових чисел  $n, l, m_l$ .** Схематично її зображають у вигляді клітинки і називають енергетичною коміркою. Загальне число орбіталей на кожному енергетичному рівні дорівнює  $n^2$ .

**Спінове квантове число.** Електрон має власний магнітний момент, який називається спіном. Вектор спіна може зорієнтуватися відносно вектора зовнішнього магнітного поля двома різними способами. Відповідно до цього введено спінове квантове число  $m_s$ , яке може набувати двох значень:  $+1/2$  і  $-1/2$ . У наближеному модельному зображенні це пов'язують з рухом електрона навколо власної осі за та проти стрілки годинника.

Таким чином, кожен електрон в атомі характеризується чотирма квантовими числами. Три з них -  $n, l, m_l$  - характеризують орбіталь, на якій перебуває електрон, четверте  $m_s$  - орієнтацію вектора спіна. Швейцарський вчений В.Паулі (1900 – 1958) сформулював важливий принцип, який ще називають "забороною" Паулі:

**В атомі не може бути навіть двох електронів з однаковими значеннями чотирьох квантових чисел.**

Електрони, що перебувають на різних орбіталах, відрізняються хоча б одним з трьох квантових чисел  $n, l$  або  $m_l$ , набір яких характеризує певну електронну орбіталь. Якщо ж вони перебувають на одній орбіталі,

відмінність може спостерігатися тільки стосовно квантового числа  $m_s$ . Але  $m_s$  набуває лише двох значень. Тому можна зробити висновок: **на одній орбіталі (в енергетичній комірці) може знаходитись не більше двох електронів, які характеризуються протилежними значеннями  $m_s$** . Перебування в цій комірці третього електрона означало б, що у двох електронів усі чотири квантові числа рівні між собою, а це суперечить принципу Паулі.

Використовуючи принцип Паулі, можна розрахувати максимальне число електронів на енергетичних рівнях і підрівнях. Число орбіталей на підрівні дорівнює  $2 \cdot l + 1$ , а число електронів  $2 \cdot (2 \cdot l + 1)$ . Підставивши  $l = 0, 1, 2$  і  $3$  для  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - і  $f$ -підрівнів, знаходимо, що максимальне число електронів на цих підрівнях становить 2, 6, 10 і 14.

#### 2.4. Заповнення електронами підрівнів. Правило Хунда.

Заповнення електронами підрівнів залежить від їхньої енергії. Згідно з **принципом найменшої енергії** спочатку заповнюються підрівні з меншою енергією. Раніше зазначалося, що енергія електронів залежить від значень двох квантових чисел  $n$  і  $l$ . У зв'язку з цим можна сформулювати правило, що визначає послідовність заповнення підрівнів електронами:

**Спочатку заповнюються підрівні, в яких сума головного й орбітального квантових чисел є найменшою; якщо ж для кількох підрівнів ця сума однакова, то нижчу енергію має підрівень з меншим значенням  $n$  (правило В. М. Клечковського).**

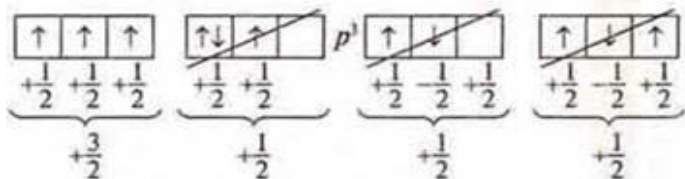
Найменше значення  $n$  дорівнює 1, а  $l = 0$ , тому першим заповнюється електронами  $s$ -підрівень. Сумі  $n + l = 2$  відповідає підрівень  $2s$  ( $n = 2, l = 0$ ). Підрівень  $n = 1, l = 1$  неможливий, бо значення  $l$  завжди менші від  $n$ . Тому після  $1s$ -підрівня заповнюється підрівень  $2s$ . Сумі  $n + l = 3$  відповідають значення  $n = 2, l = 1$  ( $2p$ -підрівень) і  $n = 3, l = 0$  ( $s$ -підрівень), але  $2p$ -підрівень заповнюється раніше, ніж  $3s$  бо  $2p$ -підрівню відповідає менше значення  $n$ . Міркуючи аналогічно, можна вивести послідовність, у якій підрівні розміщуються в порядку зростання енергії:

підрівні	$1s$	$2s$	$2p$	$3s$	$3p$	$4s$	$3d$	$4p$	$5s$	
$n + l$	1+0	2+0	2+1	3+0	3+1	4+0	3+2	4+1	5+0	
підрівні	$4d$	$5p$	$6s$	$4f$	$5d$	$6p$	$7s$	$5f$	$6d$	$7p$
$n + l$	4+2	5+1	6+0	4+3	5+2	6+1	7+0	5+3	6+2	7+1

Для близьких за енергією підрівнів  $4s$  і  $3d$ ;  $5s$  і  $4d$ ;  $4f$  і  $5d$ ;  $5f$  і  $6d$ ) можуть спостерігатися відхилення від наведеної послідовності. При цьому один (іноді два) електрони займають підрівень, розміщений



праворуч у наведеному ряді. Це явище дістало назву "провалу" (проскоку) електрона. Електрони, розміщені на одному підрівні, мають однакові значення  $n$  і  $l$  тому (якщо немає зовнішніх полів) однакову енергію, незалежно від того, на якій орбіталі вони розташовані. Через це можна припустити кілька варіантів розміщення електронів в межах одного неповністю заповненого підрівня. Наприклад, якщо на  $p$ -підрівні перебувають три електрони, можна припустити такі їхні стани:



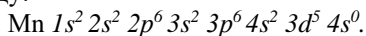
За правилом, яке сформулював німецький вчений Ф. Хунд (1896 – 1984), електрони на орбіталях одного підрівня розподіляються так, щоб їхнє сумарне спінове число було максимальним.

Оскільки електрони – це негативно заряджені частинки, вони відштовхуються один від одного і тому займають різні орбіталі, не спарюючись. Такий стан найбільш енергетично вигідний. Коли ж вільних комірок на підрівні не залишається, електрони починають спарюватися. Саме в цьому полягає фізичний зміст правила Хунда.

## 2.5. Електронні конфігурації атомів і електронні схеми.

Електронні конфігурації атомів відображають розподіл електронів на енергетичних рівнях і підрівнях, а електронні схеми, крім того, ще й розміщення їх по орбіталях (енергетичних комірках).

Складання електронних конфігурацій починається з визначення загального числа електронів у атомі, яке дорівнює заряду його ядра або порядковому номеру елемента в періодичній системі. Електронні підрівні заповнюються електронами в порядку зростання енергії. На підрівнях, що мають менші значення енергії, розміщують максимальну кількість електронів, відповідно до принципу Паулі. Останній підрівень, що має більшу енергію, може виявитися незавершеним. Далі йдуть вакантні (вільні) підрівні. Наприклад, для елемента № 25 (мангану) розміщенню 25 електронів на підрівнях у порядку зростання енергії відповідає послідовність :за якою легко скласти електронну конфігурацію, що демонструє **розподіл електронів на енергетичних рівнях**, тобто послідовно (один за одним) записуються підрівні одного енергетичного рівня. Електронна конфігурація атома Мангану набуває вигляду:



При складанні електронно-конфігураційної схеми енергетичні рівні і підрівні розміщують у послідовності зростання енергії. Для неповністю заповненого  $3d$ -підрівня розподіл електронів по орбіталях відповідає правилу Хунда.

## **2.6. Періодичний закон у формулюванні Д.І.Менделєєва та структура періодичної системи елементів.**

Російський вчений Д. І. Менделєєв (1834 – 1907) встановив, що існує закономірний зв'язок властивостей елементів та сполук елементів з їх атомними масами. Зі збільшенням атомної маси закономірно змінюються валентності елементів, їх металічні і неметалічні властивості, кислотно-основні властивості оксидів та гідратів цих оксидів.

Дійсно, від натрію до хлору поступово зростає найвища валентність елементів, послаблюються металічні та посилюються неметалічні властивості, а властивості вищих оксидів змінюються від основних, через амфотерні і до кислотних. Далі з ростом атомної маси з'являються елементи, схожі за властивостями з елементами, що розміщені вище. Так, елемент Калій ( $A_r = 39,098$ ) за своїми властивостями дуже схожий на Натрій; Кальцій ( $A_r = 40,08$ ) – на Магній і так далі. Таку залежність Д. І. Менделєєв назвав періодичною і у 1869 році сформулював періодичний закон:

***Властивості простих тіл, а також форми і властивості сполук елементів перебувають у періодичній залежності від атомних ваг елементів.*** Графічним виразом цього закону є періодична система. Найважливішими структурними і смисловими поняттями системи є періоди, групи і підгрупи.

***Періодом називається*** ряд елементів, розташованих у порядку зростання атомних мас, в якому властивості елементів закономірно змінюються від лужного металу до галогену та інертного газу. Винятком є перший період, в якому містяться тільки два елементи – Гідроген та Гелій, причому у Гідрогену деякою мірою поєднуються властивості як лужних металів, так і галогенів. Якщо елементи одного періоду розмістити під аналогічними за властивостями елементами іншого періоду, то на одній вертикалі закономірно розташуються елементи, які створюють одну підгрупу. Отже, підгрупа – це вертикальний стовпчик хімічних елементів, схожих за властивостями в усіх найважливіших ступенях окиснення. Елементи другого та третього періодів (типові за визначенням Д.І.Менделєєва) і аналогічні з ними за властивостями елементи четвертого – шостого (великих) періодів разом створюють головну підгрупу (або підгрупу А). Схожі між собою елементи великих періодів, які не увійшли до головної підгрупи, складають побічну

підгрупу (підгрупа В). Елементи двох підгруп (головної і побічної), що мають спільні властивості лише в найвищому ступені окиснення, складають одну групу. Номер групи найчастіше збігається з найвищим ступенем окиснення усіх елементів, що входять до неї.

Розроблений Менделєєвим варіант періодичної системи, в якому елементи великих періодів розбиті на два ряди, називається **короткоперіодним**. Він наведений у посібнику. Пізніше були створені й інші варіанти побудови періодичної системи, серед яких найчастіше використовують так званий довгоперіодний варіант, запропонований Н.Бором, де головні й побічні підгрупи розміщені окремо одна від одної, а елементи як малих так і великих періодів розміщують в один горизонтальний ряд.

У періодичній системі три пари елементів (Te і I, Co і Ni, Ag і K) розміщені не в порядку зростання їх атомних мас. Розташовуючи такі елементи в системі, Д. І. Менделєєв віддавав перевагу аналогії хімічних властивостей. Тому Te розміщений у підгрупі халькогенів, I – у підгрупі галогенів, Ag – серед інертних газів, а калій K – у підгрупі лужних металів. У 1910 – 1911 рр. було відкрито ізотопи. Існування ізотопів, гак само як і розміщення деяких елементів не в порядку зростання їх атомних мас, суперечило формулюванню періодичного закону, запропонованому Д.І. Менделєєвим. Подальшого розвитку періодичний закон дістав після вивчення рентгенівських спектрів атомів хімічних елементів.

## **2.7. Рентгенівські спектри. Закон Мозлі. Сучасне формулювання періодичного закону.**

Рентгенівські спектри виникають, коли електрони, що рухаються з великою швидкістю, співударяються з антикатодом рентгенівської трубки. Рентгенівське випромінювання дає лінійчатий спектр, в якому можна виділити кілька серій ліній. Ці серії позначаються буквами *K, L, M, N* і т.д. Лінії в серіях позначаються буквами *a, b, c* в порядку зменшення довжин хвиль.

Англійський вчений Г. Мозлі (1887 – 1915) вивчав, як змінюється рентгенівський спектр із зміною природи речовини, розміщеної на антикатоді. Виявилось, що із зростанням порядкового номера елемента металу- антикатада довжини хвиль *X* всіх ліній поступово зменшувались, причому спостерігалась **лінійна залежність кореня квадратного з обернених величин довжин хвиль рентгенівського випромінювання від порядкового номера елемента** (закон Мозлі):

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = a(N - b)$$

де  $a$  і  $b$  – константи, які залежать від того, до якої частини спектра віднесено це рівняння,  $N$  – порядковий номер елемента.

Закон Мозлі теоретично пояснив Бор. Коли на метал діють електрони високої енергії, то із внутрішніх енергетичних рівнів атомів видаляються електрони, а на звільнені місця переходять електрони з вищих рівнів. Кожному такому електронному переходу відповідає випромінювання кванта цілком певної енергії, тобто з'являється окрема лінія в спектрі (другий постулат Бора). Коли електрони переходять з вищих рівнів на  $K$ -рівень, виникає  $K$ -серія ліній, з переходом на  $L$ -рівень –  $L$ -серія і т.д. Якщо розглянути якийсь конкретний перехід електрона, то для різних атомів енергія виділених квантів має бути тим більшою, чим більший заряд ядра атома  $Z$ . Відповідно до цього з теорії Бора можна вивести співвідношення:

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = a(Z - b)$$

де  $Z$  – заряд ядра атома.

Якщо порівняти його зі співвідношенням, яке вивів Мозлі на основі експериментальних досліджень, то можна зробити висновок, що порядковий номер елемента збігається з зарядом ядра атома. Закон Мозлі дав змогу визначити заряди ядер атомів і, найголовніше, встановити, що *порядок розміщення елементів у періодичній системі, а отже, і їхні властивості визначаються зарядом ядра атома*. У зв'язку з цим періодичний закон дістав нове формулювання:

***Властивості хімічних елементів, а також форми і властивості їх сполук перебувають у періодичній залежності від зарядів ядер атомів.***

Було також уточнено поняття елемент як сукупність атомів з однаковим зарядом ядра; визначено місце ізотопів у періодичній системі: оскільки це атоми одного й того самого елемента (однаковий заряд ядра) з аналогічними хімічними властивостями, то їх помістили в одну клітинку системи. Пари елементів  $Ag - K$ ,  $Co - Ni$ ,  $Te - I$  виявилися розташованими у відповідності із зростанням зарядів ядер, а порушення в закономірності збільшення атомних мас пояснюються тим, що атомні маси елементів не завжди зростають при збільшенні зарядів атомних ядер.

## **2.8. Структура періодичної системи в світлі теорії будови атома.**

Кожний період, крім першого, починається з лужного металу. Ці елементи легко віддають один електрон, набуваючи заряду  $+1$ . Можна припустити, що у лужних металів починається будова нового енергетичного рівня, на якому з'являється один електрон. Отже, період

починається заповненням нового енергетичного рівня, а елементи одного й того самого періоду мають однакове число енергетичних рівнів. Таким чином, **номер періоду відповідає числу енергетичних рівнів** або значенню головного квантового числа для електронів зовнішнього енергетичного рівня.

Була наведена послідовність заповнення підрівнів електронами, яка визначається сумою квантових чисел  $n$  і  $l$ . Оскільки будова енергетичного рівня починається з відповідного  $s$  - підрівня, то першим у кожному періоді є елемент, у якого починає заповнюватися  $ns$  - підрівень ( $n$  - номер періоду). Відповідно до цього з послідовності, можна виділити підрівні, що є валентними для елементів кожного періоду. Кожний період починається заповненням  $ns$  - підрівня й закінчується заповненням  $np$  - підрівня (крім першого, оскільки  $1p$ -підрівень не існує).

Підрівні, що містяться між  $ns$  - і  $np$  -, визначаються за правилом Клечковського. Наприклад, треба визначити, які підрівні заповнюються у елементів шостого періоду. Цей період починається з заповнення  $6s$  -, а закінчується заповненням  $6p$  - підрівня. Для  $6p$  - підрівня  $n = 6$ ,  $l = 1$ . Суми  $n + l$ , яка дорівнює 7, відповідають ще три комбінації ( $n + l$ ):  $n = 4$ ,  $l = 3$  ( $4f$ - підрівень);  $n = 5$ ,  $l = 2$  ( $5d$ - підрівень);  $n = 7$ ,  $l = 0$  ( $7s$  - підрівень). Підрівні  $4f$  та  $5d$  відповідно до правила Клечковського за енергією розміщені між підрівнями  $6s$  та  $6p$ , отже у атомів елементів шостого періоду електронами заповнюються підрівні  $6s$   $4f$   $5d$   $6p$ .

**Число елементів у періоді відповідне числу електронів, які можуть розміститися на підрівнях, що заповнюються в даному періоді.** Наприклад, в першому періоді будується електронами  $1s$  - підрівень, тому тут можуть бути тільки два елементи: у одного з яких – один електрон ( $1s^1$ ), у другого – два електрони ( $1s^2$ ). Аналогічно визначається число елементів і в інших періодах. Залежно від того, який підрівень у атома будується електронами, розрізняють  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - і  $f$ -елементи. На початку кожного періоду містяться два  $s$ - елементи, в кінці шість  $p$ - елементів. Між ними у великих періодах розташовуються  $d$ - і  $f$ -елементи.

**Схожість хімічних властивостей елементів пов'язана з періодичним повторенням будови валентних підрівнів** (на останньому та передостанньому рівнях). У типових елементів (елементи другого і третього періодів) заповнюються електронами  $s$  - і  $p$  - підрівні зовнішнього енергетичного рівня. Таку ж електронну будову, а отже і властивості, мають ті елементи великих періодів, у яких також заповнюються  $ns$  - і  $np$  - підрівні. Усі ці елементи  $s$  - і  $p$  -) належать до головних підгруп. Побічні підгрупи складають  $d$ - і  $f$ - елементи. Вони не

мають аналогів серед типових, оскільки у них іде забудова  $d$  - або  $f$  - підрівня.

**Номер групи** у світлі вчення про будову атома, як правило, відповідає **числу електронів на валентних підрівнях**. У елементів головних підгруп – це сума електронів на  $s$  - і  $p$  - підрівнях зовнішнього енергетичного рівня. Так, атоми, в яких будова зовнішнього рівня виражається формулами  $ns^1np^0$ ,  $ns^2np^0$ ,  $ns^2np^1$ , ...,  $ns^2np^6$ , належать відповідно до I, II, III, ..., VIII груп.

У елементів побічних підгруп валентними є  $d$  - підрівень передостаннього рівня і  $s$  - підрівень зовнішнього енергетичного рівня, тобто  $(n-1)-d$  і  $ns$  - підрівні. У першого  $d$  - елемента (скандію) на валентних підрівнях ( $3d^14s^2$ ) перебувають три електрони і він належить до III групи. Титан ( $3d^24s^2$ ) і Ванадій ( $3d^34s^2$ ) належать відповідно до IV і V груп. Розміщеному далі Хрому повинна відповідати електронна конфігурація ( $3d^44s^2$ ) але один електрон з енергетично вигіднішого  $4s$  - підрівня ( $n + l = 4 + 0$ ) переходить на  $3d$  - підрівень ( $n + l = 3 + 2$ ). Такий перехід електрона називають "**провалом**" або "**проскоком**". В результаті виникає електронна конфігурація  $3d^54s^1$ . Провал електрона для Хрому пояснюється тим, що наполовину заповнені підрівні енергетично більш стійкі. Оскільки провал електрона не змінює загального числа валентних електронів, хром належить до VI групи. За Хромом ідуть Манган ( $3d^54s^2$ ), і Ферум ( $3d^64s^2$ ), які відповідно до числа валентних електронів перебувають у VII і VIII групах. У Кобальту ( $3d^74s^2$ ) та Ніколю ( $3d^84s^2$ ), число валентних електронів сягає дев'яти і десяти. Але ці елементи за властивостями досить близькі до Феруму, тому їх недоцільно відносити до IX і X груп, Co і Ni умовно розміщені у восьмій групі. У наступного елемента – Купруму – внаслідок провалу електрона виникає електронна конфігурація ( $3d^{10}4s^1$ ). Тут провал пояснюється тим, що повністю заповнений підрівень (в даному разі  $3d^{10}$ ) має підвищену стійкість. Купрум відносять до I групи, оскільки електрони завершеного  $d$  - підрівня при визначенні номера групи не враховують. Останній  $d$  - елемент четвертого періоду – Цинк ( $3d^{10}4s^2$ ) – належить до II групи.

Аналогічно визначається номер групи у  $d$  - елементів п'ятого і шостого періодів. Отже, валентні підрівні  $d$  - елементів можна виразити загальною формулою  $(n - 1)d^b ns^a$ , де  $a$  – найчастіше дорівнює 2 (рідше 1 або 0). Якщо  $(a + b) < 8$ , сума  $a + b$  відповідає номеру групи. Коли  $(a + b)$  дорівнює 9 або 10, елементи умовно відносяться до восьмої групи. Це Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt. Якщо  $b = 10$ , елементи відносять до першої  $[(n - 1)d^{10} ns^1]$  або другої  $[(n - 1)d^{10} ns^2]$  групи підгрупи міді і цинку). Усі  $d$  - елементи містяться в побічних підгрупах.

Особливе місце в періодичній системі належить  $f$ -елементам. Вони з'являються в шостому ( $4f$ -елементи) і сьомому ( $5f$ -елементи) періодах. Коли заповнюється  $4f$ -підрівень, добудовується електронами четвертий енергетичний рівень, який ззовні є третім. Зовнішній рівень, на якому містяться два  $5s$ -електрони, і передостанній, що має вісім ( $5s^1 5p^6 5d^1$ ) електронів, залишаються незмінними. Внаслідок цього хімічні властивості  $4f$ -елементів дуже близькі між собою. У елементів Ce, Gd, Lu на  $5d$ -підрівні з'являється один електрон, і на передостанньому енергетичному рівні знаходиться дев'ять електронів ( $5s^2 5p^6 5d^1$ ), але за хімічними властивостями вони мало чим відрізняються від інших  $4f$ -елементів. Тому всі ці елементи об'єднують у сімейство лантанодів (*oid* – з латинської перекладається як брат). У коротко періодному варіанті періодичної системи вони займають одну клітинку з Лантаном, на який вони всі схожі за властивостями (тобто період VI, група III, підгрупа побічна). Ці елементи винесені з періодичної системи і розміщені в горизонтальний ряд під нею.  $5f$ -елементи об'єднані в сімейство актиноідів (брати Актинію) і займають одне місце з актинієм: період VII, група III, підгрупа побічна. Як і лантаніди, вони винесені з періодичної системи і розміщені в горизонтальний ряд під лантанідами.

## 2.9. Найважливіші властивості елементів.

Властивості елементів можна поділити на *періодичні і неперіодичні*. До неперіодичних належать, наприклад, довжини хвиль рентгенівського випромінювання атомами (закон Мозлі), розміри орбіталей та деякі інші. Але більшість властивостей елементів є періодичною функцією заряду ядра. Для характеристики *хімічних властивостей* найважливіше розглянути розміри атомів та їхню здатність віддавати і приймати електрони.

Під *радіусом атома* розуміють відстань від ядра до теоретично розрахованого положення головною максимуму електронної густини зовнішнього енергетичного рівня. Це так званий орбітальний радіус. Але ізольовані атоми найчастіше не існують, вони сполучені з іншими атомами тим або іншим типом хімічного зв'язку. Тому визначають ефективні радіуси атомів по міжядерних відстанях у молекулах та твердих речовинах. Для визначення радіусів атомів металів величину міжядерної відстані ділять навпіл. Ковалентні радіуси також відповідають половині відстані між ядрами атомів у простих речовинах з одинарними зв'язками (наприклад  $C_{12}$ ,  $V_{G2}$ , алмаз). Довжина одинарного ковалентного зв'язку дорівнює сумі ковалентних радіусів, тому, знаючи довжину зв'язку та ковалентний радіус одного з атомів, можна визначити радіус іншого атома.

Здатність атомів віддавати електрони характеризується **енергією іонізації (I)**. Це – мінімальна енергія, необхідна для відриву електрона від ізолизованого атома, що перебуває в нормальному стані:

$$A^0 - ne = A^{n+} - I$$

Енергія іонізації залежить від заряду ядра, екрануючої дії електронів внутрішніх енергетичних рівнів, радіуса атома та будови зовнішнього енергетичного рівня.

**Енергія спорідненості з електроном E** характеризує здатність ізолизованого атома приєднувати електрон:

$$A^0 + ne = A^{n-} + E.$$

Це та енергія, яка виділяється в результаті приєднання електрона до атома, що перебуває в нормальному стані. За абсолютним значенням вона звичайно менша від енергії іонізації. Залежить **E** від тих самих факторів, що і енергія іонізації, але найістотніше на її величину впливає електронна будова зовнішнього рівня: найбільші значення **E** спостерігаються у атомів, яким бракує до завершення рівня одного або двох електронів.

Коли утворюються хімічні зв'язки, важливо встановити, до якого атома зміщуються спільні електрони, та оцінити межі такого зміщення. Напрямок зміщення залежить від того, наскільки кожен з атомів - партнерів по зв'язку здатний утримувати свої електрони і притягувати додаткові (чужі) електрони. Тому було запроваджене поняття **електронегативності (EN)**, яке характеризує відносну здатність атома певного елемента зміщувати до себе електрони хімічного зв'язку. Один із способів розрахунку електронегативності полягає у тому, що її величину визначають як півсуму енергій іонізації і спорідненості з електроном:

$$EN = \frac{1}{2} \cdot (I + E)$$

Ця величина вимірюється в електрон-вольтах на атом (eV) чи в кілоджоулях на моль атомів(кДж/моль). **Спільні електрони хімічного зв'язку зміщуються до атома з більшою електронегативністю.**

## 2.10. Ступінь окиснення.

**Заряди, що виникли б на атомах за умови утворення 100%-го іонного зв'язку** (тобто повного зміщення спільних електронних пар до атомів з більшою електронегативністю), називаються **ступенем окиснення**.

Це поняття є умовним, але ним широко користуються в хімії при складанні формул речовин та рівнянь окисно- відновних реакцій, систематизації сполук елементів тощо. Ступінь окиснення обчислюють математично. Тому важливо знати правила визначення ступенів



окиснення елементів за формулами, а також вміти передбачити їх значення за положенням елемента у періодичній системі.

Якщо відомий склад (формула) речовини, то ступінь окиснення можна визначити, користуючись певними *правилами*:

1. Для простих речовин (наприклад,  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $S_8$ ,  $Na$ ,  $Fe$  і т.д.) ступені окиснення всіх атомів можна вважати рівними нулю.

2. В складних речовинах ступінь окиснення даного елемента можна визначити, якщо відомі ступені окиснення інших елементів, виходячи з того, що алгебраїчна сума зарядів усіх атомів у сполуці дорівнює *нулю*, а у складному іоні – його заряду. Наприклад, при визначенні ступеня окиснення Сульфуру в сполуці  $K_2SO_4$  можна вважати, що ступінь окиснення атома Калію, як і всіх лужних металів, дорівнює +1, атома Оксигену – -2 (це -найстійкіший ступінь окиснення Оксигену). Тоді, позначивши ступінь окиснення  $S$  за  $x$ , складемо рівняння:  $(+1) \cdot 2 + x + (-2) \cdot 4 = 0$ , звідки  $x = +6$ .

3. Для речовин, які мають складну молекулярну будову, треба записати структурну формулу і, користуючись значеннями відносних електронегативностей атомів, визначити кількість та напрямок зміщення спільних електронних пар. Так, розглядаючи структурну формулу оцтової кислоти можна помітити, що до атома Карбону в групі  $CH_3$  зміщуються три електронні пари від трьох атомів Гідрогену, зв'язок  $C - C$  можна вважати неполярним: тоді ступінь окиснення цього атома Карбону дорівнює -3 (атомів Гідрогену + 1). В групі  $COOH$  три електронні пари, навпаки, зміщені від атома Карбону до атомів Оксигену, і тому для цього атома Карбону ступінь окиснення +3 (у атомів Оксигену -2).

Ступені окиснення атомів у сполуках можна передбачити, виходячи з положення елемента в періодичній системі та його електронної будови в нормальному та збудженому станах.

Так, у атомів  $s$  - елементів на валентних підрівнях міститься, відповідно, один або два електрони, які вони досить легко віддають атомам більш електронегативних елементів. Тому для цих елементів у сполуках характерні *позитивні ступені окиснення, які відповідають номеру групи*. Винятки – атоми Гідрогену та Гелію. Атом Гідрогену може мати також негативний ступінь окиснення -1, тому що після того, як цей атом приймає один додатковий електрон, його перший енергетичний рівень стає завершеним. Гелій – інертний елемент, його ступінь окиснення завжди дорівнює 0.

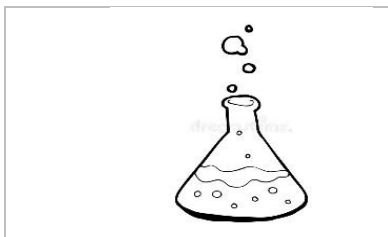
Для  $p$  - елементів характерними є такі *позитивні ступені окиснення*, які відповідають кількості неспарених електронів у нормальному та збудженому станах. Так, для Хлору можливі позитивні

ступені окиснення +1, +3, +5 та +7. З елементами, які мають меншу електронегативність (металами, Гідрогеном),  $p$  - елементи утворюють сполуки, в яких вони мають негативні ступені окиснення. Відомо, що атоми  $p$  - елементів містять на зовнішньому рівні таку кількість електронів, яка відповідає номеру групи. Приймаючи додаткові електрони, вони найчастіше добудовують зовнішній енергетичний рівень до конфігурації найближчого інертного газу ( $ns^2np^6$ ). Тому максимальне значення негативного ступеня окиснення відповідає числу цих додаткових електронів.

Усі  $d$  - елементи – метали, тому негативні ступені окиснення для них не характерні. Валентними у цих елементів є  $ns$  - та  $(n - 1)d$  - електрони. Тому найвищий ступінь окиснення відповідає сумарній кількості цих електронів (якщо дана сума не перевищує 8), найнижчий ступінь окиснення відповідає нулю. Найбільш поширений ступінь окиснення  $d$  - елементів відповідає кількості зовнішніх  $ns$  -електронів, тобто + 2. У  $d$  - елементів 1-ї групи внаслідок проскоку електронів на  $ns$  - підрівні міститься один електрон, а  $(n - 1)d$  - підрівень є завершеним:  $(n - 1)d^{l_0}ns^1$ . У цих елементів ступінь окиснення може дорівнювати +1.

#### **Запитання для самоконтролю.**

1. Назвати постулати Н. Бора.
2. Назвати квантові числа. Як вони позначаються і що означає кожне квантове число?
3. Як читається принцип Паулі? Пояснити його.
4. Як читається правило Хунда? Пояснити його застосування.
5. В чому суть правил Клечковського? Привести приклад його застосування.



### РОЗДІЛ 3. КЛАСИФІКАЦІЯ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ

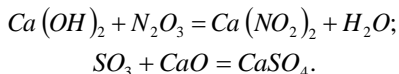
Найважливішими класами неорганічних сполук за функціональними ознаками є: оксиди, кислоти, основи, амфотерні гідроксиди, солі.

#### **3.1. Оксиди: номенклатура, способи одержання, хімічні властивості.**

*Оксидами* називаються бінарні оксигеновмісні сполуки, в яких Оксиген виявляє негативний ступінь окиснення  $-2$ . Отже, до оксидів належать майже всі бінарні сполуки елементів з Оксигеном, крім сполуки Оксигену з Флуором  $OF_2$ . Ця сполука відноситься до флуоритів, оскільки Оксиген в ній має ступінь окиснення  $+2$ . За хімічними властивостями оксиди поділяються на солетворні і несолетворні. Солетворні в свою чергу поділяються на основні, кислотні та амфотерні.

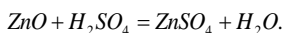
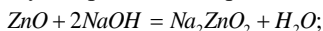
*Основними оксидами* називаються оксиди, гідрати яких є основами. До основних оксидів належать оксиди металів (не всі):  $Li_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $MnO$ ,  $CrO$ ,  $BaO$ ,  $CaO$  та інші. Основні оксиди здатні реагувати з ангідридами кислот та кислотами і не реагують з основними оксидами та основами.

*Кислотними оксидами* називаються оксиди, які з водою утворюють кислоти. Тому кислотні оксиди часто називають ангідридами кислот. До кислотних оксидів належать  $V_2O_5$ ,  $CrO_3$ ,  $MnO_3$ ,  $SO_3$ ,  $CO_2$  тощо. Кислотні оксиди не взаємодіють між собою і з кислотами, вступають у реакції з основними оксидами та основами. Наприклад:



В результаті таких реакцій утворюються солі.

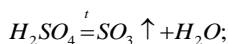
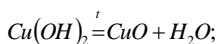
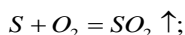
*Амфотерні оксиди* одночасно виявляють властивості кислотних і основних оксидів: у разі дії на них кислот або ангідридів вони ведуть себе як основні, а в разі дії основних оксидів або основ – як кислотні. Наприклад, амфотерний цинк оксид  $ZnO$  з натрій гідроксидом і сульфатною кислотою реагує за рівняннями реакцій:



До амфотерних оксидів належать:  $Al_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $BeO$ ,  $SnO$ ,  $SnO_2$  тощо. Амфотерні оксиди у воді не розчиняються.

Якщо метал утворює декілька оксидів, то основними, як правило, бувають ті, в яких метал виявляє нижчий ступінь окиснення. Оксиди, в яких метал знаходиться в проміжному ступені окиснення здебільшого амфотерні, а оксиди, в яких метали виявляють ступені окиснення 5, 6, 7 майже завжди кислотні.

Найпростіші оксиди добувають безпосереднім окисненням елементів киснем, термічним розкладанням основ, кислот і солей, які містять Оксиген. Прикладами можуть бути такі реакції:

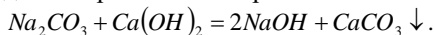


Згідно з номенклатурними правилами ЮПАК, якщо елемент утворює кілька оксидів, то в їх назвах зазначають ступінь окиснення електропозитивного елемента римською цифрою в дужках після назви сполуки. Наприклад:  $FeO$  – ферум(II) оксид,  $Fe_2O_3$  – ферум(III) оксид,  $CuO$  – купрум(II) оксид,  $Cu_2O$  – купрум(I) оксид.

### **3.2. Основи: номенклатура, способи одержання, хімічні властивості.**

*Основами* називаються сполуки, до складу яких входять атом металу і гідроксильні групи –  $OH$ . Число гідроксильних груп у молекулі основи відповідає валентності металу і визначає кислотність основи. Наприклад,  $NaOH$  – однокислотна основа;  $Ca(OH)_2$  – двокислотна основа.

Добувають основи декількома способами. Розчинні основи (луги) у виробництві добувають електролізом водних розчинів їх солей ( $NaCl$ ,  $KCl$  тощо), а також дією на розчини їх карбонатів гашеним вапном:

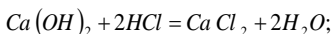


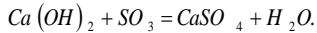
У лабораторних умовах луги можна добути також дією води на лужні і лужноземельні метали або їхні оксиди.

Нерозчинні основи добувають дією розчинних основ на солі того металу, основу якого потрібно добути:



Основи взаємодіють з кислотами та кислотними оксидами з утворенням солей:





За номенклатурними правилами ІЮПАК речовини, які містять ОН-групи називаються гідроксидами. Якщо елемент утворює декілька гідроксидів, то в його назві позначають ступінь окиснення металу римською цифрою в дужках після назви гідроксиду:  $Cu(OH)_2$  – купрум(II) гідроксид,  $Fe(OH)_2$  – ферум(II) гідроксид,  $Fe(OH)_3$  – ферум(III) гідроксид. Існують також інші назви гідроксидів:  $Fe(OH)_2$  – ферум дигідроксид тощо.

### 3.3. Кислоти: номенклатура, способи одержання, хімічні властивості.

*Кислотами* називаються сполуки, що містять у молекулах атоми Гідрогену, здатні замішуватись на атоми металу з утворенням солей. За кількістю таких атомів Гідрогену у кислоті визначається основність кислоти:  $HCl$  – одноосновна кислота,  $H_2SO_4$  – двохосновна кислота,  $H_3PO_4$  – трьохосновна тощо.

За міжнародною номенклатурою назви безоксигеновмісних кислот складаються з назви елемента чи групи атомів, які утворюють кислоту та слова «гідроген» з додаванням суфікса -ід або -ид.  $HCl$  – гідроген хлорид (або хлоридна кислота, або соляна кислота),  $HBr$  – гідроген бромід (або бромідна кислота),  $H_2S$  – дигідроген сульфід (або сульфідна кислота).

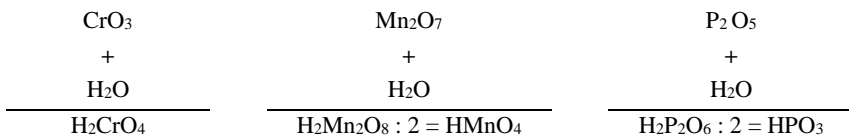
За міжнародною номенклатурою назви оксигеновмісних кислот утворюють від кореня латинської назви кислотоутворювального елемента з додаванням:

- при найменшому ступені окиснення додається префікс гіпо- та суфікс -ід або -ид ;
- при дещо більшому ступені окиснення -ит або -іт;
- при вищому ступені окиснення – суфікс –ат;
- закінчення – на – та слова кислота.

Наприклад:

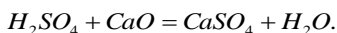
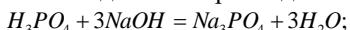
$HNO_2$	нітритна кислота;	$HNO_3$	нітратна кислота;
$H_2SO_4$	сульфатна кислота;	$H_2SO_3$	сульфітна кислота;
$H_2CrO_4$	хроматна кислота;	$H_2CO_3$	карбонатна кислота;
$HCl$	хлоридна кислота;	$H_2S$	сульфідна кислота;
$HPO_3$	метафосфатна кислота;	$H_3PO_4$	ортофосфатна кислота;
$H_3PO_3$	ортофосфітна кислота;	$HMnO_4$	перманганатна кислота;
$HClO$	гіпохлоритна кислота;	$HClO_2$	хлоритна кислота;
$HClO_3$	хлоратна кислота;	$HClO_4$	перхлоратна кислота.

Для складання формули кислоти із відповідного ангідриду (оксиду), необхідно до формули ангідриду додати воду:

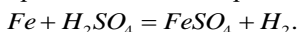


#### Хімічні властивості кислот:

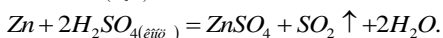
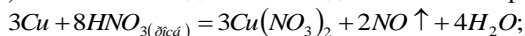
1. Кислоти реагують з основами, вступаючи в реакцію нейтралізації і з основними оксидами. Наприклад:



2. Водні розчини розбавлених кислот (крім нітратної) реагують з металами, які стоять в ряду активностей лівіше Гідрогену, з витісненням H<sub>2</sub> та з утворенням солей. Наприклад:



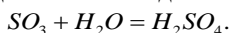
3. З концентрованою H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> та HNO<sub>3</sub> (розбавленою та концентрованою) метали взаємодіють без виділення H<sub>2</sub>. Наприклад:



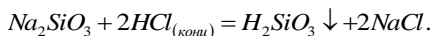
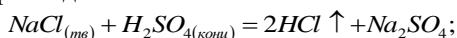
4. Розчини кислот кислі на смак, змінюють колір індикаторів: синього лакмусу – на червоний, метилоранжевого – на червоний.

#### Способи одержання кислот:

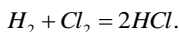
1. Взаємодія ангідридів кислот з водою. Наприклад:



2. Взаємодія солей з кислотами. Діючи на розчинні соли сильними кислотами (як правило сульфатною), одержують слабкі чи леткі кислоти. Наприклад:



3. Синтез із простих речовин. Цим способом одержують гідроген елементні сполуки, водні розчини яких є кислотами. Наприклад:

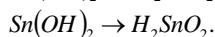
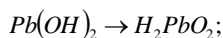


### **3.4 Амфотерні гідроксиди: способи одержання, хімічні властивості.**

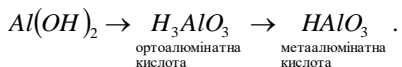
*Амфотерні гідроксиди є продуктами хімічного приєднання води до амфотерних оксидів. Їх одночасно можна розглядати і як кислоти, і як основи, тобто такі сполуки, в яких Гідроген може заміщуватись на атоми металу, а гідроксильна група – на кислотний залишок. Тому амфотерні*

гідроксиди виявляють подвійні властивості і в хімічних реакціях можуть виступати як основою так і кислотою. Загальні формули амфотерних гідроксидів можуть бути записані і як формули кислот і як формули основ. Загальна формула амфотерних гідроксидів  $R(OH)_n$ , де  $n$  – ступінь окиснення елемента ( $n = +2; +3$ ; інколи  $+4$ ). До складу амфотерних гідроксидів можуть входити дві, три, чотири гідроксильні групи.

Для складання формул амфотерних гідроксидів як кислот необхідно розкрити дужки у формулі основи. Наприклад:



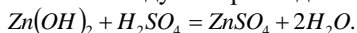
При цьому деякі амфотерні гідроксиди, у яких ступінь окиснення  $+3; +4$ , можуть існувати як у формі ортокислоти, так і у формі метаекислоти. Наприклад:



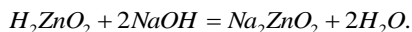
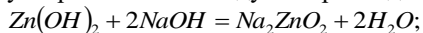
В хімічних реакціях амфотерні гідроксиди реагують, як правило, у формі метаекислоти.

#### Хімічні властивості амфотерних гідроксидів:

1. При взаємодії з кислотами амфотерні гідроксиди поведуть себе як основи, утворюючи сіль і воду. Наприклад:



2. При взаємодії з основами амфотерні гідроксиди поведуть себе як кислоти утворюючи сіль і воду. Наприклад:



### **3.5. Солі: класифікація, номенклатура, способи одержання, хімічні властивості.**

*Солі* – це складні речовини, до складу яких завжди входять атоми металу (катіони) і кислотні залишки (аніони). Винятком є катіон амонію.

Солі поділяються на середні, кислі, основні, подвійні та змішані.

*Середні солі* є продуктами повного заміщення атомів Гідрогену в кислоті на атоми металу.

При складанні загальних формул середніх солей необхідно сполучити атоми металу та кислотні залишки в молекулу солі так, щоб сумарний заряд атомів металу був рівний за величиною сумарному заряду кислотних залишків.

В назвах солей найбільш широко використовується міжнародна номенклатура, згідно якої назви середніх солей складаються із назви

металу та кислотного залишку. Якщо метал має змінну валентність, то її вказують у дужках римськими цифрами після назви металу. Наприклад:  $\text{CaSO}_4$  – кальцій сульфат;  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  – ферум(III) сульфат тощо.

*Кислі солі* є продуктами неповного заміщення атомів Гідрогену в багатоосновній кислоті на атоми металу. Одноосновні кислоти ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  та інші) містять тільки один атом Гідрогену, здатний заміщуватись на метал. Тому такі кислоти кислих солей не утворюють. Приклади кислих солей та їх назв:  $\text{KHSO}_4$  – калій гідроген сульфат;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – калій дигідроген фосфат,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  – дикалій гідрогенфосфат тощо.

*Основні солі* є продуктами неповного заміщення гідроксильних груп в основах на кислотні залишки. Однокислотні основи ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ) містять лише одну гідроксильну групу, яка може заміщуватись на кислотний залишок. Тому такі основи не утворюють основних солей.

Заряд катіону основної солі дорівнює алгебраїчній сумі зарядів металу та незаміщених гідроксильних груп. Наприклад:  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  – основа,  $\text{MgOH}^+$  ( $[\text{Mg}^{+2}(\text{OH})^-]^{+1}$ ) – катіон.

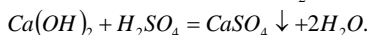
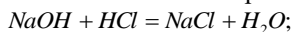
Приклади основних солей та їх назв:  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$  – ферум дигідроксохлорид,  $\text{FeOHCl}_2$  – ферум гідроксодихлорид,  $(\text{MgOH})_2\text{SO}_4$  – димагній дигідроксосульфат і т.д.

*Подвійні солі* містять два катіони різних металів, зв'язані з однаковим кислотним залишком. Їх формули записують або у вигляді двох солей через крапку:  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  або, разом  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ .

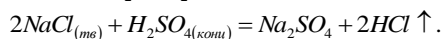
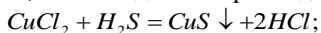
*Змішані солі* містять два аніони різних кислот та катіон одного металу. Наприклад:  $\text{Cl} - \text{Ca} - \text{OCl}$  або  $\text{CaOCl}_2$ .

#### Способи одержання солей:

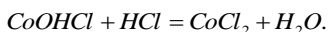
1. Взаємодія кислот з основами. Наприклад:



2. Взаємодія кислот з солями. Для здійснення цієї реакції необхідно, щоб сіль, яка утворюється випадала в осад, або щоб нова кислота була більш леткою, ніж вихідна. Наприклад:

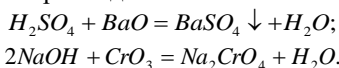


При дії надлишку кислоти на середні солі цим методом одержують кислі солі, переводять основні солі в середні. Наприклад:

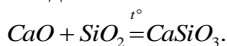




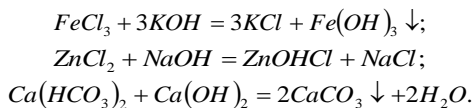
3. Взаємодія кислот з основними оксидами та лугів з кислотними оксидами. Наприклад:



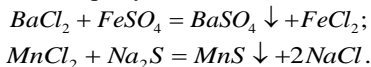
Взаємодією основних оксидів з кислотними. Наприклад:



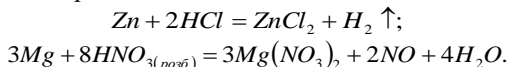
5. Взаємодія основ з солями. Цим методом одержують середні солі, нерозчинні основи, основні солі, переводять кислі солі в основні. Наприклад:



6. Взаємодія між двома солями. Ці реакції протікають до кінця в тому випадку, якщо один із продуктів випадає в осад. Наприклад:

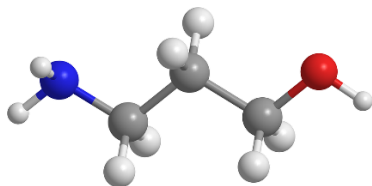


7. Взаємодією металів з кислотами. Метали, які стоять в ряду активностей лівіше Гідрогену реагують з розбавленими кислотами з утворенням солей. Наприклад:



### Запитання для самоконтролю.

1. Як класифікують кислоти за їх окиснювальною здатністю, за складом та за силою?
2. Перерахуйте способи одержання оксидів.
3. Перерахуйте способи одержання кислот.
4. Перерахуйте способи одержання розчинних та нерозчинних основ.
5. Перерахуйте способи одержання середніх солей.
6. Перерахуйте способи одержання подвійних та змішаних солей.
7. Класифікація солей.
8. Класифікація оксидів.



## РОЗДІЛ 4. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

### 4.1 Хімічний зв'язок та його види.

Серед індивідуальних хімічних речовин, що поділяються на прості та складні, простих порівняно небагато. Але й серед простих речовин тільки благородні гази складаються з хімічно не зв'язаних один з одним атомів. У решті випадків атоми сполучені між собою хімічними зв'язками. Вчення про хімічний зв'язок – центральна проблема сучасної хімії. Незнаючи природи взаємодії атомів у речовині, не можна зрозуміти причини різноманітності хімічних сполук, уявити механізм їх утворення, їх склад, будову. згідно з квантово-механічними уявами, положеннями можна говорити лише про імовірність знаходження електронів в полі атомних ядер. Певному розміщенню атомних ядер в просторі відповідає визначене певне розміщення електронної густини. Вияснити як розподілена ця електронна густина і означає описати хімічний зв'язок в речовині.

**Хімічний зв'язок** – це сили електромагнітної взаємодії, за допомогою яких атоми утримуються в молекулах чи кристалах. Хімічний зв'язок здійснюється лише за рахунок валентних електронів.

Нагадаємо які електрони є валентні: для  $s$  - елементів –  $s$  - електрони, для  $p$  - елементів –  $p$  - електрони (електрони зовнішнього шару); для  $d$  - елементів –  $s+d$  - електрони (електрони зовнішнього і передзовнішнього  $d$  - шарів).

Хімічний зв'язок утворюється лише в тому випадку, якщо при наближенні атомів повна енергія системи буде знижуватись. Знову спрацьовує принцип найменшої енергії. Енергія молекули чи кристалу завжди менша ніж енергія окремих атомів:  $E_{\text{мол}} < E_{\text{ат}}$ .

Залежно від характеру розподілу електронної густини в речовині розрізняють три основних типи хімічного зв'язку: 1) ковалентний; 2) йонний; 3) металічний.

В чистому вигляді, як ми будемо розглядати далі, ці зв'язки проявляються рідко. В більшості сполук має місце накладання різних типів зв'язку. Утворення молекул обумовлене в кінці кінців кулонівською взаємодією, притягненням між електронами та атомними ядрами.

**Ковалентний зв'язок** – це взаємодія між атомами за рахунок спільних електронних пар. В основному ковалентний зв'язок здійснюється між атомами елементів неметалів в простих або складних

речовинах; в молекулах неорганічних та органічних сполук; між атомами металів та неметалів. Це універсальний вид хімічного зв'язку. Наприклад:  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_3COOH$ .

**Йонний зв'язок** – електростатична взаємодія між позитивно зарядженими йонами лужних та лужноземельних металів та негативно зарядженими складними йонами:  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ . Йонний зв'язок здійснюється між обмеженою кількістю елементів: метали I, II група головної підгрупи з одного боку та Галогени (Hal), Оксиген (O) і Сульфур (S) з іншого боку.

**Металічний зв'язок** – здійснюється за рахунок спільних колективізованих валентних електронів, які одночасно належать великій кількості атомів. Цей зв'язок здійснюється між атомами елементів – металів, в сплавах заліза, наприклад,  $Fe_3C$  (див. періодичну систему елементів).

#### 4.2. Властивості хімічного зв'язку.

**Валентність** – здатність атому одного елемента приєднувати чи заміщати певну кількість атомів іншого елемента. Кожному виду зв'язку відповідає певний вид валентності.

Для *ковалентного зв'язку* валентність, або як її ще називають **ковалентність** – це число спільних пар електронів якими атом зв'язується з іншими атомами. Ковалентність не завжди співпадає із ступенем окиснення елемента. Наприклад: У молекулі  $H_2$  – ступінь окиснення дорівнює нулю, як простої речовини, а ковалентність Гідрогену дорівнює 1 (одна спільна пара електронів зв'язує атоми Гідрогену між собою).

В *йонному зв'язку* валентність – це **заряд йона**. І заряд йона, і валентність в йонному зв'язку співпадає зі ступенем окиснення. Наприклад,  $NaCl$ : заряд йона Натрію дорівнює +1, ступінь окиснення також дорівнює + 1.

Для *металічного зв'язку* валентність – це **координаційне число** – кількість атомів одного виду, які оточують даний атом на найменших однакових відстанях (рис.4.1).

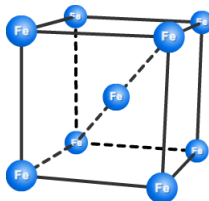


Рис. 4.1. Кристалічна ґратка заліза

З рисунку видно, що один атом Феруму оточує вісім інших атомів Феруму на найменших відстанях, тому координаційне число дорівнює

вісім і воно не співпадає зі ступенем окислення заліза (ступінь окиснення заліза дорівнює нулю, так як це проста речовина).

В реальних речовинах здійснюється одночасно декілька видів хімічного зв'язку.

Іншими важливими характеристиками зв'язку є: **енергія зв'язку, довжина зв'язку та валентний кут.**

**Енергія зв'язку** – є найважливішою характеристикою хімічного зв'язку, мірою його міцності. Енергія зв'язку – це кількість енергії, яка необхідна для того, щоб розірвати зв'язок, або така ж її кількість, яка утворюється при утворенні сполуки із окремих атомів. Енергія зв'язку виражається в кДж/моль, ккал/моль, еВ. Наприклад, ( $E_{зв}$ ) енергія зв'язку в молекулі  $H_2$  дорівнює 435 кДж/моль. Це означає, що при утворенні 1 моля  $H_2$  (2 г) з окремих атомів виділяється 435 кДж енергії, таку ж кількість енергії потрібно затратити на дисоціацію 1 моль  $H_2$  на окремі атоми. Для двоатомних молекул, типу АВ, енергія зв'язку дорівнює енергії дисоціації ( $E_{дис}$ ):  $E_{зв} = E_{дис}$ . Енергія зв'язку залежить від виду зв'язку, природи атомів в сполуці.

**Довжина зв'язку** – відстань між центрами ядер атомів в молекулі. Довжина зв'язку вимірюється в ангстремах ( $\text{Å}$ ). Наприклад довжина зв'язку в молекулі  $H_2O$  між Н – О дорівнює  $0,96 \text{ Å}$ . Довжина зв'язку характеризує жорсткість, здатність протистояти зовнішнім діям, чим менша довжина зв'язку тим більш міцніша молекула.

**Валентний кут** – це кут між умовними лініями, проведеними через ядра хімічно зв'язаних елементів. Валентний кут дає змогу судити про геометрію молекули. Так, в молекулі  $CO_2$  кут  $\angle OCO = 180^\circ$ , молекула лінійна. Багатоатомні молекули мають більш складну будову.

#### **4.3. Ковалентний зв'язок та його властивості.**

Сучасна теорія хімічного зв'язку основана на принципах квантової механіки. Найважливішим видом хімічного зв'язку є ковалентний зв'язок. Це найбільш поширений і універсальний вид зв'язку, який здійснюється в більшості неорганічних та органічних сполук.

Ковалентний зв'язок характеризується такими властивостями:

- напрямленість;
- насиченість;
- полярність;
- поляризуємість (здатність до поляризації).

Для описання ковалентного зв'язку існують два приблизних квантово-механічних методи: метод валентних зв'язків (МВЗ) і метод молекулярних орбіталей (ММО).

Розглянемо основні положення методу валентних зв'язків. Існує два способи утворення ковалентного зв'язку: обмінний та донорно-акцепторний

Сутність **обмінного способу** утворення ковалентного зв'язку. Ковалентний зв'язок між двома атомами утворюється парою електронів з антипаралельними спінами і при цьому відбувається перекривання атомних орбіталей. Наприклад, при утворенні молекули  $H_2$  відбувається перекривання орбіталей (довжина зв'язку  $l = 0,74 \text{ \AA}$ ), а не просте зближення (довжина зв'язку  $l = 1,06 \text{ \AA}$ ) (рис. 4.2.)

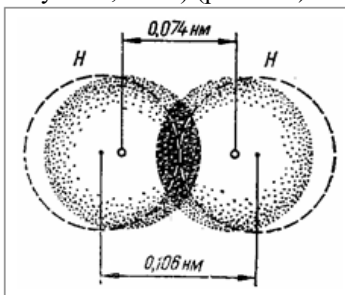
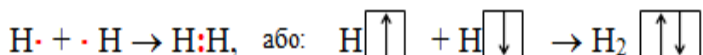


Рис. 4.2. Перекривання атомних орбіталей при утворенні молекули водню

Ковалентний зв'язок тим міцніший, чим більша область перекривання орбіталей на яких знаходяться валентні електрони. Електронна густина між атомами переважно збільшується на 15 – 20 %, що призводить до утворення молекули. Таким чином, ковалентний зв'язок утворюється обмінним способом, якщо кожен атом на утворення спільних пар передає однакову кількість неспарених електронів.



Якщо атом, який має на валентному рівні неподілену пару електронів, тобто атом – донор передає цю пару електронів на вільну валентну орбіталь іншого атома – акцептора, то такий спосіб утворення ковалентного зв'язку називається **донорно-акцепторним**.

Розглянемо схему утворення зв'язку в іоні амонію  $[NH_4]^+$  (рис. 4.3. (а)), та іоні  $[BH_4]^-$  (рис. 4.3 (б)). Найпростіший акцептор електронної пари – катіон Гідрогену  $H^+$ , утворений при втраті атомом Гідрогену електрона, має вільну орбіталь. Він може бути акцептором і надавати свою вакантну орбіталь для неподіленої пари донора, який має неподілену електронну пару. Наприклад, при взаємодії іона  $H^+$  з молекулою амоніаку  $NH_3$ , центральний атом якої має неподілену електронну пару ( $:N$ ), утворюється комплексний йон амонію  $NH_4^+$

позитивним зарядом (рис. 4.3(a)). Як приклад найпростішого донора електронної пари можна навести гідрид-іон  $\text{H}^-$ , утворений внаслідок приєднання електрона до атома Гідрогену. За рахунок неподіленої електронної пари іон  $\text{H}^-$  може відігравати роль донора при взаємодії з частинкою-акцептором, на центральному атомі якої є вільна орбіталь. Наприклад, в молекулі  $\text{BH}_3$  атом Бору має вакантну орбіталь ( $\text{B}\square$ ), на яку поступає неподілена електронна пара гідрид-іона  $\text{H}^-$ . При цьому утворюється складний комплексний іон  $[\text{BH}_4]^-$  з негативним зарядом (рис. 4.3 (б)).

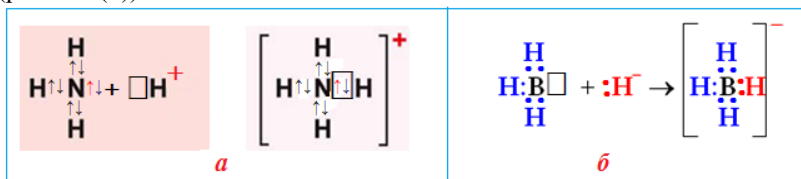


Рис. 4.3. Утворення ковалентного зв'язку по донорно-акцепторному механізму: а) в іоні  $[\text{NH}_4]^+$ ; б) в іоні  $[\text{BH}_4]^-$

Таким чином, здатність до насичення ковалентного зв'язку зумовлена тим, що даний атом максимально може приєднати таке число інших атомів з одноелектронними орбіталями, яке відповідає числу його власних одноелектронних орбіталей. Ковалентність елемента визначається числом орбіталей валентного рівня, які використані для утворення хімічного зв'язку. Вона не може бути більшою числа орбіталей на валентному рівні – числа певного і визначеного, тому ковалентний зв'язок називають **насиченим**. Зв'язок між двома атомами утворений однією спільною парою електронів називається **одинарним**

Розглянемо утворення зв'язку в молекулі  $\text{NH}_3$  (рис. 4.4).

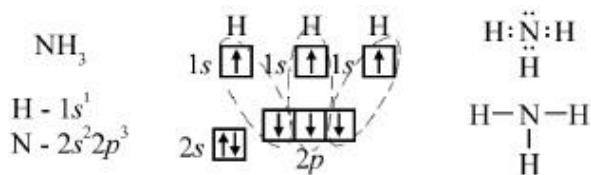


Рис. 4.4. Схема утворення зв'язку в молекулі аміаку  
Ковалентність Нітрогену дорівнює три, зв'язки утворені обмінним способом, одинарні..

Розглянемо схему утворення зв'язку в молекулі  $\text{N}_2$  (рис 4.5)

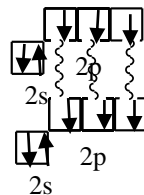
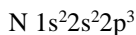
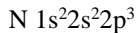


Рис. 4.5. Схема утворення зв'язку в молекулі азоту

В молекулі азоту ( $\text{N} \equiv \text{N}$ ) два атоми Нітрогену зв'язуються між собою потрійним зв'язком, який на структурній схемі позначається трьома рисочками. Ковалентність Нітрогену в молекулі  $\text{N}_2$  дорівнює три і не співпадає зі ступенем окиснення, ступінь окиснення в молекулі азоту дорівнює нулю.

Зв'язок утворений двома, трьома електронними парами називається **кратним** (подвійним, потрійним). Із збільшенням кратності зв'язку зменшується довжина зв'язку та збільшується енергія зв'язку. В цих молекулах зв'язок утворюється по обмінному механізму, обидва атоми в молекулі є рівноправними партнерами.

Кількість неспарених електронів може збільшуватись при переході атому у збуджений стан. Збуджений стан можливий тоді, коли на валентному рівні є вільні орбіталі і спарені електрони. Суть цього стану в тому, що відбувається розпарення електронних пар валентного рівня, один із електронів кожної пари займає вільну орбіталь за правилом Хунда. Розглянемо електронну будову атома Карбону та здатність його переходити у збуджений стан (рис.4.6).

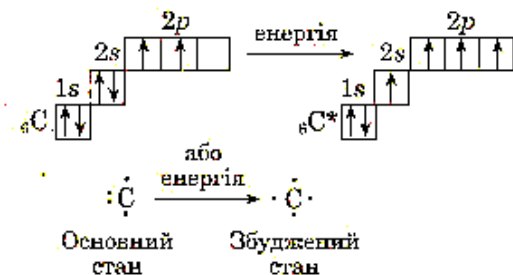
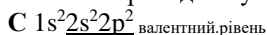


Рис. 4.6. Атом Карбону в нормальному та збудженому стані

Таким чином, ковалентність при збудженні збільшується. Карбон в нормальному стані має ковалентність два, а в збудженому стані ( $\text{C}^*$ ) має ковалентність чотири.

Так само збільшується ковалентність атома Сульфуру при переведенні його у збуджений стан. Такий перехід стає можливим завдяки існуванню в атомі Сульфуру вільних  $d$  – орбіталей (рис. 4.7).

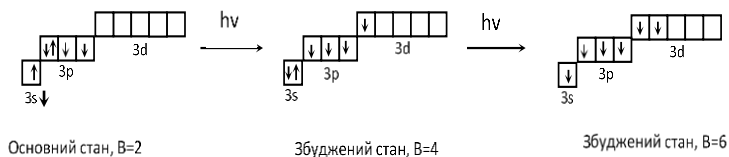
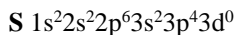


Рис. 4. 7. Атом Сульфуру у нормальному та збудженому стані Ковалентність збільшується і при утворенні зв'язку по донорно - акцепторному механізмі (рис. 4.3)

#### 4.3.1. $\sigma$ , $\pi$ , $\delta$ – зв'язки.

Атомні орбіталі із-за певної форми та орієнтації в просторі перекриваються не в будь – якому напрямку, а направлено, щоб досягти найбільшої площі перекривання і міцності зв'язку. Відомі  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$  – перекривання атомних орбіталей, тобто  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$  – зв'язки.

$\sigma$  – зв'язок здійснюється вздовж осі зв'язку, (лінії умовно проведеної через ядра атомів) з утворенням однієї області перекривання (рис. 4.8). В утворенні  $\sigma$  – зв'язку беруть участь  $s - s$ ,  $s - p$ ,  $p - p$ ,  $s - d$ ,  $p - d$ ,  $d - d$  орбіталі

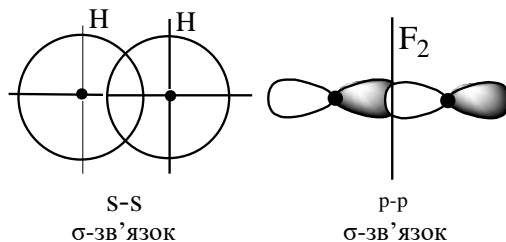


Рис. 4.8. Схема перекривання орбіталей при утворенні  $\sigma$  – зв'язку

$\pi$  – зв'язок здійснюється по обидві сторони від осі зв'язку з утворенням двох областей перекривання (рис. 4.9).  $\pi$  – зв'язок утворюють  $p - p$ ,  $p - d$ ,  $d - d$  орбіталі



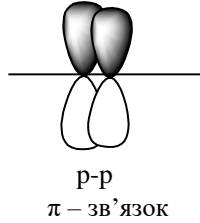


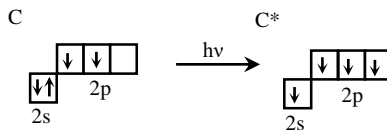
Рис. 4.9. Схема перекривання орбіталей при утворенні π – зв’язку  
Кратні зв’язки це комбінація π та σ зв’язків:



### 4.3.2. Напрявленість ковалентного зв’язку.

Ковалентний зв’язок має **властивість напрямленості**. Напрявленість зв’язку дає можливість пояснити геометричну будову молекули. Атомні орбіталі (АО) мають різну форму і, за винятком s - орбіталей, певним чином орієнтовані у просторі. Тому утворені за їх участю хімічні зв’язки також просторово напрямлені. Так, p - орбіталі орієнтовані вздовж осей координат ( $p_x, p_y, p_z$ ) і зв’язки, що виникають за участю цих орбіталей, повинні розміщуватись під кутом  $90^\circ$ . Ковалентний зв’язок напрямлений в сторону найбільшого перекривання атомних орбіталей.

Якщо в утворенні зв’язку беруть участь орбіталі різних підрівнів валентного рівня, які відрізняються і формою, і енергією, то при цьому відбувається **гібридизація** (змішування) орбіталей – з  $n$ -го числа атомних орбіталей утворюється  $n$ -число гібридних орбіталей (ГО), які мають однакову енергію, форму та розташовуються в просторі на максимальному віддаленні одна від одної. В гібридизації можуть брати участь  $s, p, d$  – орбіталі, тому розрізняють  $sp, sp^2, sp^3, sp^3d^2$  та інші види гібридизації. Розглянемо приклади молекул з різними видами гібридизації.  $sp^3$  – **гібридизація** спостерігається в молекулі метану  $\text{CH}_4$ . В даній молекулі атом Карбону знаходиться у збудженому стані, утворюючи чотири рівноцінні зв’язки.



Це пояснюється гібридизацією однієї  $s$  - і трьох  $p$  - орбіталей з утворенням чотирьох гібридних орбіталей з валентним кутом між ними

109°28':  $1s + 3p = 4$  ГО. Молекула  $\text{CH}_4$ , іони  $\text{NH}_4^+$ ,  $[\text{BF}_4]^-$ , насичені вуглеводні знаходяться в стані  $sp^3$ -гібридизації і мають геометричну будову тетраедра (рис. 4.10).

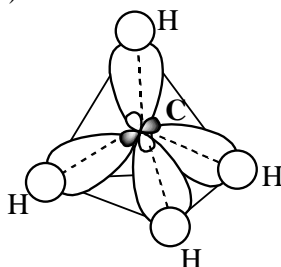


Рис. 4.10. Геометрична будова молекули метану ( $\text{CH}_4$ )

Щоб пояснити просторову будову в молекулах  $\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{NH}_3$  можна припустити, що атоми Оксигену та Нітрогену знаходяться в стані  $sp^3$ -гібридизації, але на двох гібридних орбіталах атома Оксигену і на одній гібридній орбіталі атома Нітрогену знаходяться неподільні пари електронів цих атомів (рис. 4.11 (а, б)). Ці пари електронів в утворенні зв'язку з Гідрогеном не беруть участі, але змінюють пірамідальну будову молекул, впливаючи на валентні кути, а саме, кут  $\angle \text{НОН}$  у молекулі  $\text{H}_2\text{O}$  дорівнює  $104^\circ 30'$ , а кут  $\angle \text{HNN}$  в молекулі  $\text{NH}_3$  –  $107^\circ$ . Як видно, значення валентних кутів в представлених молекулах відрізняються від валентного кута, який характерний молекулам в класичній  $sp^3$ -гібридизації.

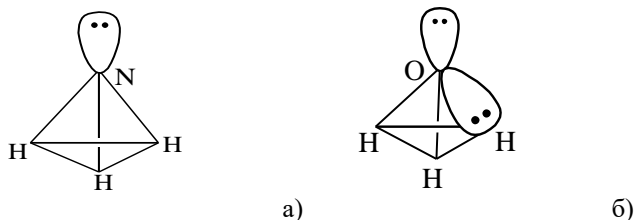


Рис. 4.11. Геометрична будова молекул:  $\text{H}_2\text{O}$  (а) та  $\text{NH}_3$  (б)

Явище  $sp^3$ -гібридизації пояснює зигзагоподібну структуру молекул насичених вуглеводнів (рис. 4.12).

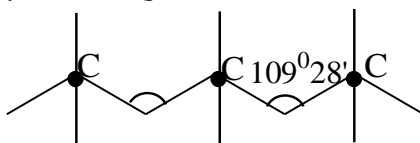


Рис. 4.12. Геометрична будова молекули пропану

В  $sp^2$  – гібридизації знаходяться атоми Карбону в молекулі етилену  $C_2H_4$ .

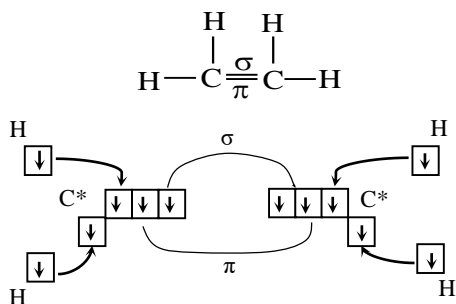


Рис. 4.13. Схема утворення зв'язку в молекулі етилену

В цій молекулі атом Карбону знаходиться також в збудженому стані. В атомі Карбону гібридизують три орбіталі одна  $s$  - орбіталь і дві з трьох  $p$  - орбіталі, а одна  $p$  - орбіталь в гібридизації участі не бере, в результаті їх перекривання утворюється  $\pi$  - зв'язок. Таким чином, утворюються три гібридні орбіталі, які розміщуються в площині під кутом  $120^\circ$  і  $\pi$  - зв'язок реалізує четверта орбіталь, яка утворює дві області перекривання над і під площиною (рис. 4. 14).

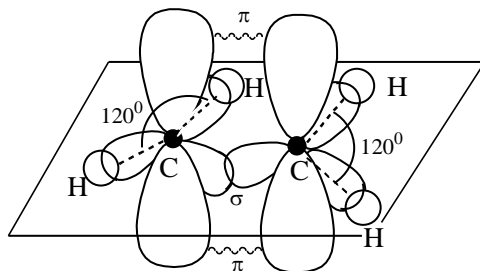


Рис. 4.14. Геометрична будова молекули етилену

$sp^2$  – гібридизація реалізується також в молекулі бор фториду ( $BF_3$ ), (рис. 4.15).

Енергія  $\pi$  - зв'язку менша енергії  $\sigma$  - зв'язку. Тому насичені вуглеводні менш активні ніж ненасичені, де є менш міцний  $\pi$  - зв'язок, який може розриватись, утворюючи  $\sigma$  - зв'язки.

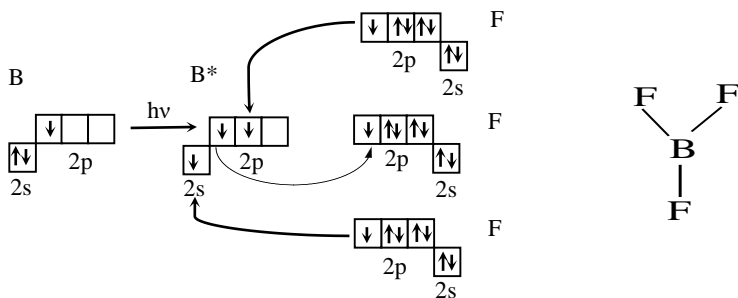


Рис. 4.15. Схема утворення зв'язку в молекулі  $\text{BF}_3$

Розглянемо приклади молекул з атомами, що знаходяться в  $sp$  – гібридизації.

Такою молекулою є берилій хлорид ( $\text{BeCl}_2$ ). В цій молекулі утворюються два зв'язки  $\text{Be} - \text{Cl}$ , розміщені в просторі під кутом  $180^\circ$ , тому дана молекула має лінійну просторову будову (рис. 4.16).

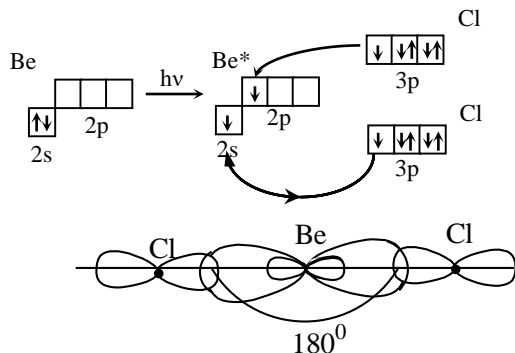


Рис. 4.16. Схема утворення зв'язку в молекулі  $\text{BeCl}_2$  та її просторова будова.

Всі молекули, в яких центральні атоми знаходяться в стані  $sp$  – гібридизації, – лінійні. Це такі молекули як, вуглекислий газ ( $\text{CO}_2$ ), ацетилен ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) (рис. 4.17) та інші .

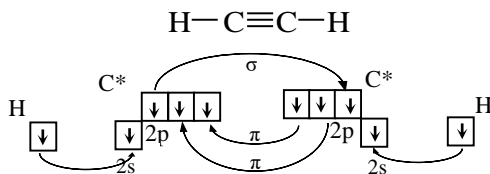


Рис. 4.17. Схема утворення зв'язку в молекулі ацетилену.

В молекулі ацетилену дві  $p$  - орбіталі беруть участь в утворенні  $\pi$  - зв'язку а в гібридизує лише одна  $p$  - орбіталь. Енергія потрійного зв'язку більша за енергію подвійного зв'язку ( $E_{\pi} > E_{\sigma}$ ), тому  $\pi$  - зв'язок в молекулах з потрійним зв'язком розривається дещо важче ніж в молекулах з подвійним зв'язком (рис. 4.18).

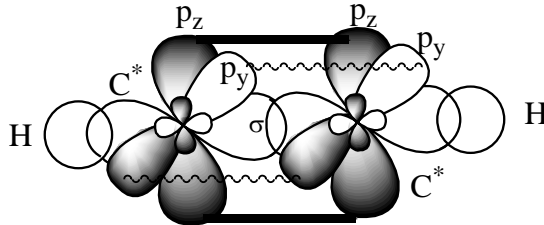


Рис 4.18. Геометрична будова молекули ацетилену  $sp^3d^2$  - гібридизація характерна для елементів III періоду. Прикладом молекули, в якій атом знаходиться в  $sp^3d^2$  - гібридизації є молекула сульфур (VI) фториду ( $SF_6$ ). Вона має будову октаедра, валентний кут  $\angle FSF$  становить  $90^\circ$ . Сульфур утворює шість однакових за формою та енергією гібридних орбіталей, які беруть участь в утворенні зв'язків. В гібридизації беруть участь шість атомних орбіталей сульфору:  $1s$  -,  $3p$  - і  $2d$  - орбіталі (рис. 4.19).

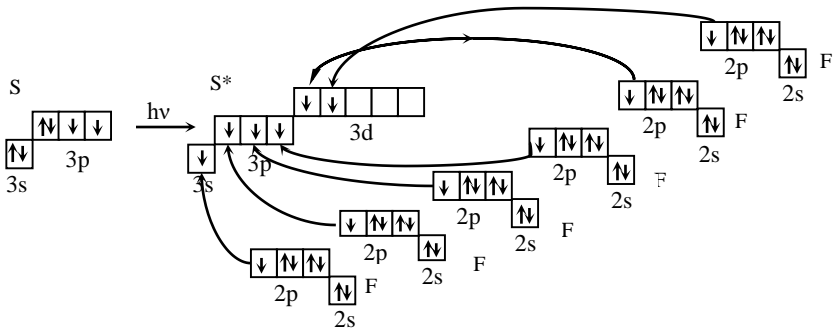


Рис. 4.19. Схема утворення зв'язку в молекулі  $SF_6$

### 4.3.3. Полярність ковалентного зв'язку.

Якщо ковалентний зв'язок утворюється між однаковими атомами, з однаковою кількістю електронів, то область перекривання знаходиться точно посередині між атомами – такий зв'язок називається неполярним (рис. 4.20).

Наприклад, неполярний ковалентний зв'язок реалізується в молекулах  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $Cl_2$ , ... .

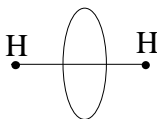


Рис. 4.20. Схема розташування області перекривання в молекулі водню

Якщо ковалентний зв'язок здійснюється між різними атомами, то спільна пара електронів зміщується до більш електронегативного атома. Виникає залишок електронегативного заряду і в протилежній стороні позитивного заряду. Зміщення електронної пари – це і є поляризація зв'язку. Область перекривання атомних орбіталей знаходиться асиметрично двох ядер, такий зв'язок називається полярним. Наприклад, в молекулі гідроген хлориду ( $HCl$ ) область перекривання зміщена в сторону більш електронегативного атома хлору (рис. 4.21). Чим більша різниця електронегативностей елементів, тим більш полярний зв'язок.

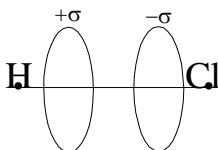


Рис. 4.21. Схема розташування області перекривання в молекулі гідроген хлориду

В результаті зміщення більш електронегативний елемент набуває надлишкового від'ємного заряду, а більш електропозитивний – надлишкового позитивного заряду. Ці надлишкові заряди менші ніж заряди елементів. Можна сказати, що в  $HCl$  зв'язок на 17 % іонний.

Система, що складається із двох рівних по величині та протилежних по знаку зарядів, розділених проміжком, називається **диполем** (рис.4.22). Відстань між центрами цих зарядів називається **довжиною диполя** ( $l$ ).

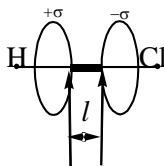


Рис. 4.22. Схематичне зображення диполя молекули гідроген хлориду

Кількісною мірою полярності зв'язку є дипольний момент ( $\mu$ ). Дипольний момент – це добуток абсолютного значення ефективного заряду ( $\sigma$ ) на довжину диполя ( $l$ ). Вимірюється в *дебаях* (D).  $1D = 4,8 \cdot 10^{-18}$  ел.ст.од · см.

$$\mu = |\sigma| \cdot l$$

де  $\sigma$  – абсолютне значення ефективного заряду, Кл;

$l$  – довжина диполя, м.

Для двохатомних полярних молекул  $4 > \mu > 0$ , для сильно полярних, в який полярний ковалентний зв'язок може переходити в іонний зв'язок:  $4 < \mu \approx 11$ . Дипольний момент – величина векторна тому багатоатомні молекули можуть бути полярні та неполярні. Високо симетричні молекули – неполярні, так як дипольний момент окремих зв'язків взаємно компенсуються. Наприклад в молекулі вуглекислого газу окремі зв'язки  $C=O$  полярні, а молекула в цілому – неполярна:

$O \xrightarrow{\quad} C \xleftarrow{\quad} O$ . В несиметричних молекулах дипольні моменти не компенсуються, тому молекули в цілому – полярні ( $H_2O$ ).

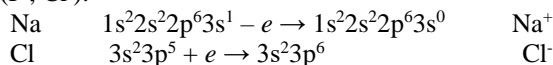
Іонний зв'язок слід вважати граничним випадком ковалентного полярного зв'язку, коли спільні електронні пари значно зміщуються до атомів з більшою електронегативністю. Речовин з іонним характером зв'язку відомо досить багато, хоч вони й поступаються за чисельністю перед ковалентними сполуками.

Поляризуємість – здатність збільшувати полярність зв'язку у зовнішньому електростатичному полі, під дією інших полярних молекул чи іонів. Поляризуємість залежить від природи атома в молекулі, від довжини зв'язку. Чим більша довжина зв'язку, тим більша його поляризуємість. Полярні молекули притягуються

#### 4.4. Іонний зв'язок.

*Іонний зв'язок* – цей вид зв'язку є кінцевим випадком сильно полярного ковалентного зв'язку і виникає між атомами, які різко відрізняються електронегативністю – між лужними та лужноземельними металами з однієї сторони, галогенами S, O, з іншої.

Із-за низької енергії іонізації атомів металів, їх валентні електрони зміщуються до атомів неметалів, які мають більшу спорідненість до електронів. Атоми металів віддають валентні електрони, перетворюючись в позитивно заряджені іони, – катіони ( $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ), а атоми неметалів, приймаючи електрони, перетворюються в заряджені іони – аніони ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ).



Тому іонний зв'язок розглядають як результат електростатичної взаємодії протилежно заряджених іонів. Іонний зв'язок на відміну від

ковалентного є *ненасиченим і ненаправленим*. Зв'язані іони можна уявити як заряджені пари, електростатичне поле яких розподіляється рівномірно у всіх напрямках.

Взаємодія двох іонів протилежного знаку не приводить до повної компенсації їх силових електричних полів. У кожного з іонів зберігається можливість притягувати додаткове число іонів іншого знаку, що залежить тільки від їх геометричних розмірів. Тому іонний зв'язок ненасичений (рис. 4. 23). Радіус іону  $Cl^-$  більший за радіус іону  $F^-$  ( $r_{Cl^-} > r_{F^-}$ ) тому менша кількість аніонів  $Cl^-$  притягуються катіоном  $Al^{3+}$  порівняно з аніоном  $F^-$ . Кожен іон може притягувати до себе іони протилежного знаку з будь-якого напрямку, тому і іонний зв'язок ненаправлений.

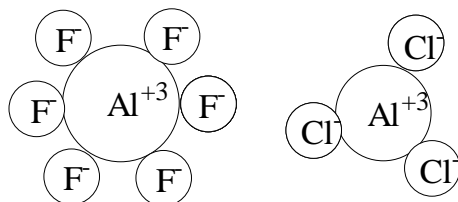


Рис. 4.23. Схема пояснення ненасиченості іонного зв'язку

Внаслідок ненасиченості і ненаправленості іонного зв'язку, сполуки, утворені іонним зв'язком, при звичайних температурах існують в твердому кристалічному стані. Кристалічний стан характеризується трьохмірним впорядкованим розташуванням частинок. В іонних сполуках у вузлах кристалічної ґратки знаходяться катіони та аніони. При цьому група іонів  $Na^+Cl^-$  (катіон-аніон) нескінченно повторюється в трьох вимірах, а іонні кристали можна розглядати як гігантські молекули  $(NaCl)_{\infty}$  – як неорганічні полімери.

Іонні сполуки мають високі температури плавлення. Повна передача електронів від одного атома до іншого не відбувається, говоримо лише про часткову поляризацію молекули, про надлишкові заряди. Вважають, що в сполуках реалізується іонний зв'язок, коли різниця електронегативностей  $\Delta EN \approx 1,7$  eВ.

$EN_{Na} = 1$  eВ,  $EN_{Cl} = 2,88$  eВ,  $\Delta EN = 2,88 - 1 = 1,88$  eВ. Тому в молекулі  $NaCl$  реалізується іонний зв'язок.

Внаслідок не направленості та не насиченості іонного зв'язку енергетично більш вигідно, коли кожен іон оточений максимальним числом іонів протилежного знаку. Однак із-за відштовхування одноіменних іонів один від одного стійкість системи досягається лише при певній взаємній координації іонів. На відміну від ковалентностей атомів у молекулах з ковалентним зв'язком, координаційне число в сполуках з чисто іонним зв'язком не залежить від специфіки



електронної структури елементів, а визначається відношенням радіусів іонів. Валентність атомів в молекулах з іонним зв'язком називається електровалентність. **Електровалентність** – це властивість іона утворювати певне число іонних зв'язків. Вона визначається формально числом відданих чи прийнятих електронів і дорівнює заряду іона. Електровалентність електрона в іонних сполуках співпадає зі ступенем його окиснення.

Неповне розділення зарядів між іонами в молекулах з іонним зв'язком пояснюється взаємною поляризацією іонів, впливом їх один на одного, який призводить до деформації електронної оболонки іонів.

#### **4.5. Металічний зв'язок.**

**Металічний зв'язок** – відбувається в металах, сплавах і пояснює особливості металічних властивостей цих речовин порівняно із сполуками з ковалентними та іонними зв'язками.

Метали мають високу теплопровідність, електропровідність, при звичайних умовах – це тверді тіла (крім Hg), які піддаються пластичним деформаціям. Їх кристалічні ґратки мають щільну упаковку з атомів – кубічну чи гексагональну. Метали мають на останньому енергетичному рівні один чи два валентні електрони, та маючи низькі енергії іонізації, у вільному стані в реакціях проявляють відновні властивості – здатні віддавати електрони, перетворюючись в позитивно заряджені іони за схемою:  $Me^0 - ne = Me^{n+}$

Існують дві теорії, що пояснюють природу металічного зв'язку:

- теорія електронного газу;
- зонна теорія твердого тіла.

**Теорія електронного газу** (теорія валентних зв'язків) пояснює металічний зв'язок як результат відриву частини зовнішніх електронів від атомів, які перетворюються в миттєві іони. Електрони переходять в кристалічну ґратку, стають спільними для всіх атомів металів, вільно переміщуються по її об'єму. Ця теорія пояснює такі властивості металів як електропровідність, теплопровідність, металічний блиск (світло відбивається колективізованими електронами), непрозорість (мають щільну упаковку атомів в кристалах). При пластичних деформаціях електронний газ є своєрідним мастилом, що робить неможливим розрив зв'язків між шарами атомів.

Металічний зв'язок неполярний, ненасичений і ненаправлений. Тому кожен атом намагається оточити себе максимальною кількістю інших атомів. Для металів характерні кубічні, гранецентровані та гексагональні високо впорядковані ґратки. У вузлах таких ґраток знаходяться атоми та миттєві іони, які існують короткий час, мають великий атомний радіус. В кристалах 25% миттєвих іонів, 75%

нейтральних атомів. Недоліком даної теорії є те, що вона не може пояснити існування діелектриків, напівпровідників.

**Зонна теорія твердого тіла** (квантовомеханічна теорія) базується на методі молекулярних орбіталей, що пояснює зв'язок в кристалах.

При взаємодії двох атомів, перекривання двох атомних орбіталей призводить до утворення двох молекулярних орбіталей з різною енергією (зв'язуюча молекулярна орбіталь і розпушуюча), Енергія зв'язуючих орбіталей менша за енергію розпушуючих орбіталей ( $E_{зв'яз} < E_{розп}$ ), тому електрони спочатку заповнюють зв'язуючі орбіталі.

Два атоми взаємодіють утворюються дві молекулярні орбітали (2 МО); чотири атоми взаємодіють утворюються чотири молекулярні орбітали (4 МО); вісім атомів взаємодіють – 8 МО; N атомів взаємодіють – N МО, які належать всім атомам.

Різниця в енергії між цими молекулярними орбіталами дуже мала, тому вони утворюють єдину неперервну енергетичну зону. Така зона занята валентними електронами називається *валентна зона*. Так як у металів мало електронів на валентному рівні, а багато вільних орбіталей, то зона з вільними орбіталами називається зоною провідності. Валентна зона та зона провідності розділені енергетичним бар'єром – забороненою зоною, де немає вільного стану. Якщо ширина забороненої зони  $\Delta E > 4eV$  – то це діелектрик. Якщо ширина забороненої зони  $0 < \Delta E < 4eV$ , то це напівпровідник і якщо  $\Delta E = 0 eV$ , тобто зона провідності і валентна зона змикаються і відсутня заборонена зона, то це метал.

#### **4.6. Міжмолекулярні види зв'язку.**

Між молекулами може здійснюватися як електростатична так і донорно-акцепторна взаємодія. Електростатична взаємодія ділиться на орієнтаційну, індукційну та дисперсійну. Перехід речовин з газоподібного стану у конденсований (твердий або рідкий) зумовлений силами взаємодії між молекулами. У конденсованому стані ці сили перешкоджають вільному поступальному рухові молекул і змушують їх зближуватися на відстані, близькі до розмірів самих молекул. При випаровуванні рідких і твердих речовин треба затратити енергію на подолання сил міжмолекулярної взаємодії, тобто теплота випаровування приблизно дорівнює енергії такої взаємодії. Остання залежить від таких властивостей молекул, як їх полярність та здатність до поляризації. Полярні молекули орієнтуються одна відносно одної протилежними полюсами. Такий вид взаємодії називається *орієнтаційним*. Його енергія залежить від величин дипольних

моментів, відстаней між частинками і температури. Коли посилюється безладний тепловий рух, орієнтаційна взаємодія послаблюється.

Орієнтаційна взаємодія завжди доповнюється *індукційною*. Дійсно, у молекулі, яка потрапляє в поле сусіднього диполя, виникає індуктований диполь, який доповнює постійний. Індукційна взаємодія може здійснюватися також між полярною і неполярною молекулами. У цьому випадку електростатичне поле диполя створює в неполярній молекулі індукований диполь. Енергія індукційної взаємодії залежить від полярності молекул, здатності їх до поляризації, а також відстані між молекулами.

Найбільш універсальною є *дисперсійна* взаємодія, яка відбувається між будь-якими видами частинок за рахунок *миттєвих диполів*. У чистому вигляді вона здійснюється між неполярними молекулами. Миттєві диполі виникають внаслідок асиметричного руху електронів і коливань ядер. Величина і орієнтація миттєвих диполів безперервно змінюються. Тому неполярною молекула може вважатися тільки усереднено. При достатньому зближенні у сусідніх молекулах миттєві диполі утворюються узгоджено і між молекулами виникають сили притягання. Енергія дисперсійної взаємодії залежить від здатності молекул до поляризації, тобто від їх розмірів, та відстані між ними.

**Водневий зв'язок** (виникає внаслідок взаємодії протона  $H^+$  однієї молекули з електронною оболонкою негативного поляризованого атому – F, O, S, N – іншої молекули). Енергія водневого зв'язку більша енергії індукційної взаємодії. Важлива роль цього зв'язку в процесах розчинення, електролітичної дисоціації, утворення кристалогідратів.

У молекулах атоми Гідрогену крім електронної пари не мають інших електронів. Ядро атома Гідрогену (протон) дуже мале, тому густина позитивного заряду дуже велика. Якщо атоми Гідрогену утворюють молекули з найбільш електронегативними атомами, то зв'язуюча електронна пара значно відтягнута від протонів. Тому на зовнішнє оточення вони діють своїм сильним позитивним зарядом. Ці заряди однієї молекули можуть взаємодіяти з негативними зарядами інших молекул, тобто з вільними електронними парами найбільш електронегативних атомів (найчастіше це атоми оксигену й нітрогену).

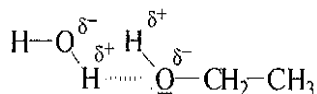


Рис. 4.24. Схема утворення водневого зв'язку.

Утворення водневого зв'язку пояснюється дуже малим розміром позитивно зарядженого поляризованого атома Гідрогену, який може

глибоко проникати в електронну оболонку сусіднього негативно поляризованого атому. В результаті цього, наряду з електростатичною взаємодією виникає і донорно акцепторна взаємодія (рис. 4.24, 4.25).

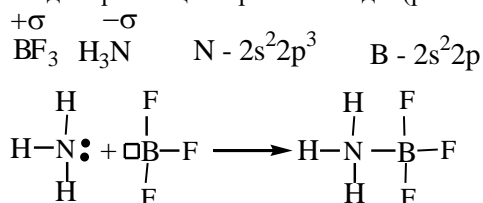


Рис. 4.25. Донорно-акцепторна взаємодія між молекулами

Водневий зв'язок відіграє дуже велику роль в хімії органічних сполук, в процесах кристалізації, розчинення. Енергія міжмолекулярної донорно акцепторної взаємодії коливається в широких рамках -6-12 кДж/моль. В твердих речовинах, утворених як однаковими атомами, так і сполуками різних атомів, рідко здійснюється один вид хімічного зв'язку. Частіше відбувається накладання декількох видів зв'язків.

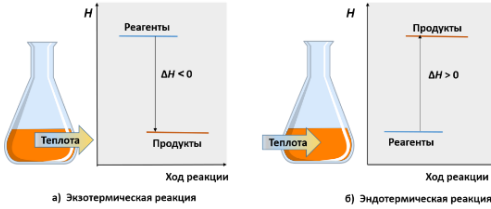
#### Заяпитання для самоконтролю.

1. Що називають хімічним зв'язком і які існують види валентного зв'язку?
2. Ковалентний зв'язок, його властивості.
3. Основні характеристики хімічного зв'язку.
4. Що називають  $\sigma$  та  $\pi$  зв'язками?
5. Гібридизація атомних орбіталей. Види гібридизації.

Геометрична будова молекул.

6. Полярність ковалентного зв'язку. Що таке дипольний момент?
7. Іонний зв'язок та його властивості.
8. Металічний зв'язок. Що називають координаційним числом?
9. Які існують види міжмолекулярних зв'язків?
10. Водневий зв'язок, механізм його утворення.

## РОЗДІЛ 5. ЕНЕРГЕТИКА ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ



### 5.1. Деякі поняття хімічної термодинаміки.

Загальна термодинаміка вивчає перетворення енергії з однієї форми в іншу, а також переходи енергії від одних об'єктів до інших. Хімічна термодинаміка є частиною загальної термодинаміки, і головними її задачами є вивчення енергетичних ефектів, що супроводжують хімічні реакції, а також напрямку і можливості самодовільного перебігу процесів. Хімічна термодинаміка не вивчає швидкостей та механізмів реакцій, але дозволяє зробити висновки відносно напрямку перебігу хімічного процесу та стану рівноваги між реагентами і продуктами реакції.

Розглянемо деякі поняття хімічної термодинаміки. Перш за все з оточуючого середовища для зручності виділяють об'єкт дослідження - систему. *Системою називають умовно виділені з оточуючого середовища окреме тіло чи групу тіл, які взаємодіють між собою.* Систему називають ізольованою, якщо між нею і оточуючим середовищем не відбувається обміну речовинами та енергією (відсутній масо- та теплообмін). Якщо не відбувається масообміну, але можливий теплообмін, систему називають *закритою*. Якщо між системою і зовнішнім середовищем можливий як масо- так і теплообмін, систему називають *відкритою*.

Стан системи характеризується термодинамічними властивостями або функціями стану, до яких належать температура, тиск, об'єм, концентрації та ін. Властивості поділяються на інтенсивні (температура, тиск, концентрація), якими характеризується кожна частина системи, та екстенсивні, які залежать від кількості речовини або її маси. Речовини, що входять до складу системи, але можуть бути з неї виділені й існувати поза системою, називають *компонентами*.

### 5.2. Теплові ефекти хімічних реакцій. Внутрішня енергія та ентальпія системи.

Хімічні реакції відбуваються з виділенням або поглинанням енергії. Енергетичні ефекти реакцій проявляються в різних формах: тепловій, механічній, електричній, світловій. Так, під час згоряння речовин енергія виділяється у вигляді теплоти та світла, наприклад реакція згоряння природного газу (метану). Навпаки, реакція метану з

водяною парою з утворенням карбон (II) оксиду та водню проходить з поглинанням теплоти. Реакції фотосинтезу в рослинах перебігають з поглинанням квантів світла, тобто світлової енергії. Робота гальванічного елемента, або акумулятора, є прикладом виділення електричної енергії внаслідок перебігу хімічних реакцій, а процеси електролізу – навпаки, використання електричної енергії для перебігу реакцій. Енергія хімічної реакції згорання бензину в автомобільному двигуні перетворюється на механічну роботу та теплоту.

*Енергія хімічних зв'язків і міжмолекулярної взаємодії є складовими частинами внутрішньої енергії системи. Внутрішня енергія системи (U) - це термодинамічна функція, яка включає всі види енергії (енергію руху молекул, коливань атомів, руху всіх електронів, в тому числі електронів хімічного зв'язку, внутрішньоядерну енергію та ін.), крім кінетичної і потенціальної енергії системи як єдиного цілого.*

Абсолютна величина внутрішньої енергії системи невідома, можна визначити лише її зміну, тобто різницю між кінцевим і початковим станами системи, далі перший та другий стан (1 і 2).

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Відповідно до закону збереження енергії, який ще називають **першим законом термодинаміки**, коли до системи підвести певну кількість теплоти  $Q$ , вона буде витрачатись на зміну внутрішньої енергії та роботу проти зовнішніх сил:

$$\Delta Q = \Delta U + A$$

Це рівняння – математичний вираз першого закону термодинаміки.

Абсолютне значення  $U$  невідоме, так як неможливо привести систему до стану, який не має енергії. Внутрішня енергія, як будь який вид енергії є функцією стану, тобто її зміна одночасно визначається початковим ( $U_1$ ), та кінцевим ( $U_2$ ) станом системи і не залежить від шляху переходу, по якому протікає процес:  $\Delta U = U_2 - U_1$ .

Теплота і робота функціями стану не являються, бо вони є формами передачі енергії, та пов'язані з процесом, а не з станом системи. При хімічних реакціях  $A$  – це робота протизовнішнього тиску, тому:

$$A = p \cdot \Delta V$$

де  $\Delta V = V_2 - V_1$  – зміна об'єму системи.

Так як більшість хімічних реакцій протікає при постійному тиску, то для ізобарно-ізотермічного процесу ( $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ):

$$Q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V; \quad Q_p = U_2 - U_1 + p \cdot (V_2 - V_1);$$

$$Q_p = (U_2 + p \cdot V_2) - (U_1 + p \cdot V_1),$$

$U + p \cdot V$  позначається  $H$  і називається – ентальпія.

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Кількість теплоти в ізобарно-ізотермічному процесі набуває властивості функції стану і не залежить від шляху, за яким протікає процес і називається зміна ентальпії реакції:  $Q_p = \Delta H$ .

$\Delta H$  – функція стану, її зміна, як  $\Delta U$ , визначається тільки початковим та кінцевим станом системи.

При ізохорно-ізотермічному процесі, коли  $\Delta V = 0$ ,  $Q_v = \Delta U$  – змінні внутрішньої енергії системи.  $Q_v$ ,  $Q_p$  – теплові ефекти реакції.

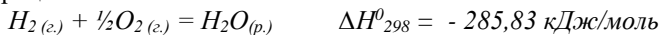
При екзотермічних реакціях ентальпія системи зменшується  $\Delta H < 0$ . При ендотермічних збільшується  $\Delta H > 0$ . При зміні агрегатного стану речовини зміна  $\Delta H$  по величині однакова з  $Q$ , але обернена за знаком при  $T, P = \text{const}$ .

Теплові ефекти визначаються як експериментально, так і за допомогою термохімічних розрахунків. Абсолютне значення  $U$ ,  $H$  визначити не можливо, для термохімічних розрахунків важливий енергетичний ефект процесу, тобто зміна стану системи –  $\Delta H$ .

Для того, щоб порівняти енергетичні ефекти різних процесів, термохімічні розрахунки відносять до 1 моля речовини, і за умов, прийнятих за стандартні ( $P = 101325 \text{ Па}$ ,  $T = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ К}$ ). Позначають стандартний тепловий ефект –  $\Delta H^0_{298}$ .

Рівняння хімічної реакції з вказанням теплового ефекту називають **термохімічним**. В таких хімічних рівняннях обов'язково вказується фазовий стан та поліморфна модифікація реагуючих речовин:

- ✓ г – газ;
- ✓ р – рідина;
- ✓ к – кристал;
- ✓ т – твердий
- ✓ коефіцієнти – молі речовини, можливі дробові. З термохімічними рівняннями можна виконувати арифметичні операції.



### 5.3. Закон Гесса та наслідок з нього.

В основі термохімічних розрахунків лежить закон, сформульований Гессом (1841 р.)

**Тепловий ефект хімічної реакції не залежить від проміжних стадій процесу, а лише від початкового та кінцевого стану реагуючих речовин.**

Розглянемо приклад, який пояснює закон Гесса. Із речовини **A** можна отримати речовину **B** двома шляхами:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

$$\Delta H_1 = \Delta H_5 + \Delta H_6$$

Розглянемо конкретний приклад. Одержання  $\text{CO}_2$  двома способами:

I рівняння:  $\text{C}_{(тв.)} + \text{O}_{2(г.)} = \text{CO}_{2(г.)}$ ;  $\Delta H_{1 \text{ утв. CO}_2} = -393,6 \text{ кДж/моль}$

II рівняння:  $\frac{1}{2}\text{O}_{2(г.)} + \text{C}_{(тв.)} = \text{CO}_{(г.)}$ ;  $\Delta H_2 = ?$  потрібно визначити

III рівняння:  $\text{CO}_{(г.)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(г.)} = \text{CO}_{2(г.)}$ ;  $\Delta H_3 = 283,1 \text{ кДж}$ .

$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$  звідси  $\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3 = -393,6 - (-283,1) = 110,5 \text{ кДж}$ .

Якщо ми від лівої частини I рівняння віднімемо ліву частину III рівняння, а від правої частини I віднімемо праву частину III, то ми одержимо II рівняння.

$$\text{C}_{(тв.)} + \text{O}_{2(г.)} - \text{CO}_{(г.)} - \frac{1}{2}\text{O}_{2(г.)} = \text{CO}_{2(г.)} - \text{CO}_{2(г.)}$$

$$\text{C}_{(тв.)} - \text{CO}_{(г.)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(г.)} = 0$$

$$\text{C}_{(тв.)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(г.)} = \text{CO}_{(г.)}$$

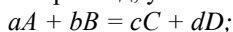
Дослідним шляхом виміряти цей тепловий ефект досить важко, так як разом з CO утворюється деяка частина  $\text{CO}_2$ . Але практично можна визначити.

#### **Наслідок з закону Гесса.**

**Тепловий ефект хімічного рівняння дорівнює сумі теплот утворення одержаних речовин (продуктів реакції) за мінусом суми теплот утворення вихідних речовин.**

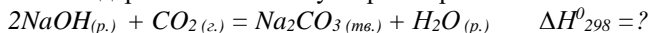
$$\Delta H_r = \sum \Delta H_f(\text{продуктів реакції}) - \sum \Delta H_f(\text{вихідних речовин})$$

Наприклад, у нас є загальна реакція:



$$\Delta H_{x.p.} = ((c\Delta H_f(C) + d\Delta H_f(D.)) - (a\Delta H_f(A) + b\Delta H_f(B)))$$

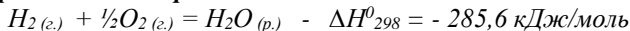
Задача. Обчислити стандартний тепловий ефект реакції, виходячи із стандартних ентальпій утворення речовин:



$$\Delta H^0_{r,298} = ((\Delta H^0_{f,298}(\text{Na}_2\text{CO}_3) + \Delta H^0_{298 f}(\text{H}_2\text{O})) - ((\Delta H^0_{298 f}(\text{CO}_2) + 2\Delta H^0_{298 f}(\text{NaOH}))) = -1129 - 285,8 + 2 \cdot 426,8 + 393,6 = -165 \text{ кДж/моль}$$

#### **5.4. Закон Лавуазьє Лапласа.**

**Теплота утворення сполуки дорівнює теплоті її розкладу на прості речовини із зворотнім знаком.**



$$\Delta H_{розп.} = 285,6 \text{ кДж/моль}$$

**Теплота утворення сполуки** – це тепловий ефект реакції одержання 1 моля сполуки із простих, стійких речовин, вимірюється в Дж/моль, кДж/моль. Теплоти утворення простих речовин дорівнюють нулю, при  $P = \text{const}$ ,  $Q_p = \Delta H$ .



Наприклад:  $S_{\text{тв.}} + O_{2 \text{ г.}} = SO_{2 \text{ тв.}}$  -  $\Delta H^0_{298}$  тепловий ефект є теплою утворення  $SO_{2 \text{ тв.}}$ , так як утворився 1 моль  $SO_2$  з простих речовин.

### 5.5. Поняття про ентропію. Якісне та кількісне визначення ентропії.

Самочинно можуть протікати не лише ті хімічні реакції, які супроводжуються виділенням тепла, але і реакції, які супроводжуються елементарним поглинанням тепла.  $\Delta H$  – не завжди є критерієм самопротікання реакції. При хімічних реакціях система намагається прямувати до безпорядку. Тенденцію до безпорядку характеризує величина, яку називають **ентропією (S)**.

**S** – кількісна міра безпорядку в системі. Вимірюється в Дж/(моль·К). Ентропія пропорційна кількості речовини і збільшується із збільшенням руху частинок: при нагріванні, плавленні, розширенні газу, при послабленні чи розриву зв'язків між атомами т. д. Процеси, пов'язані з ростом порядку в системі: конденсація, кристалізація, зжимання, полімеризація – ведуть до зменшення ентропії.

В ізольованій системі всі процеси відбуваються в бік зростання ентропії. Ентропія ніколи не дорівнює нулю, вона або зростає або зменшується:  $S \neq 0$ ,  $S > 0$ ,  $S < 0$ ,  $S_{\text{газ}} > S_{\text{рід}} > S_{\text{тв}}$

Ентропію можна обчислювати якісно і кількісно. Якісно знак ентропії обчислюють дивлячись на фазовий стан речовини та число молів, що приймає участь у реакції. Так, збільшення кількості молів газоподібних речовин внаслідок реакції призводить до зростання ентропії ( $\Delta S > 0$ ), і, навпаки, коли кількість молів газів зменшується, ( $\Delta S < 0$ ).

**Чим більшою є невпорядкованість (хаотичність) системи, тим більшим є значення ентропії.** Це твердження є справедливим для ізольованих систем, які не обмінюються з зовнішнім середовищем ні енергією, ні роботою. **В ізольованих системах самочинними є тільки ті процеси, що призводять до збільшення ентропії** Це положення є одним з формулювань **другого закону термодинаміки**.

Кількісно ентропію обчислюють за таким правилом. **Зміна ентропії під час перебігу хімічних реакцій (ентропія реакції) дорівнює різниці між сумою ентропій продуктів реакції і сумою ентропій вихідних речовин з врахуванням числа молів речовин, що беруть участь у реакції.** Наприклад, в реакції загального типу:

$aA + bB = cC + dD$ ; зміна ентропії дорівнює:

$$\Delta S_{x.p.} = ((c \Delta S(C) + d \Delta S(D)) - (a \Delta S(A) + b \Delta S(B)))$$

## 5.6. Ізобарно-ізотермічний потенціал.

Вже відомо, що напрямок перебігу процесів визначається двома факторами. Енергетичний, або *ентальпійний фактор* спрямовує процеси до стану з найменшим запасом енергії, оскільки стан з найменшим запасом енергії є найбільш стійким. У самочинних процесах, перебіг яких визначається ентальпійним фактором,  $\Delta H < 0$ . *Ентропійний фактор* спрямовує процеси до стану з найбільшою ентропією або неупорядкованістю, оскільки неупорядкований стан системи є найімовірнішим. У самочинних процесах, перебіг яких визначається ентропійним фактором,  $\Delta S > 0$ .

Ентальпійний та ентропійний фактори діють незалежно один від одного і можуть спрямовувати процеси у взаємно протилежних напрямках. Тому для визначення дійсного напрямку перебігу процесів необхідно ввести ще одну термодинамічну функцію, яка включає в себе обидва згаданих фактори. Цю функцію називають *ізобарно-ізотермічним потенціалом або вільною енергією Гіббса*, її позначають літерою G. За своїм фізичним змістом *ізобарно-ізотермічний потенціал - це здатність системи виконувати корисну роботу*. Максимальна величина корисної роботи, що виконує система, відповідає зменшенню ізобарно-ізотермічного потенціалу системи:

Зміна вільної енергії в процесах, що проходять за сталого тиску і температури визначається виразом, який прийнято називати рівнянням Гіббса:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

У самочинних процесах здатність системи виконувати корисну роботу завжди зменшується, тому *критерієм можливості самочинного перебігу процесу за сталих тиску і температури є зменшення вільної енергії Гіббса*, тобто  $\Delta G < 0$ . Якщо  $\Delta G > 0$ , це означає, що процес в даному напрямку самочинно проходити не може і для його перебігу над системою треба виконати роботу ззовні. Проте зворотний йому процес є самочинним. Коли ж  $\Delta G = 0$ , система знаходиться в стані рівноваги.

Абсолютні значення вільної енергії, як і значення її складової – ентальпії, невідомі. Можна обчислити тільки зміну значень вільної енергії Гіббса  $\Delta G$ . Для простих речовин, стійких за стандартних умов, значення  $\Delta G$  як і  $\Delta H_f$ , дорівнюють нулю. Для будь-якої хімічної реакції:

$aA + bB = cC + dD$ ; зміну вільної енергії Гіббса обчислюють користуючись довідниковими даними за правилом:

$$\Delta G_{x.p.} = ((c \Delta G(C) + d \Delta G(D)) - (a \Delta G(A) + b \Delta G(B)))$$

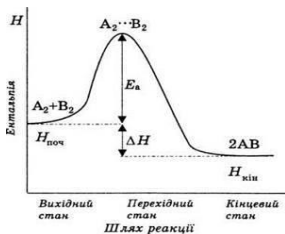
Розглянемо зміну ентальпії, ентропії та вільної енергії на конкретному прикладі деяких перетворень, а також вплив значень цих термодинамічних функцій на напрям цих перетворень.

Плавлення льоду відбувається з поглинанням теплоти, тобто є ендотермічним процесом,  $\Delta H > 0$ . Вихідний стан (лід) має більш низьку енергію, ніж вода, тому ентальпійний фактор спрямовує процес у бік утворення льоду. Проте вода має більш неупорядковану структуру, більшу ентропію ( $\Delta S > 0$ ), і тому ентропійний фактор спрямовує процес у бік утворення води. Отже, ентальпійний і ентропійний фактори протидіють один одному, і для визначення напрямку процесу за певних умов потрібно визначити знак  $\Delta G$ . Оскільки, перед величиною  $\Delta S$  є множник  $T$ , **за достатньо високих температур ентропійний фактор буде визначальним**, тобто  $\Delta G < 0$ . Тобто, за високих температур процес перетворення льоду на воду іде самочинно. За низьких температур, навпаки, самочинно може відбуватися зворотний процес - перетворення води на лід. За певних умов (конкретна температура) ентальпійний і ентропійний фактори зрівноважуються,  $\Delta H = T \Delta S$ , тобто  $\Delta G = 0$ , система перебуває в стані рівноваги.

#### **Запитання для самоконтролю.**

1. Що таке ентальпія реакції?
2. Як можна обчислити ентальпію реакції? Закон Гесса.
3. Стандартна ентальпія утворення речовини: позначення, одиниці вимірювання, значення.
4. Ентропія. Якісне та кількісне визначення ентропії.
5. Енергія Гіббса: позначення, кількісне визначення, якісне визначення, принципова можливість хімічних реакцій.

## РОЗДІЛ 6. ХІМІЧНА КІНЕТИКА ТА РІВНОВАГА



При вивченні реакційної здатності хімічних сполук перш за все слід визначити, які нові речовини можуть утворитися внаслідок хімічного перетворення, а розрахувавши значення  $\Delta G$  можливого процесу, можна зробити висновок щодо можливості (напрямку) його перебігу. Однак мають місце випадки, коли за умови, що  $\Delta G < 0$ , реакція не обов'язково буде реально відбуватися. Так, для реакції:  $C + O_2 = CO_2$ , за стандартних умов  $\Delta G < 0$ , але ж відомо, що за цих умов, тобто за температури  $25^\circ C$  та тиску  $O_2$  1 ат (101325 Па), вона практично не проходить. Тільки за досить високих температур, вище  $500^\circ C$  дана реакція перебігає з достатньою швидкістю. Продуктивність апаратури, що використовується в металургії та хімічній промисловості, насамперед залежить від швидкості перебігу хімічних процесів. Суттєву роль відіграє швидкість реакцій і в інших галузях науки та технології.

### 6.1. Хімічна кінетика.

Хімічна кінетика – це розділ хімії, що вивчає фактори, від яких залежить швидкість хімічних реакцій.

Хімічні реакції можуть відбуватися в однорідних (гомогенних) та в неоднорідних (гетерогенних) системах. Гомогенні системи складаються з однієї фази, гетерогенні - з двох або більше фаз. **Фазою** називається однорідна частина системи, що має однаковий склад та властивості і яка відокремлена від інших частин системи поверхнями розділу. Гомогенними реакціями є взаємодія двох газів (наприклад, водню з киснем) або розчинів (кислоти і лугу), прикладом гетерогенних реакцій можуть бути взаємодія металу з кислотою або Карбону (графіту) з киснем.

Гомогенна реакція відбувається в усьому об'ємі системи при зіткненні частинок та в результаті подальшої перебудови хімічних зв'язків. Кожний акт хімічного перетворення - це розрив хімічних зв'язків у молекулах вихідних речовин, перегрупування атомів і утворення нових хімічних зв'язків. **Швидкість гомогенної реакції визначається числом елементарних актів хімічного перетворення в одиниці об'єму за одиницю часу.** Виміряти число актів хімічного перетворення неможливо, тому швидкість характеризують пропорційними цьому числу величинами, наприклад зміною

концентрації речовин. Дійсно, кількість молекул, які реагують в одиниці об'єму, відповідає концентрації речовини, що зазнає хімічного перетворення. Через це під середньою швидкістю гомогенної хімічної реакції можна розуміти зміну концентрації речовини за одиницю часу. Під час перебігу реакції концентрація вихідних речовин зменшується ( $\Delta C_{\text{вих}} < 0$ ), а продуктів реакції - зростає ( $\Delta C_{\text{прод}} > 0$ ). Розмірність швидкості - моль/(л · с).

Оскільки під час реакції концентрації речовин увесь час змінюються, змінюється і її швидкість. Тому найчастіше користуються поняттям *миттєвої швидкості*, тобто зміни швидкості реакції за нескінченно малий проміжок часу (перша похідна концентрації за часом).

Швидкість гетерогенної реакції вимірюється зміною кількості моль реагуючих речовин за одиницю часу на одиниці поверхні. Швидкість хімічної реакції залежить від природи речовин, що реагують, і умов, за яких відбувається реакція (температури, концентрацій реагуючих речовин, наявності каталізатора).

## 6.2. Залежність швидкості реакції від концентрацій реагуючих речовин.

Швидкість гомогенної реакції залежить від числа зіткнень реагуючих частинок, яке пропорційне їх концентраціям. Тому *при постійній температурі швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин в степенях, які дорівнюють коефіцієнтам у рівнянні реакції*. Це положення вперше було сформульоване в 1867 р. і дістало назву **закона діючих мас**. Так, для реакції:  $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$  – згідно з цим законом:

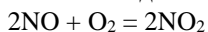
$$V = k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$$

де  $V$  – швидкість даної реакції;

$[\text{H}_2]$  та  $[\text{I}_2]$ , – концентрації водню і йоду, моль/л;

$k$  – коефіцієнт пропорційності між швидкістю та добутком концентрацій реагентів.

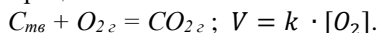
Даний коефіцієнт не залежить від їх поточних концентрацій і називається *константою швидкості хімічної реакції*. Константа швидкості залежить від природи реагуючих речовин, температури та наявності каталізатора і чисельно дорівнює швидкості реакції в той момент, коли концентрації цих речовин дорівнюють 1 моль/л (фізичний зміст константи швидкості). Для гомогенної реакції, в якій беруть участь речовини в газоподібному стані:



Вираз закону діючих мас має наступний вигляд:

$$V = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$$

Для гетерогенних реакцій тверді речовини у математичний вираз закону діючих мас не входять, тому що їх концентрації є сталою величиною. Наприклад, швидкість горіння Карбону пропорційна лише концентрації кисню:



Математичний вираз закону діючих мас називають **кінетичним рівнянням**. Показник степені при концентрації кожної речовини у кінетичному рівнянні – це порядок реакції за цією речовиною, сума ж показників степенів це - **загальний порядок реакції**. Так, реакція водню з йодом має перший порядок за воднем, перший порядок за йодом і загальний другий порядок; реакція N<sub>2</sub> з киснем – другий порядок за N<sub>2</sub>, перший порядок за O<sub>2</sub> і загальний третій порядок. Порядки реакцій знаходять експериментально, вивчаючи характер залежності швидкості від концентрацій реагентів.

Порядки реакцій значною мірою залежать від молекулярностей останніх. **Молекулярністю** реакції називають число молекул, які беруть участь в елементарному акті взаємодії. Порядки збігаються з молекулярностями тільки для простих одностадійних реакцій. Так, реакція водню з йодом є бімолекулярною і має другий порядок.

Взагалі оскільки участь у елементарному акті взаємодії більше ніж двох молекул є малоімовірною, то і молекулярності найчастіше дорівнюють 1 або 2. Здебільшого хімічні реакції відбуваються за стадіями. Кожна стадія має свою швидкість і молекулярність. **Загальна швидкість реакції залежить від найбільш повільної стадії, яку називають лімітуючою або швидкість визначальною**. У кінетичних рівняннях таких реакцій порядки за концентраціями речовин найчастіше не відповідають стехіометричним коефіцієнтам, а загальний порядок, як правило, не перевищує 2. Але відомі окремі реакції, порядок яких відповідає трьом. Послідовність стадій реакцій, що відповідає визначеному кінетичному рівнянню, називають механізмом реакції.

### **6.3. Залежність швидкості реакції від температури. Енергія активації.**

З підвищенням температури швидкість реакції зростає. За правилом Вант-Гоффа для багатьох реакцій з **підвищенням температури на 10° швидкість реакції збільшується в 2-4 рази**. Це можна виразити математично:

$$\frac{\vartheta_{t_1}}{\vartheta_{t_2}} = \gamma^{10} \quad 5.1$$

де  $\gamma$  - температурний коефіцієнт реакції, який показує, у скільки разів зростає швидкість реакції з підвищенням температури на 10°. Для більшості реакцій  $\gamma$  має значення від 2 до 4. Наприклад, якщо  $\gamma = 3$ , а

температура підвищується на  $10^\circ$ , швидкість реакції зростає в 3 рази. Якщо температуру підвищити не на  $10^\circ$ , а на  $30^\circ$ , швидкість реакції стане більшою в  $3^3$ , або 27 разів. При зростанні температури на  $100^\circ$  зростання швидкості буде досить великим:  $\gamma^{10}$ , тобто в 59049 разів. Вивчаючи вплив температури на швидкість реакцій, концентрації реагентів лишають сталими. Тоді згідно з законом діючих мас зміна швидкості повністю пов'язана зі зміною констант швидкості, і в формулі (5.1) замість відношення швидкостей реакцій можна брати відношення відповідних констант швидкостей.

Значний вплив зміни температури на швидкість реакції не можна пояснити зростанням числа зіткнень частинок, що реагують. За молекулярно-кінетичною теорією число зіткнень молекул зростає при нагріванні. Швидкість реакцій, як було показано вище, при підвищенні температури на  $100^\circ$  збільшується у десятки тисяч разів. Крім того, відомо, що молекули газів зазнають щосекунди величезної кількості зіткнень і лише дуже невелика частина з них призводить до хімічної взаємодії. Чому ж більшість молекул при зіткненні не зазнає хімічного перетворення? Щоб при зіткненні відбулась взаємодія, молекули повинні мати підвищений запас енергії, необхідний для подолання енергетичного бар'єру

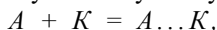
Будь-яка реакція - це процес перебудови хімічних зв'язків. Перед тим, як почнуть утворюватись нові хімічні зв'язки, у вихідних молекулах мають зруйнуватись або принаймні істотно послабитись існуючі зв'язки. Для цього потрібні витрати енергії. Різниця між середньою енергією молекули енергією, необхідною для їх переходу в активний стан, називається енергією активації  $E_{\text{акт.}}$ , вона вимірюється в кДж/моль. Як уже відомо, вона має великий вплив на швидкість реакції. Чим нижчий потенціальний бар'єр (енергія активації), тим більше молекул можуть його подолати, і реакція проходитиме швидше.

#### **6.4. Вплив каталізаторів на швидкість реакції.**

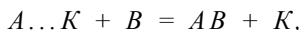
Швидкість хімічних реакцій можна змінити введенням в реакційну систему спеціальних речовин – каталізаторів. З метою (зниження активаційного бар'єру) використовують *каталізатори* - речовини, які прискорюють реакції, але самі при цьому не витрачаються, тобто не змінюють свій якісний і кількісний склад.

У більшості гомогенних процесів дія каталізаторів пов'язана з тим, що вони беруть участь у проміжних стадіях реакції, яким відповідають менші значення енергії активації. Механізм дії каталізатора при цьому можна передати такою схемою. Нехай деякій реакції:  $A + B = AB$  – відповідає досить високе значення енергії активації

$E_{\text{акт}}$ . При введенні каталізатора К речовина А (або В) утворює з ним проміжну нестійку сполуку А ... К:

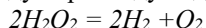


але енергія активації цієї реакції  $E'_{\text{акт}}$  менша (або набагато менша) від  $E_{\text{акт}}$ . Потім А ... К реагує з іншою речовиною (В), в результаті чого виділяється каталізатор у незмінній кількості та утворюється продукт АВ:

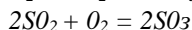
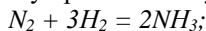


енергія активації цієї реакції  $E''_{\text{акт}}$  теж менша від  $E_{\text{акт}}$ . Якщо стадіям реакції за участю каталізатора відповідають менші значення енергії активації, ніж у некаталітичній реакції ( $E'_{\text{акт}} < E_{\text{акт}}$  і  $E''_{\text{акт}} < E_{\text{акт}}$ ), то частка активних молекул значно збільшиться і швидкість реакції зросте.

Наведемо кілька прикладів каталітичних реакцій. Так, реакція розкладу пероксиду водню:



значно прискорюється після додавання йонів  $OH^-$  (розчину лугу) або твердого  $MnO_2$ . Перший випадок (додавання лугу) є прикладом *гомогенного каталізу*, коли каталізатор перебуває в тій самій фазі, що й реагуючі речовини; другий випадок (додавання  $MnO_2$ ) - приклад *гетерогенного каталізу*. У технології частіше використовують гетерогенний каталіз. У цьому випадку каталізатор легко відокремити від реагентів та продуктів реакції. Так, більшість газових реакцій проводять на поверхні твердих каталізаторів. Наприклад, надзвичайно важливі у промисловому плані газові реакції:



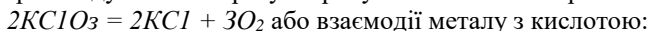
відбуваються за участю твердих каталізаторів відповідно на основі заліза та ванадію(V) оксиду. Прискорення процесу тут, як правило, пов'язане з дією поверхні твердого тіла, на якій адсорбуються реагуючі речовини і утворюються проміжні сполуки з активними центрами каталізатора, енергетичний бар'єр на шляху їх взаємодії знижується. В результаті взаємодії адсорбованих молекул або іонів між собою нам утворюються продукти реакції. Після чого відбувається десорбція продуктів реакції з поверхні каталізатора з наступним надходженням їх у реакційне середовище. Основну роль в процесах гетерогенного каталізу відіграють явища адсорбції.

**6.5. Хімічна рівновага. Необоротні та оборотні хімічні реакції. Константа рівноваги.**

Хімічні реакції можуть бути необоротними і оборотними. Необоротні відбуваються до повної витрати хоча б однієї з речовин, що



вступили в реакцію. Прикладом необоротної реакції може служити процес розкладу калій хлорату в присутності каталізатора:



В таких реакціях ні за яких умов продукти не можуть перетворитися на вихідні речовини. Як зазначалось, для необоротних реакцій ентальпійний та ентропійний фактори діють узгоджено, спрямовуючи процес лише в бік утворення продуктів, і значення вільної енергії  $\Delta G$  при цьому весь час зменшуються, тобто мінімуму значень  $\Delta G$  на шляху перебігу реакції не виникає.

**Реакції, що відбуваються в двох взаємно протилежних напрямках, називаються оборотними.**

В ізольованій системі, яка складається з будь-яких кількостей речовин, що вступають в **оборотну** реакцію, з часом завжди встановлюється рівновага, тобто такий стан, коли **швидкості прямої та зворотної реакцій зрівнюються**. Концентрації речовин набувають сталих значень. Такі концентрації називаються рівноважними і позначаються квадратними дужками.

**Рівновагу, яка встановилась, називають динамічною**, тобто нові порції продуктів реакції не утворюються, **в системі продовжують перебігати і пряма, і зворотна реакції, але з однаковими швидкостями.**



Стан системи після встановлення рівноваги, коли  $V_1 = V_2$  можна передати рівнянням:

$$k_1 \cdot [SO_2]^2 \cdot [O_2] = k_2 \cdot [SO_3]^2$$

Перенесемо сталі величини в одну частину рівності, а змінні – в іншу:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 \cdot [O_2]}$$

Відношення констант швидкостей  $k_1$  і  $k_2$  за сталої температури також є сталою величиною і називається **константою рівноваги (K)**.

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 \cdot [O_2]}$$

Індекс «с» при K показує, що константа рівноваги виражена через рівноважні концентрації (концентраційна константа рівноваги).

**Константа рівноваги визначається відношенням добутку рівноважних концентрацій продуктів реакцій до добутку рівноважних концентрацій вихідних речовин у ступенях, що відповідають стехіометричним коефіцієнтам.**

Знаючи величини  $K_c$ , можна робити кількісні розрахунки виходу продуктів для оборотних хімічних процесів. Якщо значення константи

великі ( $K_c \gg 1$ ), це означає, що рівновага зміщена в бік продуктів реакції, вихід яких досить значний. Якщо ж  $K_c \ll 1$ , рівновага зміщена в бік вихідних речовин, а вихід продуктів – незначний.

Значення константи рівноваги, як і констант швидкостей прямої і зворотної реакцій, залежить від природи речовин, що беруть участь в реакції, та температури, але *не залежить від концентрацій реагентів*. Так як, за сталої температури змінюється рівноважна концентрація однієї з речовин, то концентрації інших змінюються таким чином, щоб значення  $K_c$  лишалось сталим.

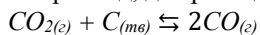
Якщо в реакції беруть участь речовини в газоподібному стані, замість молярних концентрацій таких речовин можна підставити пропорційні їм парціальні тиски газів, і рівняння для константи рівноваги, яку позначають  $K_p$ , для реакції, що наведена вище буде мати наступний вигляд:

$$K_p = \frac{p(SO_3)^2}{p(SO_2)^2 \cdot p(O_2)}$$

Оскільки згідно з рівнянням Клапейрона-Менделєєва концентрації і парціальні тиски пропорційні одне одному, то пропорційними одне одному будуть і значення  $K_c$  і  $K_p$ .

Константа рівноваги є кількісною характеристикою хімічної рівноваги як у гомогенних, так і в гетерогенних системах. У випадку гетерогенних реакцій до виразу константи рівноваги входять концентрації тільки тих речовин, які перебувають у газуватій або рідкій фазах. Концентрації твердих речовин прийнято вважати величинами сталими ( $C_{тв} = const$ ), які в ході реакції не змінюються.

Наприклад, для реакції:



$$[CO_{(g)}]^2 = p(CO)^2$$

$$[CO_{2(g)}] = p(CO_2),$$

тому  $K_c = K_p$  і обчислюється за формулою:

$$K_p = K_c = \frac{p(CO)^2}{p(CO_2)} = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}$$

Як видно, концентрація твердої фази, а саме карбону, у вираз константи рівноваги не увійшла.

Константу рівноваги можна знайти за даними термодинамічних розрахунків або навпаки - зміну енергії Гіббса за значеннями констант рівноваги чи рівноважних концентрацій реагентів, користуючись співвідношенням:  $\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K$

Стан рівноваги за сталих умов зберігається як завгодно довго. Але при зміні умов рівновага порушується, відбувається зміщення рівноваги.

### 6.6. Зміщення рівноваги. Принцип Ле Шательє.

Рівновага в системі встановлюється за певних умов (концентрації реагентів, температури та тиску), які називають *параметрами стану* системи. Як зазначалось, у стані рівноваги швидкості прямої і зворотної реакції однакові. Зміна параметрів стану призводить до зміни швидкості реакцій і, отже, може вивести систему з рівноваги. Напрямок зміщення рівноваги в разі зміни параметрів стану системи визначається за *принципом Ле - Шательє: якщо змінити хоча б одну з умов, за яких система перебуває в рівновазі, то відбувається таке зміщення рівноваги, яке послаблює цю зміну.*

Для оборотної реакції при збільшенні *концентрації* (для речовин у газоподібному стані – *тиску*) у системі рівновага зміщується в бік тієї реакції, яка відбувається із зменшенням кількості моль, а при пониженні концентрації або тиску – рівновага зміщується в бік тієї реакції, яка супроводжується зростанням кількості моль

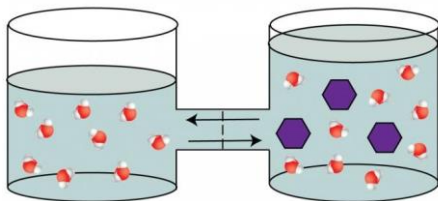
Наприклад, у реакції  $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} = 2NH_{3(g)}$  внаслідок зростання тиску рівновага зміститься в бік утворення меншого числа молекул газуватих речовин, тобто в бік утворення аміаку, бо дві молекули  $NH_3$  утворюються з чотирьох молекул вихідних речовин. Під час зменшення тиску рівновага цієї реакції, навпаки, буде зміщуватись у бік вихідних речовин. Якщо ж число молекул газу, що вступають в реакцію, дорівнює числу молекул, що утворюються в результаті реакції, то тиск не впливатиме на стан рівноваги в системі.

З підвищенням *температури* рівновага в системі повинна зміститися так, щоб послабити її зростання, тобто має посилитися процес, що відбувається із вбиранням теплоти. Тобто, рівновага зміщується в сторону ендотермічної реакції. При пониженні температури – в сторону екзотермічної реакції.

Наприклад, для оборотної реакції синтезу аміаку, де пряма реакція є екзотермічна, підвищення температури призведе до зміщення рівноваги в бік реакції розкладу аміаку, тобто утворення вихідних речовин.

#### Запитання для самоконтролю.

1. Гомогенні і гетерогенні реакції. Навести приклади.
2. Як читається закон діючих мас?
3. Як читається правило Вант-Гоффа?
4. Оборотні та необоротні реакції.
5. Константа реакції. В чому її суть?
6. Каталізатор та його властивості.
7. Зміщення рівноваги, принцип Ле-Шательє.



## РОЗДІЛ 7. РОЗЧИНИ

### 7.1. Характеристика розчинів.

Розчини використовуються не тільки в хімії, але й в металургії, біології, медицині. З розчинів або розплавів добувають багато металів (розплави - це розчини, що існують за високих температур). Розчинами є більшість фізіологічних рідин, води морів та світового океану, багато продуктів харчування, ліків тощо. Під час взаємного розподілу дрібних часток однієї речовини в середовищі іншої утворюються так звані дисперсні системи. У випадку, коли речовина, що розподіляється в іншій, подрібнюється до окремих молекул або іонів (розміри цих частинок  $10^{-10} \dots 10^{-9}$  м), виникає система, яку називають істинним розчином. Такі дрібні частинки не можуть утворити окремої фази, оскільки кожна з них оточена молекулами розчинника, і тому істинні розчини є гомогенними системами. Таким чином, істинні розчини - це гомогенні системи, які складаються щонайменше з двох компонентів: розчиненої речовини і розчинника. Розчинена речовина - це індивідуальна сполука, яка може бути виділена з розчину та існувати самостійно у вільному стані. Розчинник не змінює свого агрегатного стану при розчиненні або речовина якої в розчині більше. Однорідність розчинів робить їх подібними до хімічних речовин.

Залежно від агрегатного стану розчинника розчини можуть бути рідкими, твердими і газоподібними. Найбільше практичне значення мають рідкі розчини. Розчинам притаманні властивості як хімічних сполук, так і механічних сумішей. Так, на відміну від механічних сумішей, розчини однорідні, їх утворення супроводжується певним тепловим ефектом, і за цими ознаками розчини подібні до хімічних сполук. Але, на відміну від хімічних сполук, склад розчинів може змінюватися в певних межах, тобто до них незастосовні закони сталості складу і кратних співвідношень; фізичні константи розчинів (температура кристалізації, густина, електропровідність та ін.) не є сталими і змінюються зі зміною складу розчину, що також відрізняє їх від хімічних речовин.

### 7.2. Способи вираження концентрації розчинів.

Вміст розчиненої речовини у розчині називають концентрацією. Розчини з великою концентрацією розчиненої речовини називають

концентрованими, а з малою – розбавленими. Концентрацію розчину можна виражати по різному В хімічній практиці найбільш вживані наступні способи вираження концентрації:

1. **Масова частка ( $\omega$ )** визначається як відношення маси розчиненої речовини до загальної маси розчину і обчислюється за формулою:

$$\omega = \frac{m_{\text{р.р}}}{m_{\text{р-ну}}} \cdot 100\%$$

Іншими словами – це число одиниць маси розчиненої речовини (наприклад число грамів), яке міститься в 100 одиницях маси розчину (наприклад в 100 г розчину). Наприклад: 20 % розчин сульфатної кислоти – це розчин в 100 г якого міститься 20 г кислоти і 80 г води.

2. **Молярна частка ( $N$ )** - це відношення кількості моль розчиненої речовини ( $n$ ) до загального числа молів усіх речовин у розчині  $\Sigma n_i$ :

$$N = \frac{n_{\text{р.р}}}{n_{\text{р.р.}} + n_{\text{р-ка}}}$$

Наприклад, потрібно знайти молярну частку натрій сульфату у 20 % розчині цієї солі.

В 100 г цього розчину міститься 20 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  і 80 г води.  $M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142$  г/моль, а  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18$  г/моль. Знайдемо кількість моль розчиненої речовини – натрій сульфату і розчинника, тобто води, у даному розчині:

$$n_{\text{р.р.}} = \frac{m_{\text{р.р.}}}{M_{\text{р.р.}}} = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{M(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = \frac{20 \text{ г}}{142 \text{ г/моль}} = 0,14 \text{ моль}$$

$$n_{\text{р-ка}} = \frac{m_{\text{р-ка}}}{M_{\text{р-ка}}} = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{80 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 4,4 \text{ моль}$$

Тоді, обчислюємо молярну частку за раніше приведеною формулою:

$$N = \frac{0,14}{0,14 + 4,4} = 0,03$$

Масова та молярна частки - безрозмірні величини.

3. **Молярна концентрація ( $C_M$ )** визначається кількістю моль розчиненої речовини ( $n_{\text{р.р.}}$ ) яка міститься в 1 л (1000 мл) розчину (розмірність моль/л, або моль/дм<sup>3</sup>). Концентрація, яка виражається таким способом, називається мольно-об'ємною або молярністю і позначається прописною літерою **М**. Так, 2М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (двомолярний розчин сульфатної кислоти) означає, що цей розчин містить 2 моль сульфатної кислоти в 1 л розчину, тобто 196 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Задача. Обчисліть молярність розчину  $\text{Na}_2\text{S}$ , в 900 мл якого міститься 100 г  $\text{Na}_2\text{S}$ .

Розв'язок. Спочатку потрібно знайти масу солі натрій сульфід у яка міститься у 1000 мл розчину:

$$m(\text{Na}_2\text{S}) = (100 \text{ г} \cdot 1000 \text{ мл}) / 900 \text{ мл} = 111 \text{ г}$$

$$M(\text{Na}_2\text{S}) = 46 + 32 = 78 \text{ г/моль},$$

$$\text{звідси молярність дорівнює: } C_M = 111 \text{ г} / 78 \text{ г/моль} = 1,3 \text{ М}$$

4. **Молярна концентрація еквівалентів ( $C_N$ )** (нормальна або еквівалентна концентрація) виражається числом молів еквівалентів розчиненої речовини в 1 л розчину (моль-екв./л). На практиці позначається прописною літерою **Н**. Наприклад:  $2\text{H H}_2\text{SO}_4$  (двонормальний розчин сульфатної кислоти), означає розчин в 1 л якого міститься два моль-еквівалента кислоти, тобто 98 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , так як 1 моль-еквівалент кислоти дорівнює  $1/2$  моля цієї кислоти (див. розділ 1.7).

Задача. Обчисліть нормальну і молярну концентрацію 16 % розчину  $\text{NaOH}$  з густиною  $\rho = 1,18 \text{ г/мл}$ .

Розв'язок. Маса 1 л 16 % розчину  $\text{NaOH}$ :

$$m = V \cdot \rho = 1000 \cdot 1,18 = 1180 \text{ г}.$$

Маса  $\text{NaOH}$  в 1 л розчину (1180 г):

$$\begin{array}{rcl} \text{в } 100 \text{ г розчину} & - & 16 \text{ г NaOH,} \\ \text{в } 1180 \text{ г} & - & m(\text{NaOH}). \end{array}$$

$$m(\text{NaOH}) = \frac{1180 \cdot 16}{100} = 188,8 \text{ г}.$$

Молярна маса  $M(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль}$ , еквівалентна маса дорівнює:

$$M_{\text{екв.}} = \frac{M}{1} = 40 \text{ г/моль}.$$

Молярна концентрація розчину:

$$C_M = \frac{m}{M} = \frac{188,8}{40} = 4,72 \text{ М}.$$

Нормальна концентрація розчину:

$$C_N = \frac{m}{M_{\text{екв.}}} = \frac{188,8}{40} = 4,72 \text{ Н}$$

5. **Моляльність (моляльна концентрація,  $C_m$ )** виражається кількістю моль розчиненої речовини, що міститься в 1 кг розчинника (розмірність моль/кг). Позначається на практиці літерою **m**. Так,  $2\text{m H}_2\text{SO}_4$  (двомоляльний розчин сульфатної кислоти) означає розчин сульфатної кислоти, в якому знаходиться 2 молі кислоти в 1000 г води. Молярно-масова концентрація розчину, на відміну від молярності, не змінюється із зміною температури.

Користуючись розчинами, концентрація яких виражена нормальністю, легко попередньо розрахувати, в яких об'ємних

співвідношеннях вони повинні бути змішані, щоб розчинені речовини прореагували без залишку. Нехай  $V_1$  л розчину речовини 1 з нормальністю  $N_1$  реагує з  $V_2$  л розчину речовини 2 з нормальністю  $N_2$ . Це означає, що в реакцію вступило  $N_1 \cdot V_1$  еквівалентів речовини 1 та  $N_2 \cdot V_2$  еквівалентів речовини 2. Так як, речовини реагують в еквівалентних кількостях, то:

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$$

Таким чином, об'єми розчинів реагуючих речовин обернено пропорційні їхнім нормальностям. Використовуючи цю залежність можна обчислювати не тільки об'єми розчинів, які необхідні для проведення реакції, але й концентрації розчинів.

Задача. Скільки мл 0,3N розчину натрій хлориду потрібно додати до 150 мл 0,16N розчину аргентум нітрату, перевести в осад все срібло у вигляді осаду аргентум хлориду?

Розв'язок. В реакцію вступають два розчини: 1 – NaCl, 2 – AgNO<sub>3</sub>. Підставляючи у вище приведені рівняння вказані у задачі значення об'ємів і концентрацій обох розчинів знаходимо невідомий об'єм натрій хлориду:

$$0,3 \cdot V_1 = 150 \cdot 0,16$$

$$V_1 = \frac{150 \cdot 0,16}{0,3} = 80 \text{ мл}$$

### 7.3. Процес розчинення. Сольватація. Теплота розчинення.

Розчинення – складний фізико-хімічний процес взаємодії розчинника і розчиненої речовини. Про це свідчить зокрема те, що утворення розчинів супроводжується тепловими ефектами, іноді досить значними. Так, під час розчинення калій гідроксиду у воді теплота виділяється, а розчинення калій хлориду у воді супроводжується поглинанням теплоти. В процесі утворення істинних розчинів руйнуються зв'язки між частинками речовини, що розчиняється, внаслідок чого утворюються окремі молекули або іони, які під дією теплового руху частинок та дифузії рівномірно розподіляються в розчиннику. Наприклад, при розчиненні калій хлориду іони K<sup>+</sup> та Cl<sup>-</sup>, що утворюють кристалічну ґратку, треба відірвати один від одного, для чого витрачається енергія, яка відповідає енергії іонної кристалічної ґратки. При розчиненні йоду у воді треба подолати сили дисперсійної міжмолекулярної взаємодії між молекулами I<sub>2</sub>. Тобто процес розриву зв'язків між частинками речовини, що розчиняється, є ендотермічним,  $\Delta H_{\text{розр.зв}} > 0$ . Якби не відбувались ще інші процеси, то розчинення завжди супроводжувалося б поглинанням теплоти. Однак, численні приклади розчинення з виділенням теплоти свідчать, що одночасно відбуваються ще інші процеси. Дійсно, рушійною силою розчинення є утворення

нових зв'язків, що виникають при взаємодії частинок розчиненої речовини з молекулами розчинника. Цей процес називається **сольватацією** (для водних розчинів – **гідратацією**). Він супроводжується виділенням енергії,  $\Delta H_{\text{сольв}} < 0$ . Явище сольватації зумовлене відомими видами взаємодії між молекулами розчинника і частинками розчиненої речовини: орієнтаційною, індуктивною, дисперсійною та водневим зв'язком. Коли розчиняється неполярна речовина в неполярному розчиннику, наприклад бензол у гексані, сольватація зумовлена дисперсійною взаємодією. При розчиненні неполярної речовини в полярному розчиннику (наприклад, йоду у воді) до дисперсійної взаємодії додається індукційна. Якщо полярну речовину розчиняти в полярному розчиннику, наприклад метанол у воді, мають місце всі згадані вище види міжмолекулярної взаємодії, але найсуттєвішим є внесок водневого зв'язку. Іноді під час розчинення відбуваються хімічні перетворення речовин. Наприклад, при розчиненні хлороводню у воді відбувається процес дисоціації  $\text{HCl}$  на іони і утворення іона гідроксонію  $\text{H}_3\text{O}^+$  за рахунок донорно-акцепторного зв'язку між іоном  $\text{H}^+$  (акцептор) та молекулою  $\text{H}_2\text{O}$  (донор). Загальний тепловий ефект розчинення  $\Delta H_{\text{розч}}$  дорівнює алгебраїчній сумі зазначених вище теплових ефектів:  $\Delta H_{\text{розч}} = \Delta H_{\text{розр.зв}} + \Delta H_{\text{сольв}}$ . Знак теплового ефекту розчинення залежить від співвідношення складових  $\Delta H_{\text{розр.зв}}$  і  $\Delta H_{\text{сольв}}$ . Якщо в процесі сольватації енергії виділяється більше, ніж витрачається на розрив зв'язків між частинками речовини, що розчиняється, процес розчинення екзотермічний,  $\Delta H_{\text{розч}} < 0$ . Якщо ж на розрив зв'язків енергії витрачається більше, ніж виділяється при сольватації, то речовина розчиняється із вбиранням теплоти,  $\Delta H_{\text{розч}} > 0$ .

#### **7.4. Розчинення як оборотний процес. Розчинність.**

Утворення розчинів найчастіше є оборотним процесом. Дійсно, якщо невелику порцію калій хлориду ввести у воду, то ця порція солі розчиниться; те ж саме відбудеться і з наступною порцією. Але при подальшому додаванні калій хлориду можна помітити, що процес розчинення поступово уповільнюється. Врешті розчинення цієї сполуки у воді припиняється. Утворюється **насичений розчин**. У насиченому розчині швидкість розчинення дорівнює швидкості виділення речовини з розчину (для розчинених твердих речовин це називають кристалізацією). Такий розчин перебуває в рівновазі з розчиненою речовиною.

Концентрація речовини в насиченому розчині є мірою її розчинності. Якщо концентрація розчину є меншою, ніж у насиченому, швидкість розчинення буде більшою від швидкості виділення речовини з розчину; такий розчин називається ненасиченим. Для деяких речовин



можна отримати розчини, концентрація яких за даної температури вища, ніж концентрація насиченого розчину. Наприклад, за нагрівання можна одержати досить концентрований розчин ацетату натрію, відділити його від твердої фази і обережно охолодити, після чого концентрація солі буде більшою, ніж у насиченому розчині, але її надлишок з розчину не виділяється. Такі розчини називаються пересиченими.

Розчинність речовин залежить від природи речовин, які утворюють розчин, температури, а для газів – ще й від тиску. У розчинниках, які складаються з полярних молекул (вода, рідкий аміак, спирти) найчастіше добре розчиняються саме полярні речовини (мінеральні кислоти, луги, деякі солі). У ряді випадків розчинність може бути необмеженою (вода -етанол, вода – сульфатна кислота тощо). Навпаки, неполярні речовини, такі, як бензол, йод, мідь, азот, у воді розчиняються мало. Але бензол може необмежено розчинятися у подібній до себе речовині – толуолі, йод добре розчиняється у бензолі, а мідь - у іншому металі – ртуті.

Тиск практично не впливає на розчинність твердих речовин у рідинах, оскільки об'єм системи в процесі розчинення змінюється мало. Розглядаючи взаємну розчинність рідин, треба зазначити, що під час їх змішування мають місце випадки, коли рідини: а) розчиняються одна в одній необмежене (етанол-вода); б) розчиняються обмежено (фенол-вода), в) практично одна в одній не розчиняються (ртуть-вода). Як вже зазначалося, розчинність перш за все визначається природою цих рідин.

Розчинність газів у рідинах залежить від природи речовин, що утворюють розчин, температури і тиску. Згідно з принципом Ле Шательє, підвищення температури знижує розчинність газів. Залежність розчинності газу від тиску визначається законом Генрі: за сталої температури розчинність газу в рідині прямо пропорційна його парціальному тиску. Якщо над рідиною знаходиться суміш кількох газів, то розчинність кожного з них визначається його парціальним тиском. Закон Генрі справедливий тільки для досить розбавлених розчинів за невисоких тисків та відсутності хімічної взаємодії між молекулами розчиненої речовини і розчинника.

### **7.5. Колігативні властивості розчинів.**

Властивості розведених молекулярних розчинів, які не залежать від природи розчиненої речовини, а визначаються лише кількістю частинок у розчині, називаються колігативними властивостями. До колігативних властивостей належать: осмотичний тиск, пониження тиску пари над розчинами, пониження температури замерзання і підвищення температури кипіння розчинів.

### 7.5.1. Тиск насиченої пари над розчинами.

Як зазначалося, багато важливих хімічних реакцій проводять саме в розчинах. Після цього речовини, що утворилися, виділяють перегонкою або кристалізацією, тому велике значення мають питання кристалізації та кипіння розчинів. Температури кипіння і кристалізації розчинів пов'язані зі зміною тиску насиченої пари над розчинами. Тиск насиченої пари над чистою рідиною залежить тільки від температури. Але якщо за даної температури в рідині розчинити якусь нелетку речовину, то тиск насиченої пари зміниться. Дійсно, концентрація розчинника в розчині зменшується, внаслідок чого зменшується швидкість випаровування, і тому нова рівновага встановлюється за меншого тиску насиченої пари. Французький вчений Ф.-М. Рауль (1830-1901) встановив, що зниження тиску насиченої пари над розчином пропорційне концентрації розчиненої речовини. Якщо через  $P_0$  позначити тиск насиченої пари над розчинником, а через  $P$  – над розчином, то  $P_0 - P = \Delta P$  - зниження тиску насиченої пари над розчином. Відношення  $\Delta P/P_0$  називається відносним зниженням тиску насиченої пари. Його величина визначається **першим законом Рауля**: *відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює молярній частці розчиненої речовини*:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = N$$

З даного формулювання випливає, що зниження тиску насиченої пари над розчином залежить від кількості частинок (молекул) розчиненої речовини і не залежить від її природи та температури.

**Задача.** Обчисліть тиск пари над розчином, який містить 60 г глюкози  $C_6H_{12}O_6$  в 450 г води. Тиск насиченої пари чистої води при 20 °С дорівнює 17,5 мм.рт.ст.

**Розв'язок.** Згідно 1-го закону Рауля, пониження тиску пари над розчином пропорційне мольній частці розчиненої речовини:

$$P_0 - P = P_0 \cdot \frac{n_1}{n_1 + n_2},$$

де  $P_0$  – тиск пари над чистим розчинником;

$P$  – тиск пари над розчином;

$n_1$  – кількість моль розчиненої речовини;

$n_2$  – кількість моль розчинника.

Молярна маса глюкози:  $M(\text{глюкози}) = 180$  г/моль. Кількість моль глюкози:

$$n_1 = \frac{m}{M} = \frac{60}{180} = 0,3 \text{ моль.}$$

Молярна маса води:  $M_g = 18$  г/моль. Кількість моль води (розчинника):  $n_2 = \frac{m}{M} = \frac{450}{18} = 25$  моль.

Пониження тиску пари над розчином:

$$17,5 - p = 17,5 \cdot \frac{0,3}{0,3 + 25} = 0,21 \text{ мм.рт.ст.};$$

$$p = 17,5 + 0,21 = 17,71 \text{ мм.рт.ст.}$$

### 7.5.2. Підвищення температури кипіння розчинів.

Рідина починає кипіти, коли тиск насиченої пари над нею зрівнюється з зовнішнім тиском. Тиск насиченої пари розчинника над розчином нижчий, ніж над чистим розчинником, тому за температури кипіння розчинника  $T_{k0}$  розчин не кипітиме. Щоб розчин закипів, його треба нагріти до вищої температури  $T_k$ , коли тиск його насиченої пари стане рівним зовнішньому тиску. У більш концентрованому розчині підвищення температури кипіння розчину ( $\Delta T_k = T_k - T_{k0}$ ) буде більшим, оскільки більш значним є зниження тиску насиченої пари над розчином ( $\Delta P$ ). Оскільки  $\Delta P$ , згідно з першим законом Рауля, пропорційне числу моль розчиненої речовини, то й  $\Delta T_k$  перебуватиме в такій самій залежності від цієї величини. Цю залежність описує **другий закон Рауля**: підвищення температури кипіння розчину  $\Delta T_k$  пропорційне моляльній концентрації:

$$\Delta T_k = E \cdot C_m$$

де  $E$  – ебуліоскопічна стала розчинника;

$C_m$  - моляльність розчину.

Ебуліоскопічна стала розчинника вказує на підвищення температури кипіння одномоляльного розчину (1 моль розчиненої речовини в 1 кг розчинника). Значення сталої можна знайти в довідниковій літературі. Для води  $E = 0,52$ . Якщо взяти розчини різних речовин в одному й тому ж розчиннику, наприклад водні розчини глюкози, цукру, гліцерину, з однаковою моляльною концентрацією, то їх температури кипіння мають бути однаковими.

### 7.5.3. Зниження температури кристалізації (замерзання) розчинів.

Рідка фаза (вода) і тверда фаза (лід) перебувають у рівновазі, коли тиск насиченої пари над цими фазами однаковий. Коли охолоджувати розбавлений розчин, то за певної температури також починається кристалізація розчинника (при охолодженні розбавленого водного розчину утворюються кристали льоду). Рівновага в системі рідкий розчин  $\leftrightarrow$  твердий розчинник настане, коли тиск насиченої пари над цими фазами стане однаковим. Кристалізація розчину починається за нижчої температури, ніж розчинника. Різниця температур кристалізації

розчинника ( $T_{\text{зам}0}$ ) і розчину ( $T_{\text{зам}}$ ) називається зниженням температури замерзання розчину:  $\Delta T_{\text{зам}} = T_{\text{зам}0} - T_{\text{зам}}$ . Чим вищою є концентрація розчину, тим більше знижується тиск насиченої пари і температура кристалізації розчину стає нижчою. Отже, **другий закон Рауля** – *зниження температури замерзання розчину пропорційне числу молів розчиненої речовини в певній кількості розчинника:*

$$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot C_m$$

де  $K$  – криоскопічна стала розчинника;

$C_m$  – моляльність розчину.

Кріоскопічна константа розчинника показує зниження температури замерзання одномоляльного розчину. Як і ебуліоскопічна константа,  $K$  залежить тільки від природи розчинника. Для води вона становить 1,86. Отже,  $\Delta T_{\text{зам}}$ , (як і  $\Delta T_K$ ) не залежить від природи розчиненої речовини, а тільки від числа її молів, тобто від числа її частинок у розчині. Закони Рауля придатні лише для розбавлених розчинів нелетких неелектролітів. За значеннями  $\Delta T_{\text{зам}}$  і  $\Delta T_K$ , можна розрахувати молярну (молекулярну) масу розчиненої речовини. У формулах, що математично описують другий закон Рауля моляльність представити як відношення маси розчиненої речовини до молярної маси і розв'язати рівняння відносно  $M$  то дістанемо наступний вираз:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot \frac{m_{p.p.}}{M_{p.p.}}; \quad M_{p.p.} = \frac{K \cdot m_{p.p.}}{\Delta T_{\text{зам}}}$$

$$\Delta T_K = E \cdot \frac{m_{p.p.}}{M_{p.p.}}; \quad M_{p.p.} = \frac{E \cdot m_{p.p.}}{\Delta T_K}$$

де  $m_{p.p.}$  – це маса розчиненої речовини, яка міститься в 1 кг розчинника.

**Задача.** Обчисліть пониження температури замерзання розчину, який містить 9 л води і 4 л етиленгліколю  $C_2H_6O_2$ . Густина етиленгліколю дорівнює 1,11 г/см<sup>3</sup>.

**Розв'язок.** Згідно 2-го закону Рауля, пониження температури замерзання розчину пропорційно моляльній концентрації розчину  $C_m$ :

$$\Delta T_{\text{зам.}} = K \cdot C_m$$

де  $K$  – криоскопічна стала розчинника; вона дорівнює пониженню температури замерзання одномоляльного розчину; для води  $K = 1,86$ .

Маса 9 л води ( $\rho = 1,0$  г/мл) дорівнює 9000 г. Маса 4 л  $C_2H_6O_2$ :

$$m = V \cdot \rho = 4000 \cdot 1,11 = 4440 \text{ г.}$$

Молярна маса етиленгліколю  $M(C_2H_6O_2) = 62$  г/моль; кількість речовини етиленгліколю:

$$n = \frac{4440}{62} = 71,6 \text{ моль.}$$

Знаходимо кількість моль етиленгліколю в 1000 г води (моляльну концентрацію розчину):

$$\begin{array}{l} \text{в } 9000 \text{ г води} \quad - \quad 71,26 \text{ моль } C_2H_6O_2 \\ \text{в } 9000 \text{ г води} \quad - \quad C_m \end{array}$$

Моляльна концентрація розчину:

$$C_m = \frac{1000 \cdot 76,1}{9000} = 7,96 \text{ м.}$$

Пониження температури замерзання:

$\Delta t_{\text{зам.}} = 1,86 \cdot 7,96 = 14,8 \text{ }^\circ\text{C}$ . Оскільки вода замерзає при  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ , то розчин замерзне при  $t = -14,8 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 7.5.4. Осмос. Осмотичний тиск.

Як вже зазначалось, розчин – це гомогенна система. Частинки розчиненої речовини і розчинника перебувають у хаотичному тепловому русі та рівномірно розподіляються по всьому об'ємі. Якщо два розчини різної концентрації розділити напівпроникною перегородкою, через яку може проходити лише розчинник, то вирівнювання концентрацій буде відбуватись лише внаслідок переміщення молекул води в бік розчину з більшою концентрацією. В результаті такого одностороннього руху розчинника об'єм даного розчину буде поступово збільшуватись, а концентрація розчиненої речовини зменшуватись. Така одностороння дифузія розчинника через напівпроникну перегородку називається *осмосом*.

Із збільшенням рівня рідини у даній частині посудини буде створюватись надлишковий тиск стовпа рідини (гідростатичний тиск), який вимірюється різницею рівнів рідини у двох частинах посудини і протидіє проникненню молекул води через перегородку. Коли гідростатичний тиск досягне певної величини, осмос зупиниться, наступить рівновага. Гідростатичний тиск буде дорівнювати тому тиску, який є кількісною характеристикою осмосу – *осмотичному тиску* розчину.

При вимірюванні осмотичного тиску різних розчинів було встановлено, що величина осмотичного тиску залежить від концентрації розчину та від його температури, але не залежить від природи розчиненої речовини і від природи розчинника. В 1886 році Вант-Гофф показав, що в розчинах неелектролітів невеликих концентрацій частинки розчиненої речовини поведуть себе як молекули газу при тих же умовах. Тому, залежність осмотичного тиску можна виражати рівнянням:

$$\pi = C_M \cdot R \cdot T$$

де  $\pi$  – осмотичний тиск, Па;

$C_M$  – молярна концентрація, моль/дм<sup>3</sup>;

$R$  – універсальна газова стала;  $T$  – температура, К.

Тому **закон Вант-Гоффа** можна сформулювати таким чином:

*осмотичний тиск розчину дорівнює тому тиску, який чинила б розчинена речовина, якби вона при тій же температурі перебувала б в газовому стані і займала той же об'єм, що і розчин.*

Якщо відома  $m$  маса розчиненої речовини в 1 л розчину, а  $M$  – молярна маса цієї речовини, то молярна концентрація розчину  $C_M = m / M$ , що дозволяє за величиною осмотичного тиску визначати молярну масу розчиненої речовини:

$$\pi = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T; \quad M = \frac{m \cdot R \cdot T}{\pi}$$

**Задача.** При 25 °С осмотичний тиск розчину, що містить 2,8 г високомолекулярної сполуки в 200 мл розчину, дорівнює 0,70 кПа. Знайти молекулярну масу розчиненої речовини.

**Розв'язок.** Температуру в градусах Цельсія потрібно перевести в градуси Кельвіна:  $T = 25 + 273 = 298$  К. Відповідно до закону Вант-Гоффа потрібно знайти масу розчиненої речовини і 1 л розчину:  $m = 2,8 \cdot 1000 / 200 = 10,4$  г. Користуючись вище вказаною формулою знаходимо молекулярну масу розчиненої речовини:

$$M = \frac{10,4 \cdot 8,31 \cdot 298}{700 \text{ Па}} = 36,79 \text{ г/моль}$$

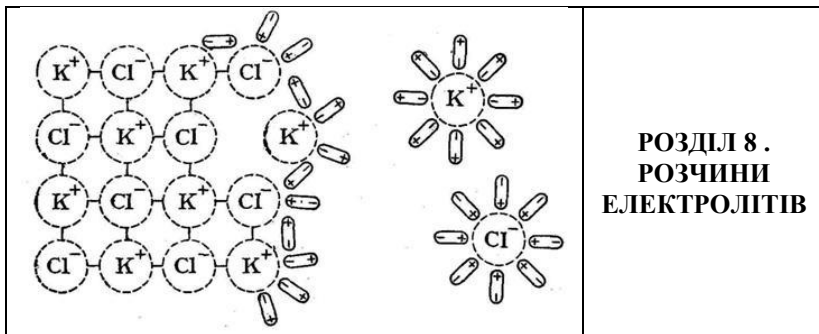
Якщо осмос відіграє важливу роль у житті рослин, тварин, людини, оскільки стінки клітин живих тканин є напівпроникними мембранами, а самі клітинами заповнені водними розчинами різних речовин.

### Заяпитання для самоконтролю.

1. Що називають розчинами?
2. Які є способи вираження концентрації речовини?

Охарактеризувати кожен з них.

3. Як читається перший закон Рауля?
4. Який зміст другого закону Рауля?
5. Що таке осмотичний тиск і як його обчислюють?



### 8.1. Теорія електролітичної дисоціації.

Водні розчини солей, кислот та основ проводять електричний струм. При цьому безводні тверді солі, основи та кислоти не проводять струм; майже не проводить струм і чиста вода. Таким чином, при розчиненні у воді подібні речовини піддаються певним глибоким змінам, які пояснюють електропровідність одержаних розчинів. електричний струм називаються **електролітами**. Електропровідність розчинів, відхилення їх колігативних властивостей від властивостей молекулярних розчинів була пояснена С. Арреніусом на основі запропонованої ним теорії електролітичної дисоціації.

**Електролітична дисоціація** – розпад молекул речовини в розчині чи розплаві на позитивно і негативно заряджені частки.

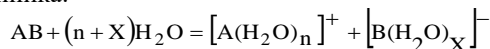
Теорія електролітичної дисоціації Арреніуса:

– електроліти при розчиненні розпадаються (дисоціюють) на позитивно і негативно заряджені частинки (іони);

– під дією електричного струму, позитивно заряджені іони рухаються до катоду (катиони), а негативно заряджені – до аноду (аніони);

– дисоціація – процес оборотний; одночасно з дисоціацією електроліта відбувається зворотній процес асоціації (сполучення іонів) з утворенням нейтральних частинок.

Причина дисоціації – фізико-хімічна взаємодія розчиненої речовини і розчинника.



Взаємодія між частинами розчиненої речовини і розчинника називається сольватацією (в випадку розчинник вода – гідратацією). Утворені комплекси – сольвати (гідрати). Шар розчинника навколо молекул чи її частин – сольватна (гідратна) оболонка.

## 8.2. Ступінь дисоціації, сильні та слабкі електроліти.

Лише частина електроліту в розчині дисоціює на іони. Ступінь дисоціації  $\alpha$  – відношення числа молекул, ( $n$ ) що розпалися на іони в розчині чи розплаві, до загальної кількості молекул в розчині ( $N$ ):

$$\alpha = \frac{n}{N} \cdot 100\% .$$

Фактори, що впливають на ступінь електролітичної дисоціації:

- природа розчинника (в залежності від діелектричної проникності);
- природа розчиненої речовини (тип хімічного зв'язку в молекулах);
- температура (з підвищенням температури ступінь дисоціації сильних електролітів зменшується, в слабких – проходить через максимум при 60 °C );
- концентрація розчину (обернено пропорційна  $\alpha$ );
- наявність одноіменних іонів (зменшується  $\alpha$ ).

Сильні електроліти – практично повністю дисоціюють на іони:

- всі розчинні солі;
- кислоти:  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $HBr$ , ...
- гідроксиди лужних і лужноземельних металів.

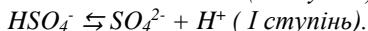
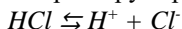
Слабкі електроліти – дисоціюють на іони лише частково:

- органічні кислоти;
- слабкі мінеральні кислоти:  $H_2CO_3$ ,  $H_2S$ ,  $HNO_2$ ,  $HClO$ , ...;
- деякі солі:  $CdI_2$ ,  $HgCl_2$ ,  $Fe(CNS)_3$ ;
- гідроксиди:  $NH_4OH$ ;
- феноли, аміни;
- вода.

Для сполук, що дисоціюють ступенево, дисоціація проходить в основному за першим ступенем.

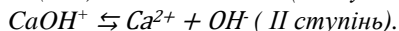
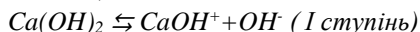
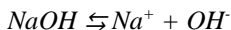
## 8.3. Властивості основ кислот та солей з точки зору електролітичної дисоціації. Іоно-обмінні реакції.

Згідно з теорією електролітичної дисоціації, *кислоти* – це електроліти, які в водних розчинах дисоціюють з утворенням катіонів  $H^+$ . Це вони викликають червоний колір лакмуса – індикатора, надають кислого характеру середовищу.

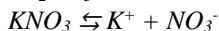
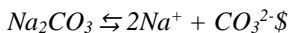


*Основи* – це електроліти, які дисоціюють з утворенням гідроксид-аніону  $OH^-$ . Наприклад:

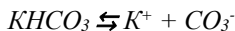




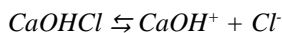
Середні солі – це електроліти, які дисоціюють з утворенням катіонів металів і аніонів кислотних залишків. Наприклад:



Кислі солі – це електроліти, які дисоціюють на катіони металу і гідрогенаніони:

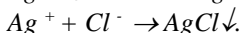
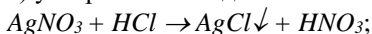


Основні солі – це електроліти, які дисоціюють з утворенням аніонів і основних катіонів:

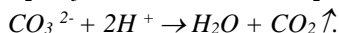


Хімічні рівняння в розчинах електролітів відбуваються між іонами і називаються іонообмінними. Іонообмінні реакції є необоротними і відбуваються до кінця між електролітами в розчині, якщо внаслідок взаємодії між іонами:

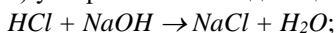
а) утворюється осад:



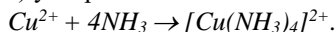
б) утворюються газоподібні речовини:



в) утворюються малодисоційовані молекули:



г) утворюється комплексний іон:



#### 8.4. Слабкі електроліти.

Використання закону діючих мас до розчинів слабких електролітів. *Слабкі електроліти.*

$$KNO_2 = K^+ + NO_2^-;$$
$$K_D = \frac{[K^+] \cdot [NO_2^-]}{[KNO_2]}.$$

$K_D$  – константа дисоціації – відношення добутку концентрації іонів в розчині електролітів до концентрації електроліту в розчині.

*Константа дисоціації деяких слабких електролітів:*

– Нітритна кислота ( $HNO_2$ ) –  $4 \cdot 10^{-4}$ .

– Амоній гідроксид ( $NH_4OH$ ) –  $1,7 \cdot 10^{-5}$ .

– Ацетатна кислота ( $CH_3COOH$ ) –  $1,86 \cdot 10^{-5}$ .

– Вода –  $1,8 \cdot 10^{-16}$ .  
 – Сульфїтна кислота ( $H_2SO_3$ ) – I ступїнь –  $1,3 \cdot 10^{-2}$ ; II-й ступїнь –  $6 \cdot 10^{-8}$ .

– Фторидна кислота (HF) –  $7,4 \cdot 10^{-4}$ .

Сильнї електроліти не підлягають дії закону діючих мас!

*Добуток розчинності* – добуток концентрації іонів в насиченому розчині малорозчинного електроліту.



$$DP_{A_n B_m} = [A^+]^n \cdot [B^-]^m$$

Добуток розчинності деяких речовин:

$DP (Al(OH)_3) = 1,9 \cdot 10^{-33}$	$DP (CaCO_3) = 4,8 \cdot 10^{-9}$
$DP (AgCl) = 1,6 \cdot 10^{-10}$	$DP (BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$
$DP (CuS) = 8,5 \cdot 10^{-45}$	

### 8.5. Дисоціація води, іонний добуток води, водневий показник.

Чиста вода погано проводить електричний струм, проте має деяку електропровідність, яка пояснюється невеликою дисоціацією води на іони гідрогену та гідроксид-іони:  $H_2O = H^+ + OH^-$ .

$$K_D \cdot [H_2O] = [H^+] \cdot [OH^-];$$

$$K_D \cdot [H_2O] = K_B - \text{іонний добуток води};$$

$$[H^+] [OH^-] = 10^{-14}, \text{ при } t = 25 \text{ }^\circ\text{C};$$

$$\text{Звідси, } [H^+] = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

*Водневий показник* (pH) – десятковий логарифм молярної концентрації іонів Гідрогену в водному розчині, взятий з протилежним знаком. Виражає характер середовища розчину.

$$pH = - \lg [H^+]$$

*Гідроксильний показник* (pOH) – десятковий логарифм концентрації іонів гідроксиду, взятий з протилежним знаком.

$$pOH = - \lg [OH^-]$$

$$pH + pOH = 14$$

- $0 \leq pH \leq 7$  – кисле середовище,
- $pH = 7$  – нейтральне середовище,
- $7 \leq pH \leq 14$  – лужне середовище.

pH деяких розчинів: соку огірків – 6,92; соку яблука «антонівки» – 2,5; крові – 7,4; сліз – 7; шлункового соку – 1,7.

Водневий показник можна визначати якісно і кількісно. Якісно визначають кислотність середовища за допомогою індикаторів.

*Індикатори* – речовини, за допомогою яких якісно визначають середовище розчину, залежно від зміни їх забарвлення.

Індикатор	Забарвлення в середовищі		
	кислому	нейтральному	лужному
лакмус	червоний	синій	синій
метилловий оранжевий	червоний	оранжевий	жовтий
фенолфталеїн	безбарвний	безбарвний	малиновий

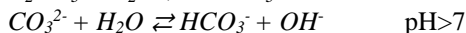
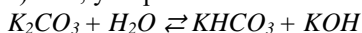
Для точного кількісного вимірювання рН розчинів широко використовується потенціометричний метод із застосуванням спеціальних приладів – рН-метрів. Потенціометричний метод визначення рН порівняно з індикаторами має низку переваг: високу точність вимірювання рН (0,02 – 0,05 одиниць), можливість визначення рН багатоконпонентних систем та розбавлених розчинів.

### 8.6. Гідроліз солей.

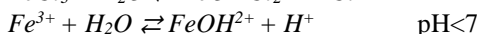
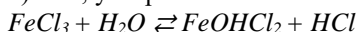
*Гідроліз солей* – реакції обмінного розкладу солей водою, в результаті чого з іонів розчиненої солі і Гідрогену чи гідроксиду води утворюються молекули слабких електролітів і змінюється водневий показник середовища розчину.

Типові випадки гідролізу:

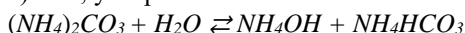
а) сіль, утворена сильною основою і слабкою кислотою:



б) сіль, утворена слабкою основою і сильною кислотою:



в) сіль, утворена слабкою основою і слабкою кислотою:

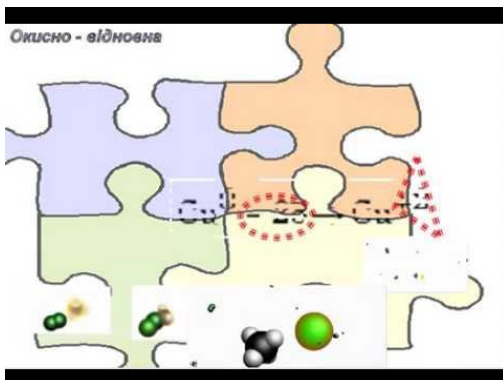


**Солі, утворені сильною кислотою і сильною основою не гідролізують.**

*Ступінь гідролізу* – відношення числа молекул, що піддалися гідролізу ( $n$ ) до загального числа розчинених молекул ( $N$ ).

### Запитання для самоконтролю.

1. Що називають електролітами?
2. Основні положення електролітичної дисоціації.
3. Умови необоротності іонообмінних реакцій.
4. Ступінь дисоціації, фактори, що впливають на його величину.
5. Добуток розчинності.
6. Водневий показник, індикатори.
7. Гідроліз солей, основні випадки його перебігу.



## РОЗДІЛ 9. ОКИСНО- ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

### 9.1. Поняття про окисно-відновні реакції.

Реакції, що протікають зі зміною ступеня окиснення атомів, що входять до складу реагуючих речовин, називаються *окисно-відновними*. Якщо в ході хімічної реакції ступінь окиснення атома підвищується, то говорять, що він окиснюється. Якщо ж ступінь окиснення знижується, то говорять, що він відновлюється.

*Окиснення* – це процес віддавання електронів. *Відновлення* – це процес приєднання електронів. Наприклад, Натрій активно взаємодіє із хлором (зовні це нагадує горіння з виділенням білого диму – дуже дрібних кристалів NaCl). У солі, що утворюється, Натрій заряджений позитивно, а Хлор негативно. Отже, Натрій віддав електрони – окислився, а Хлор прийняв електрони – відновився.

*Окисниками* називаються речовини, що приєднують електрони. Під час реакції вони відновлюються. *Відновниками* називаються речовини, що віддають електрони. Під час реакції вони окиснюються.

Оскільки кисень приєднує електрони, ступінь окиснення його атомів може тільки зменшуватися. Навпаки, відновник втрачає електрони й ступінь окиснення його атомів повинен підвищуватися.

Окиснення завжди супроводжується відновленням і, навпаки, відновлення завжди пов'язане з окисненням.

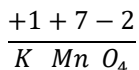
Число електронів, що віддає відновник, дорівнює числу електронів, що приєднується окисником.

Якщо атом окисника може прийняти іншу кількість електронів, чим віддає атом відновника, то необхідно так підібрати кількість атомів того й іншого реагенту, щоб кількість відданих і прийнятих електронів була однаковою. Ця вимога покладена в основу *методу електронного балансу*, за допомогою якого зрівнюють рівняння окисно-відновних реакцій.

## 9.2. Рекомендації до складання рівнянь окисно-відновних реакцій.

В окисно-відновних реакціях валентні електрони переходять від одних атомів до інших, внаслідок чого змінюються ступені окиснення елементів. Атоми окисника приймають електрони, і ступінь окиснення їх зменшується, атоми відновника віддають електрони, і ступінь окиснення їх зростає. Зміна ступеня окиснення відповідає числу відданих або прийнятих електронів. При визначенні ступеня окиснення слід дотримуватись певних правил (*дивись розділ 2.9*)

Ступінь окиснення одного з елементів можна визначити за ступенем окиснення інших елементів, виходячи з того, що молекула в цілому є електронейтральною



Складати рівняння окисно-відновних реакцій і розставляти стехіометричні коефіцієнти рекомендується у такому порядку:

1) написати формули вихідних речовин і продуктів реакції знайти елементи, які змінили ступінь окиснення, визначити, який елемент виконує роль окисника, який - роль відновника, до якого типу окисно-відновних реакцій можна віднести процес, що розглядається;

2) скласти електронний баланс, для чого визначити число електронів, що віддає відновник (ставиться як коефіцієнт перед окисником), і число електронів, яке приймає окисник (ставиться як коефіцієнт перед відновником). Ці коефіцієнти називають головними і, якщо можна, їх скорочують. Головні коефіцієнти розставляють, як правило, у правій частині рівняння. Якщо окисник або відновник є багатоатомними молекулами простих речовин ( $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $O_2$ ,  $O_3$  та ін.) а також якщо окисник і відновник входять до складу однієї і тієї самої молекули кінцевого продукту або один з них утворює кілька кінцевих продуктів, коефіцієнти треба починати розставляти в лівій частині рівняння. Число електронів, які віддає відновник, і число електронів, які приймає окисник, розраховують не на атоми, а на молекули, що знаходяться у тій частині рівняння, яку вибрали для складання електронного балансу (для йонних рівнянь реакцій - на йони у вибраній частині рівняння);

3) зрівняти число атомів окисника, відновника, а також атомів інших елементів в обох частинах рівняння.

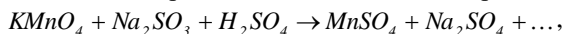
Розглянемо на прикладах застосування цих правил.

**Задача 1.** Урівняти реакцію між цинком і розбавленою нітратною кислотою методом електронного балансу. Згідно з представленою вище схемою урівнюємо рівняння згідно алгоритму.

Алгоритм	Схема реакції
1. Записуємо схему реакції.	$Zn + HNO_3 \rightarrow Zn(NO_3)_2 + H_2O + N_2$
2. Визначаємо ступені окиснення елементів у лівій і правій частинах рівняння і підкреслюємо ті елементи, які змінили ступінь окиснення.	$\overset{0}{Zn} + \overset{+1}{H}\overset{+5}{N}\overset{-2}{O}_3 \rightarrow \overset{+2}{Zn}(\overset{+5}{N}\overset{-2}{O}_3)_2 + \overset{+1}{H}\overset{-2}{O} + \overset{0}{N}_2$
3. Випишуємо знаки хімічних елементів, атоми чи йони яких змінюють ступінь окиснення.	$Zn^0 \rightarrow Zn^{+2}$ $N^{+5} \rightarrow N_2^0$
4. Знаходимо скільки електронів віддають або приєднують відповідні атоми чи йони. Складаємо схему електронного балансу, знаходимо найменше спільне кратне чисел відданих і приєднаних електронів (їх кількість має бути однаковою). Вказуємо окисник і відновник.	$\overset{0}{Zn} - 2\bar{e} \rightarrow \overset{+2}{Zn} \quad \left  \begin{array}{l} 5 \text{ відновник,} \\ \text{процес окиснення} \end{array} \right. \cdot 10$ $\overset{+5}{2N} + 10\bar{e} \rightarrow \overset{0}{N}_2 \quad \left  \begin{array}{l} 1 \text{ окисник,} \\ \text{процес відновлення} \end{array} \right. \cdot 1$ <p>тобто</p> $5Zn^0 - 10\bar{e} \rightarrow 5Zn^{+2}$ $2N^{+5} + 10\bar{e} \rightarrow N_2^0$ <p>У схемі <math>N^{+5} \rightarrow N_2^0</math>, перед <math>N^{+5}</math> ставимо коефіцієнт два тому, що для утворення молекули <math>N_2</math> повинно прийняти участь два атоми (йони): <math>2N^{+5} + 10\bar{e} \rightarrow N_2^0</math>.</p>
5. Знайдені коефіцієнти ставим перед відповідними формулами спочатку в правій, а потім в лівій частині рівняння.	$5Zn^0 + HNO_3 \rightarrow 5Zn(NO_3)_2 + H_2O + N_2$
6. Знаходимо коефіцієнти для формул усіх інших речовин.	$5Zn + 12HNO_3 = 5Zn(NO_3)_2 + 6H_2O + N_2$

Підраховуючи число атомів Нітрогену треба пам'ятати, що в правій частині рівняння Нітроген міститься у двох речовинах:  $Zn(NO_3)_2$  і  $N_2$ , тому підраховуємо спочатку число атомів Нітрогену справа і зрівноважуємо в лівій частині рівняння. Зрівноважуємо число атомів Гідрогену. Якщо коефіцієнти підібрані правильно, то число Оксигену буде однакове в обох частинах рівняння.

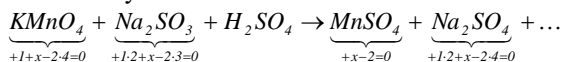
**Задача 2.** Складіть рівняння окисно-відновної реакції:



і урівняйте методом електронного балансу.

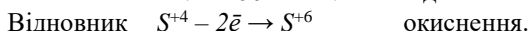
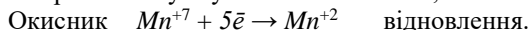
### Розв'язок.

1. Визначаємо ступені окиснення елементів:

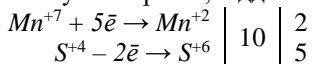


2. Визначаємо окисник, відновник, складаємо електронні рівняння процесів окиснення і відновлення.

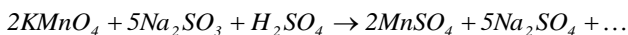
$Mn^{+7}$  знаходиться в вищому ступені окиснення +7, він – окисник;  
 $S^{+4}$  знаходиться в проміжному ступені окиснення +4, вона – відновник.



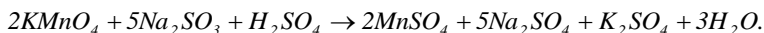
3. За методом електронного балансу підбираємо коефіцієнти перед окисником і відновником: число електронів, прийнятих окисником, повинно дорівнювати числу електронів, відданих відновником.



4. Записуємо коефіцієнт 2 перед сполуками, що містять  $Mn^{+7}$  і  $Mn^{+2}$ , коефіцієнт 5 перед сполуками, що містять  $S^{+4}$  і  $S^{+6}$  в обох частинах рівняння:

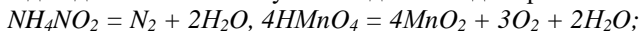


5. Допишуємо в правій частині формули речовин, яких не вистачає. Якщо в правій частині не вистачає атомів Н або О, то пишуть формулу води. Балансуємо кількість атомів всіх елементів в обох частинах рівняння:



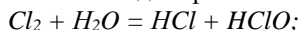
Ця реакція належить до міжмолекулярних окисно-відновних реакцій, тому що окисник і відновник – різні речовини.

Реакції внутрішньо молекулярного окиснення-відновлення (ВМОВ), коли окисник і відновник мають різні ступені окиснення, але входять до однієї і тієї ж молекули складної вихідної речовини:



віднов.↑ ↑окисник окисник↑ ↑відновник

Реакція самоокиснення-самовідновлення (СС), коли окисник і відновник – атоми одного і того ж хімічного елемента входять до складу однієї і тієї ж вихідної речовини з однаковим ступенем окиснення:



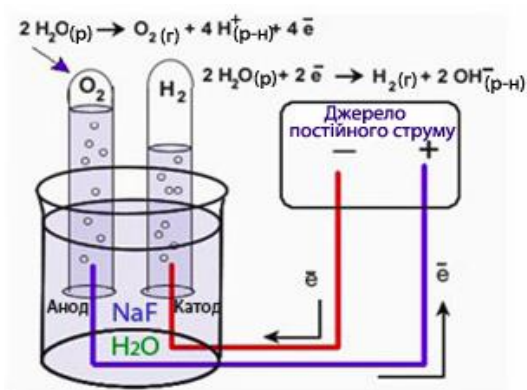
окисн.↑↑відновн.

Але бувають і складніші випадки окиснення-відновлення, наприклад, коли в реакції беруть участь два окисники і один відновник, два відновники і один окисник, або коли в одній реакції можна виділити різні типи окиснення-відновлення.

### **Запитання для самоконтролю.**

1. Які реакції називають окисно-відновними?
2. Що таке ступінь окиснення? Правила обчислення ступенів окиснення.
3. Що називають окисником?
4. Що називають відновником?
5. В чому суть методу електронного балансу?
6. Класифікація окисно-відновних реакцій. Привести приклади.





## РОЗДІЛ 10. ЕЛЕКТРОХІМІЧН І ПРОЦЕСИ

### 10.1. Електродні потенціали.

Якщо метал занурити в розчин, що містить іони цього металу, то між металом та іонами встановиться рівновага  $\text{Me}^{n+} + n\text{e}^- = \text{Me}^0$ , в результаті якої між металом і розчином виникне різниця потенціалів. Система з двох електродів, які занурені в розчини електролітів, створює електрорушійну силу (ЕРС) і називається *гальванічним елементом*. Форма запису гальванічних ланцюгів така: всі фази записують послідовно, позначаючи вертикальною рискою поверхні поділу між ними; від'ємний електрод записують ліворуч, додатний – праворуч; внизу вказують активності електролітів у розчинах. Так, елемент Данієля-Якобі, що складається з мідного і цинкового електродів, занурених у розчини купрум та цинк сульфатів відповідно, позначається так:



Визначити потенціал електрода за відношенням до розчину неможливо, але можна виміряти різницю потенціалів між двома електродами, тобто ЕРС гальванічного елемента  $\Delta\varphi = \varphi_{\text{кат}} - \varphi_{\text{анод}}$ . Тому за потенціал електрода приймається ЕРС елемента, який складається з даного електрода та стандартного водневого електрода, потенціал якого умовно дорівнює нулю.

Стандартний водневий електрод – це платинова пластинка, яка занурена в розчин з активністю іонів Гідрогену, рівною одиниці, і омивається струменем водню під тиском в 1 атм. Робота його ґрунтується на реакції  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$ .

Потенціал електрода  $\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0$  обчислюють за рівнянням Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln[C^{n+}] \quad (10.1)$$

де R – універсальна газова стала, R=8,31 Дж/(моль·К);

T – температура, К;

n – число електронів в рівнянні електродної реакції;

F – стала Фарадея, F= 96500 Кл/моль;

$C^{n+}$  – молярна концентрація іонів металу;

$\varphi^0$  – стандартний електродний потенціал (потенціал при  $C^{n+} = 1$ ).

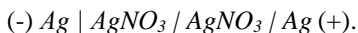
Для стандартної температури 298 К рівняння Нернста має вигляд:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{8,31 \cdot 298}{n \cdot 96500} \cdot \ln[C^{n+}] = \varphi^0 + \frac{0,0257}{n} \cdot \ln[C^{n+}] = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg[C^{n+}] \quad (10.2)$$

У лабораторній практиці при вимірюванні електродних потенціалів замість водневого електрода часто користуються більш зручним електродом порівняння – каломельним. Він складається із ртуті, покритої пастою з каломелі, в розчині хлориду калію:  $KCl, Hg_2Cl_2, Hg$ . Потенціал нормального каломельного електрода (при концентрації  $KCl$  1 моль/л) при 20°C дорівнює 0,282 В, при 25°C – 0,281 В.

Для вимірювання потенціалу будь-якого електрода його з'єднують з каломельним електродом, вимірюють ЕРС одержаного елемента і за відомим потенціалом каломельного електрода розраховують потенціал досліджуваного електрода.

Елементи, в яких матеріали електродів та електроліти однакові, але різні концентрації розчинів, називаються концентраційними, наприклад:



Такий елемент дає ЕРС за рахунок різниці між концентраціями, при T = 298 К.

$$\Delta\varphi = \varphi_{кат.} - \varphi_{ан.} = \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{C_2}{C_1}, \quad (10.3)$$

Окисно-відновний електрод (редокс-електрод) – це інертний метал, занурений в розчин, який містить окиснену і відновну форми. Рівняння Нернста для даних електродів має вигляд:

$$\varphi_{Red, Ox} = \varphi^0_{Red, Ox} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{Ox}}{C_{Red}}, \quad (10.4)$$

де  $C_{Ox}$  – концентрація окисненого іона;

$C_{Red}$  – концентрація відновленого іона;

Термодинамічна функція  $\Delta G$  для електрохімічних реакцій розраховується за рівнянням:

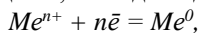
$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta\varphi$$

де n – число електронів, які приймають участь в реакції;

F – стала Фарадея;  $\Delta\varphi$  – ЕРС.

## 10.2. Електрохімічний ряд активностей металів у водних розчинах.

Залежність електродного потенціалу від природи речовини враховує величина  $\varphi^0$ . Тому всі електродні процеси прийнято розташовувати в ряд за величиною їх стандартних електродних потенціалів. Якщо в такий ряд розташувати стандартні електродні потенціали, які відповідають такому рівнянню:



то одержимо електрохімічний ряд напруг металів (таблиця 10.1).

Таблиця 10.1.

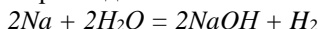
*Стандартні електродні потенціали металів*

Електрод	Електродна реакція	$E^0, \text{В}$
Li <sup>+</sup> /Li	Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Li	-3,045
K <sup>+</sup> /K	K <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ K	-2,925
Rb <sup>+</sup> /Rb	Rb <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Rb	-2,925
Cs <sup>+</sup> /Cs	Cs <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Cs	-2,923
Ca <sup>2+</sup> /Ca	Ca <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Ca	-2,866
Na <sup>+</sup> /Na	Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Na	-2,714
Mg <sup>2+</sup> /Mg	Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Mg	-2,363
Al <sup>3+</sup> /Al	Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Al	-1,662
Mn <sup>2+</sup> /Mn	Mn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Mn	-1,179
Zn <sup>2+</sup> /Zn	Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Zn	-0,763
Cr <sup>3+</sup> /Cr	Cr <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Cr	-0,744
Fe <sup>2+</sup> /Fe	Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Fe	-0,440
Cd <sup>2+</sup> /Cd	Cd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Cd	-0,403
Co <sup>2+</sup> /Co	Co <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Co	-0,277
Ni <sup>2+</sup> /Ni	Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Ni	-0,250
Sn <sup>2+</sup> /Sn	Sn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Sn	-0,136
Pb <sup>2+</sup> /Pb	Pb <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Pb	-0,126
H <sup>+</sup> /1/2H <sub>2</sub>	H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ 1/2H <sub>2</sub>	±0,000
Cu <sup>2+</sup> /Cu	Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Cu	+0,337
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> /2Hg	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ 2Hg	+0,788
Ag <sup>+</sup> /Ag	Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Ag	+0,799
Au <sup>3+</sup> /Au	Au <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Au	+1,498

Положення металу в цьому ряду кількісно характеризує відновні властивості його атомів і окисні властивості іонів в водних розчинах.

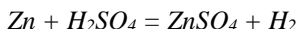
1. Чим менша алгебраїчна величина стандартного електродного потенціалу металу, тим сильніше виражені відновні властивості його атомів (їх здатність віддавати електрони) і тим слабше - окисні властивості його іонів (їх здатність приєднувати електронів). Найбільш активними відновниками у водних розчинах є лужні та лужноземельні метали з найменшими значеннями  $\Delta\varphi^\circ$ , а найменша відновна активність - у золота Au і Платини Pt з найбільшими величинами  $\Delta\varphi^\circ$ . І навпаки, найсильнішими окисниками серед простих іонів є іони  $\text{Au}^{3+}$  і  $\text{Pt}^{2+}$  з найбільшими величинами  $\Delta\varphi^\circ$ , а найслабкішими окисниками є іони  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$  з найменшими величинами  $\Delta\varphi^\circ$ .

2. Метали, для яких  $\Delta\varphi^\circ$  менше, ніж потенціал іонів  $\text{H}^+$  у воді (-0,41 В), повинні взаємодіяти з водою з витісненням  $\text{H}_2$ . Проте практично у воді розчиняються, витісняючи з неї водень, лише найактивніші лужні і лужноземельні метали, причому окисниками виступають іони  $\text{H}^+$  з води, наприклад:



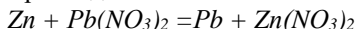
Інші метали, розміщені після Магнію (Al, Ti та ін.), з водою, навіть киплячою, не взаємодіють внаслідок наявності на їх поверхні міцної захисної окисної плівки.

3. Метали, які знаходяться в ряду активностей до Гідрогену, з негативними значеннями  $\Delta\varphi^\circ$ , розчиняються в розведених кислотах - неокисниках ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  та ін.), витісняючи з них водень. В розчинах таких кислот окисниками виступають іони  $\text{H}^+$ , наприклад:



Метали, які в ряду активностей знаходяться після Гідрогену (Cu та ін.), з водних розчинів розбавлених кислот - неокисників водень не витісняють.

4. Більш активні метали, з меншими значеннями  $\Delta\varphi^\circ$ , витісняють з водних розчинів солей менш активні метали з більшими величинами  $\Delta\varphi^\circ$ , наприклад:



5. Взаємне положення деяких металів в ряді активностей металів і в періодичній системі елементів не співпадають *В періодичній системі* мірою відновної активності металу є енергія іонізації  $E_{\text{іон}}$ . Чим менша енергія іонізації, тим сильніші відновні властивості елемента-металу. В головних підгрупах (IA-VA)  $E_{\text{іон}}$  зверху вниз зменшується, а відновна активність металів зростає. Тому лігій серед лужних металів - найменш активний відновник на повітрі: серед цих металів у нього найбільша енергія іонізації,

*В ряді активностей* мірою відновної активності металу в водному розчині є стандартний електродний потенціал  $\Delta\varphi^\circ$ , величина якого

залежить від енергії атомізації металу  $E_{атом}$ , енергії його іонізації  $E_{іон}$  ентальпії гідратації іона  $\Delta h_H$ . Наведений вище ряд активностей металів *справедливий для водних розчинів*, в інших розчинниках взаємне положення металів може бути іншим.

### 10.3. Гальванічні елементи.

*Гальванічний елемент* - це пристрій, в якому хімічна енергія окисно-відновної реакції на електродах, безпосередньо перетворюється в електричну енергію. В гальванічному елементі електрони від електрода, на якому відбувається окиснення, переходять на другий електрод, де відбувається відновлення, по металічному провіднику; цей направлений рух електронів і є *електричний струм*!

Розрізняють кілька типів гальванічних елементів!

*Гальванічний елемент Даніеля-Якобі* складається з двох різних металічних електродів, наприклад, цинку і міді, занурених в розчини своїх солей ( $ZnSO_4$ ,  $CuSO_4$ ) і розділених пористою перегородкою. Інколи розчини з'єднують «електрохімічним ключем» - трубкою, заповненою розчином сильного електроліта. Перегородка або ключ необхідні для встановлення рівноваги між аніонами солей в розчинах електролітів при роботі гальванічного елемента (рис. 10.1).

Електрод з більш активного металу (Zn) називається *анодом*. На поверхні анода атоми Цинку втрачають електрони (процес *окиснення*) і переходять у розчин у вигляді гідратованих іонів, анод при цьому заряджається *негативно*:

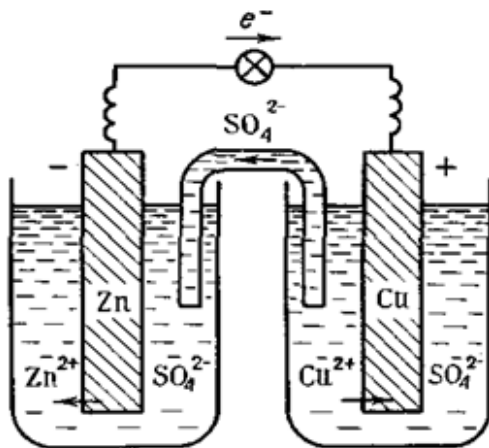
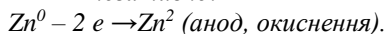
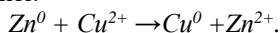


Рис. 10.1. Гальванічний елемент Даніеля-Якобі.

Електрод з менш активного металу (Си) називається *катодом*. Іони  $Cu^{2+}$  з розчину адсорбуються на поверхні катода і заряджають її позитивно. Електрони від анода по зовнішньому провіднику переходять на катод, на поверхні якого їх приєднують іони  $Cu^{2+}$  (процес *відновлення*):



Електронейтральність розчину біля обох електродів досягається завдяки тому, що аніони  $SO_4^{2-}$  рухаються через пористу перегородку або електрохімічний ключ у напрямку, протилежному руху іонів  $Zn^{2+}$  і  $Cu^{2+}$ . За однаковий час стільки іонів  $SO_4^{2-}$  перейдуть через перегородку у напрямку Zn-електрода, скільки іонів  $Cu^{2+}$  приєднують електрони на поверхні Си -електрода. Сумарне рівняння реакції у гальванічному елементі:



Важливою характеристикою кожного гальванічного елемента є його стандартна напруга  $\Delta\varphi^0$ , яка дорівнює різниці стандартних електродних потенціалів катода і анода:

$$\Delta\varphi^0 = \varphi^0_{кат} - \varphi^0_{ан}$$

Для цинк-мідного гальванічного елемента стандартна напруга складає:

$$\Delta\varphi^0 = \varphi^0_{кат} - \varphi^0_{ан} = \varphi^0_{Zn/Zn^{2+}} - \varphi^0_{Cu/Cu^{2+}} = 0.337 - (-0.763) = 1.100 \text{ В}$$

Однією з властивостей ряду активностей металів є наступне положення: за однакових умов анодом гальванічного елемента є більш активний метал, а катодом – менш активний метал.

#### 10.4. Електроліз.

Розклад речовини під дією електричного струму називається *електролізом*. Електроліз здійснюється в електролізерах, які складаються з електролітичної ванни, двох електродів (катода та анода), занурених у розчин (або розплав) електроліту, та джерела постійного електричного струму. Електрод, приєднаний до негативного полюсу джерела струму, називається катодом, а до позитивного – анодом. При електролізі використовують як металеві, так і неметалеві електроди. Аноди можуть бути активними (розчинними) та інертними (нерозчинними). Активний анод при електролізі окиснюється і надсилає до розчину іони, при цьому його маса з часом зменшується. Інертні електроди в електрохімічних перетвореннях участі не беруть, вони здійснюють контакт електроліту з зовнішнім ланцюгом. Їх виготовляють з графіту, вугілля, платини.

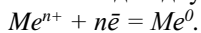
При електролізі, як і в гальванічному елементі, на катоді відбувається процес відновлення катіонів, а на аноді – процес окиснення аніонів. Але при електролізі катод має негативний заряд, а анод -

позитивний. Розподіл зарядів електродів є протилежним тому, який спостерігається при роботі гальванічного елементу. Справа в тому, що процеси, які відбуваються при електролізі, зворотні процесам, що йдуть при роботі гальванічного елементу. При електролізі хімічна реакція відбувається за рахунок енергії електричного струму, який підводиться ззовні. При роботі гальванічного елементу енергія самовільної хімічної реакції, яка проходить в ньому, перетворюється в електричну енергію.

Електроліз може відбуватись в розплавах і в розчинах електролітів. При розгляді механізму електролізу водних розчинів електролітів необхідно враховувати наявність, крім іонів електроліту, іонів Гідрогену і гідроксид-іонів, що утворюються внаслідок незначної дисоціації води за схемою:  $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$ . В електричному полі йони Гідрогену переміщуються до катоду, а йони  $\text{OH}^-$  - до аноду. Таким чином, біля катоду можуть розряджатися як катіони електроліту, так і катіони Гідрогену. Аналогічно, біля аноду можуть відбуватися як розряд аніонів електроліту, так і гідроксид-іонів. Крім цього молекули води можуть електрохімічно окиснюватись або відновлюватись. Електрохімічні процеси, які відбуваються біля електродів при електролізі, будуть залежати від відносних значень електродних потенціалів відповідних електрохімічних систем.

На катоді будуть відновлюватись форми електрохімічних систем, які мають найбільше значення електродного потенціалу, а на аноді будуть окиснюватись форми систем з найменшим електродним потенціалом. При пропусканні електричного струму через розчин будь-якого електроліту до катоду прямують катіони Гідрогену і катіони металів. Окисно-відновні процеси біля поверхні катоду відбуваються згідно величин їх електродних потенціалів. *Правила розрядки іонів на електродах під час електролізу водних розчинів електролітів.*

1. На катоді відновлюються легше катіони металів, електродний потенціал яких більший потенціалу Гідрогену. Ці метали розміщені в ряді напруг після Гідрогену (від  $\text{Cu}^{2+}$  до  $\text{Pt}^{2+}$ ). При електролізі розчинів їх солей на катоді відбувається лише відновлення катіонів металів:



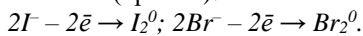
Однак, на катоді можуть відновлюватись іони металів, що розміщені в ряді напруг до Гідрогену, але поблизу нього. Ступінь легкості, з якою розряджаються іони металів, визначається положенням металів в ряді напруг. В першу чергу на катоді відновлюються катіони металів з найбільшими значеннями стандартних електродних потенціалів. Слід відмітити, що здатність йонів металів розряджатись на катоді визначається не тільки величиною їх електродного потенціалу, але і концентрацією їх в розчині. Якщо концентрація  $\text{H}^+$  - іонів незначна, а

іонів металу велика, то розряджаються останні. При відповідних концентраціях іонів всі метали, крім розташованих на початку ряду напруг (до алюмінію включно), можуть бути виділені на катоді при електролізі.

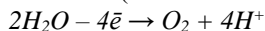
1. Катіони металів, які мають малу величину електродних потенціалів (від  $\text{Li}^+$  до  $\text{Al}^{+3}$ ), при електролізі водних розчинів, на катоді не відновлюються. При цьому відбувається відновлення Гідрогену води за рівнянням:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ .

2. При електролізі водних розчинів, які містять катіони металів, що знаходяться в ряді напруг між алюмінієм та Гідрогеном, відбувається одночасне відновлення катіонів металів і Гідрогену води, а при електролізі водних розчинів, які містять катіони металів з додатними значеннями стандартних електродних потенціалів, відбувається тільки їх відновлення на катоді.

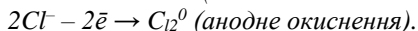
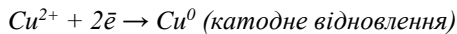
3. На аноді також відбуваються реакції, характер яких залежить від природи аніонів розчинених солей. Так, в ряду аніонів  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Vg}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{F}^-$  зменшується здатність аніонів окиснюватися (розряджатися на аноді). Якщо, наприклад, в розчині містяться аніони галогенів, то на аноді виділяються вільні галогени (крім  $\text{F}^-$ ):



4. При електролізі водних розчинів, які містять аніони оксигеновмісних кислот (а також іони  $\text{F}^-$ ), відбувається окиснення води:



При електролізі розплавів солей безоксигенних кислот, наприклад  $\text{CuCl}_2$ , електродні процеси можна подати наступними рівняннями:



Якщо процес електролізу відбувається на розчинних анодах, то має місце їх анодне розчинення, а не розрядження аніонів з розчину електроліту.

З кількісної сторони процес електролізу вперше було вивчено в 30-х роках XIX століття М. Фарадеєм, який встановив наступні закони (закони Фарадея). За *першим законом Фарадея* (10.5) кількість речовини, що перетворюється при електролізі, пропорційна кількості електрики, яка пропущена через розчин. За *другим законом Фарадея* при проходженні однакової кількості електрики через різні електроліти маси речовин, що перетворюються, пропорційні їх хімічним еквівалентам (10.6). Із другого закону Фарадея виходить, що для перетворення одного



еквівалента будь-якої речовини потрібна однакова кількість електрики; ця кількість називається сталою Фарадея (F):

$$1 F = 96500 \text{ Кл (А} \cdot \text{с)} = 26,8 \text{ (А} \cdot \text{г)}.$$

Отже, за законами Фарадея маса речовини, що перетворюється при електролізі на катоді чи аноді, може бути розрахована за рівнянням:

$$m = \frac{Q \cdot M_{\text{екв}}}{F} = \frac{I \cdot \tau \cdot M_{\text{екв}}}{F}, \quad (10.5)$$

де Q – кількість електрики, що пройшла через розчин, Кл чи А·г;

I – сила струму, А;

$\tau$  – тривалість електролізу, с;

F – стала Фарадея, Кл;

$M_{\text{екв}}$  – молярна маса еквіваленту, г/моль.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{екв1}}}{M_{\text{екв2}}}, \quad (10.6)$$

де m – маса речовини, що виділилась на електроді.

Хімічний еквівалент речовини залежить від того, який електрохімічний процес проходить на катоді чи аноді. Для визначення молярної маси еквівалента речовини потрібно вірно написати електродну реакцію і поділити молярну масу речовини, що перетворюється, на кількість електронів, які беруть участь в електродному процесі. При електролізі на від'ємному електроді (катоді) проходить розряд катіонів, на додатному (аноді) – розряд аніонів чи окиснення матеріалу анода. Якщо в розчині є декілька видів іонів, на катоді в першу чергу йтиме процес, який характеризується більш додатним значенням електродного потенціалу, а на аноді – більш від'ємним. Швидкість електролізу істотно залежить від густини електричного струму (відношення сили струму до площі електрода), що визначається в А/м<sup>2</sup>, mA/см<sup>2</sup> і т.ін.

Побічні чи другорядні процеси при електролізі можуть привести до зниження виходу основного продукту. Відношення маси практично одержаного продукту до теоретичної маси, розрахованої за законами Фарадея, називають виходом за струмом ( $V_c$ ) і визначають у відсотках (10.7):

$$V_c = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\% \quad (10.7)$$

Вихід по струму є важливою характеристикою процесу електролізу.

### 10.5. Корозія металів. Способи захисту металів від корозії.

Корозія – це процес руйнування металів внаслідок їх фізико-хімічної взаємодії з навколишнім середовищем. Метали при цьому окиснюються і утворюють продукти корозії, склад яких залежить від

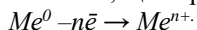
умов перебігу процесу. Корозія призводить до суттєвих матеріальних втрат внаслідок руйнування металічних частин машин та металічних конструкцій, корпусів суден, морських споруд, цистерн тощо. Щорічні втрати металів внаслідок корозії складають близько 10% від об'ємів їх добування. При цьому вартість самого зруйнованого металу може складати лише невелику частку загальних збитків, зумовлених витратами на ремонт обладнання, ліквідацію наслідків можливих аварій та ін. Тому вивчення даного явища та розробка методів захисту металів від корозії має велике теоретичне і практичне значення. За механізмом процесів руйнування металів корозію розрізняють – хімічну та електрохімічну.

*Хімічна корозія* – це процес взаємодії металу з агресивним середовищем, яке не призводить до виникнення електричного струму. Найчастіше це - високотемпературна або газова корозія та корозія в неводних середовищах. Метали, що використовуються як конструкційні матеріали, окиснюються киснем уже за звичайних температур, на їхній поверхні з'являється шар оксидів, який гальмує подальший процес окиснення.

Відповідно до законів хімічної термодинаміки ця реакція, як і інші реакції, може відбуватись за умови зменшення вільної енергії Гіббса, тобто коли  $\Delta G < 0$ . Значення  $\Delta G$  утворення оксидів за стандартних умов наведені в довідниках або можуть бути розраховані, виходячи із стандартних величин ентальпій утворення оксиду та значення ентропій реагентів та продукту реакції. Для переважного числа металів утворення оксидної плівки за стандартних умов є термодинамічно можливим. Оксидні плівки за цих умов не виникають лише у благородних металів (золото, платинові метали). Якщо ж умови відрізняються від стандартних, на рівновагу реакції впливає парціальний тиск кисню та температура. При таких умовах, які практично реалізуються під час експлуатації металевих виробів, більшість металів реагує з киснем, тобто піддається хімічній корозії. Механізм газової корозії досить складний, і швидкість її залежить від багатьох факторів.

Електрохімічна корозія відбувається на межі поділу метал – розчин електроліту. Процеси, що відбуваються під час електрохімічної корозії, дуже подібні тим, які спостерігаються в гальванічних елементах. Корозійні гальванічні пари виникають, коли два різних метали контактують між собою та з розчином електроліту; контактними парами можуть бути метал та домішки, яким властива металічна провідність, наприклад карбіди, нітриди, силіциди d- елементів. Головною відмінною звичайних гальванічних елементів та корозійних гальванічних пар є

відсутність в останньому випадку зовнішнього електричного ланцюга, тобто корозійні гальванічні елементи є короткозамкненими. Електролітами в гальванічних елементах під час корозії в природному оточуючому середовищі є солі, що містяться в ґрунтових водах та в морській воді, деякі основи –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  та кислоти:  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  (ці кислоти в невеликих кількостях присутні навіть у дощовій воді). У всіх випадках метал, що кородує, окиснюється (анодний процес):



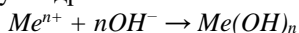
Окисниками можуть бути кисень повітря, гідроген-іони  $\text{H}^+$ , рідше – інші реагенти. Корозія за участю кисню:

$\text{O}_2^0 + \text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$  називається кисневою деполяризацією, за участю гідроген-іонів:



Катодні процеси (відновлення) можуть перебігати з достатньою швидкістю, коли домішки, що містяться на катодних ділянках металу, не тільки мають металічну електричну провідність, але й каталітичні властивості.

Поряд з електрохімічними процесами під час корозії відбуваються вторинні хімічні реакції, наприклад, взаємодія йонів металу з гідроксильними йонами:



Найхарактернішим випадком є корозія у водному середовищі. Роль електроліту у водних розчинах виконує звичайна природна вода, яка містить різні домішки. Взагалі, у водних середовищах, що не містять інших окисників, окрім іонів Гідрогену і молекул розчиненого у воді кисню, на катоді відновлюються тільки ці часточки.

Електрохімічна корозія значно посилюється при контакті двох металів. При такому контакті металів першим розчиняється метал, який розташований ближче до початку ряду стандартних електродних потенціалів та має більш негативне (або менш позитивне) значення електродного потенціалу, при цьому він виконує роль аноду. Наприклад, для Fe, Zn і Sn значення стандартних електродних потенціалів відповідно дорівнюють: -0,44; -0,76 і -0,14 В. Виходячи з цього, при контакті заліза з оловом розчиняється залізо, а при контакті заліза з цинком розчиняється буде цинк.

Від характеру корозії і умов її протікання застосовують різні методи захисту. Вибір того чи іншого способу визначають його ефективність в кожному конкретному випадку, а також економічною доцільністю. Будь-який метод захисту змінює хід корозійного процесу, зменшуючи його швидкість або припиняючи його повністю. Для захисту металів від корозії існує багато методів. Найпоширенішими з

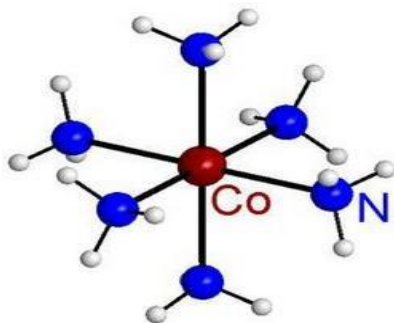
них є: 1) покриття різними матеріалами (бітумами, фарбами, полімерами, мастилами, емальми, іншими металами, тощо); 2) обробка поверхні металів різними способами для утворення стійких плівок – оксидних (оксидування), фосфатних (фосфатування), тощо; 3) введення до рідкого середовища уповільнювачів (інгібіторів) корозії; 4) електрохімічний захист металів (протекторний метод, метод катодного захисту). При захисті від корозії слід враховувати хімічний склад і структуру металу. Також при конструюванні необхідно уникати форм, що сприяють затримці вологи.

Нанесення захисних покриттів - це штучне утворення на поверхні металу шарів матеріалів, які запобігають процесу корозії завдяки тому, що не допускають контакту металу з агресивним середовищем. Ці покриття можуть мати як органічну, так і неорганічну природу. Неорганічними емальми покривають багато чорних та кольорових металів. Найчастіше – це силікатні матеріали, які в розплавленому стані наносять на поверхню металу. Емалі є хімічно стійкими, але крихкими. Вони розтріскуються при деформаціях, ударах та різкій зміні температури. Ряд захисних неорганічних покриттів створюють хімічною обробкою поверхні металу.

Електрохімічні методи захисту металів найбільш ефективні, коли метал контактує з розчином, що має достатню йонну електропровідність. Використовуються для захисту кабелів, підземних трубопроводів та великих металоконструкцій, що знаходяться у водних середовищах (корпуси суден, мости, хімічне обладнання тощо). Суть такого способу захисту металу полягає в тому, що на нього подається негативний потенціал від зовнішнього джерела постійного струму. Позитивний полюс цього джерела струму підключають до допоміжного електрода (малоцінного залізного виробу), зануреного у те ж середовище. В результаті припиняється перехід іонів металу, що захищають від корозії, у розчин і його корозія припиняється.

### **Запитання для самоконтролю.**

1. Що називають електродним потенціалом?
2. Рівняння Нернста для обчислення електродних потенціалів.
3. Гальванічний елемент.
4. Властивост електрохімічного ряду напруг.
5. Електроліз. Правила розрядки іонів на електродах під час електролізу водного розчину електролітів.
6. Корозія металів.
7. Кількісні закони електролізу.



## РОЗДІЛ 11. КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ

### 11.1. Основні поняття про комплексні сполуки, координаційна теорія.

На початку XIX ст. вивчали реакції сполучення молекул, в яких атоми, згідно з існуючими тоді уявленнями, вже використали свої валентності. Оскільки будова отриманих речовин і механізм утворення нових зв'язків були невідомими, вказували лише склад і кількість сполучених молекул, наприклад:  $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NaOH}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{NaOH}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{KCN}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  та ін. Ці сполуки були названі комплексними. Будову комплексних сполук було пояснено А.Вернером (1866-1919), який у 1894 р. висунув сміливу гіпотезу, згідно з якою валентність центрального атома, або, як його ще називають, комплексоутворювача, в процесі утворення комплексних сполук підвищується. Цей атом приєднує (координує) більше число інших атомів, молекул чи іонів, ніж це дозволяє його «звичайна» валентність. Теорію будови комплексних сполук, яка була названа координаційною теорією, Вернер обґрунтував, використовуючи дані щодо фізико-хімічних властивостей та ізомерії комплексних сполук. Усі висновки з координаційної теорії були згодом підтверджені рядом інших методів, у тому числі прямими рентгеноструктурними дослідженнями. В основу координаційної теорії покладені такі положення:

1. *Комплексоутворювач* (найчастіше йон металу) координує більшу кількість іонів протилежного знака або нейтральних молекул, ніж це дозволяє його "звичайна" валентність (ступінь окиснення). Найбільшу схильність до утворення комплексів виявляють катіони d-металів, наприклад  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  та ін. Але комплексоутворювачами можуть бути й атоми металів (наприклад, Fe, Co, Ni), а також деякі неметали з високими ступенями окиснення (Si, B, P та ін.).

2. Приєднані до комплексоутворювача частки (молекули, аніони) називаються *лігандами*. Ліганд може утворювати з

комплексоутворювачем один або кілька хімічних зв'язків. Число хімічних зв'язків, що утворює ліганд з комплексоутворювачем, називається його дентатністю. Так, монодентатними є такі ліганди:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $H_2O$ ,  $OH^-$ ,  $NH_3$ ,  $CN^-$ . Полідентатними найчастіше є органічні молекули або йони, що містять кілька функціональних груп:  $NH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2$ ,  $(-OOC - COO^-)_2$  – (бідентатні ліганди).

3. Загальне число атомів усіх лігандів або груп атомів, що утворюють зв'язки з комплексоутворювачем, називають *координаційним числом* комплексоутворювача. Найчастіше зустрічаються комплекси з координаційним числом 4 і 6.

4. Комплексоутворювачі і ліганди сукупно складають *внутрішню координаційну сферу* комплексу, яку, як правило, записують у квадратних дужках, її заряд дорівнює сумі зарядів комплексоутворювача і лігандів. У зовнішній сфері містяться йони, заряд яких дорівнює (але протилежний за знаком) заряду внутрішньої сфери. За зарядом внутрішньої сфери комплексні сполуки поділяють на нейтральні, катіонні, аніонні.

5. У *назвах* комплексів зазначають число лігандів грецькими числівниками (ді-, три-, тетра-, пента-, гекса-), потім назви лігандів. В назвах лігандів переважно застосовують суфікс «о» ( $Cl^-$  – хлоро,  $CN^-$  – ціано,  $NO_2^-$  – нітро,  $NH_3$  – амін, але  $H_2O$  – аква). Якщо у внутрішній сфері є кілька різних лігандів, спочатку вказують аніони, потім нейтральні молекули. Далі подають назву комплексоутворювача для катіонних комплексів або корінь латинської назви комплексоутворювача з суфіксом «ат» для аніонних комплексів, у дужках – ступінь окиснення комплексоутворювача латинськими цифрами. Крім того, називають йони зовнішньої сфери. Наприклад:  $K_3[Fe(CN)_6]$  – калій гексаціаноферат (III) (аніонна),  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  – дихлородіаміноплатина(II) (нейтральна);  $[Be(H_2O)_4]SO_4$  – тетраакваберилій(II) сульфат (катіонна).

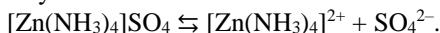
## **11.2. Особливості хімічного зв'язку у комплексних сполуках.**

Згідно з положенням координаційної теорії внутрішня координаційна і зовнішня сфери являють собою протилежно заряджені йони, між якими здійснюється електростатичне притягання (іонний зв'язок). Складнішим є питання про природу зв'язку між комплексоутворювачем і лігандами. Незважаючи на те, що комплексоутворювач має незвично високу валентність, для пояснення природи хімічного зв'язку придатні ті самі методи, про які йшлося при розгляді звичайних ковалентних молекул та йонних сполук (див розділ 4). Розглянемо хімічний зв'язок у комплексних сполуках з позицій методу валентних зв'язків. Згідно з цим методом між

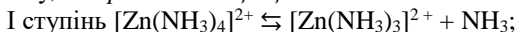
комплексоутворювачем і лігандами здійснюються донорно-акцепторні зв'язки. Ліганди є, як правило, донорами, а комплексоутворювач – акцептором електронних пар, причому комплексоутворювач використовує для утворення зв'язків не одну, а кілька вільних орбіталей.

### 11.3. Дисоціація комплексних сполук.

Різний характер хімічного зв'язку між внутрішньою і зовнішньою сферами, з одного боку, і між комплексоутворювачем і лігандами, з другого, проявляється у процесах дисоціації комплексних сполук у розчинах. Спочатку відбувається повний розпад на йони внутрішньої і зовнішньої сфер. Цей процес називають *первинною дисоціацією* комплексу:

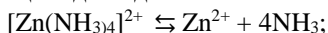


Далі оборотно і ступінчасто йде розпад внутрішньої сфери комплексу, *вторинна дисоціація*:



$$K_{H1} = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3]^{2+} \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}$$

Кожній стадії дисоціації відповідає ступінчаста константа дисоціації ( $K_{H1} > K_{H2} > K_{H3}$  і т. д.). Найкраще дисоціація внутрішньої сфери відбувається за I ступенем. Сумарному процесу вторинної дисоціації відповідає загальна константа дисоціації:

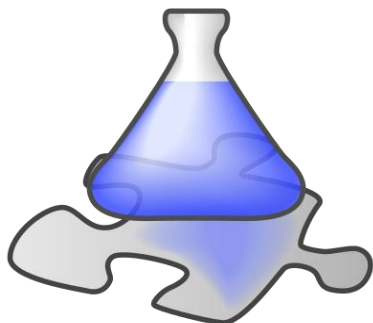


$$K_H = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}$$

Чим нестійкіший комплексний іон у розчині, тим інтенсивніше проходить процес вторинної дисоціації і тим більші значення мають константи дисоціації. Тому їх ще називають константами нестійкості. *Константи нестійкості* або обернені їм значення, які називають константами утворення (стійкості), як такі, що характеризують стійкість комплексних йонів у розчинах, наведені у відповідних довідкових таблицях.

#### Запитання для самоконтролю.

1. Хто створив координаційну теорію?
2. Що називають комплексоутворювачем? Які елементи можуть бути комплексоутворювачами?
3. Що таке ліганди? Назвіть найбільш поширені ліганди.
4. Номенклатура комплексних сполук, привести приклади.
5. Дисоціація комплексних сполук.
6. Що називають константою нестійкості комплексу, що вона характеризує?



## РОЗДІЛ 12. ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ РЕЧОВИНИ

### 12.1. Основні поняття.

До високомолекулярних речовин (ВМР) відносять сполуки з молекулярною масою 104–106 і вище. Високомолекулярні речовини мають важливе значення у різних галузях науки і техніки. Особливо велика їх роль у процесах життєдіяльності. До високомолекулярних речовин належать білки (казеїн, желатин, крохмаль та ін.), які складають основу харчування, нуклеїнові кислоти і інші біополімери. У техніці і побуті знаходять широке застосування такі ВМР, як целюлоза та її похідні, шерсть, натуральний шовк, бавовна, різноманітні синтетичні смоли, пластмаси, натуральні і синтетичні каучуки, плівкоутворюючі матеріали, синтетичні волокна (капрон, нітрон, поліестр) та ін. Певне використання знайшли ВМР у медицині і фармації. З полімерів виготовляють інструментарій, предмети догляду за хворими, протези для заміни втрачених органів. У фармації полімери використовують для виготовлення оболонки капсул, у які поміщують лікарські речовини, як покриття і складові частини таблеток, як допоміжні речовини для створення мазей і пластрів. З модифікованої целюлози, наприклад, виготовляють бинти і вату з кровозупиняючими властивостями. І це далеко не повний перелік застосування ВМР.

### 12.2. Класифікація ВМР.

ВМР класифікують за різними ознаками. За походженням вони розділяються на природні і синтетичні. До природних належать білки (протеїни), вищі полісахариди (крохмаль, целюлоза), натуральний каучук. Синтетичні ВМР отримують у процесах полімеризації і поліконденсації. До них належать синтетичні каучуки (полібутадиєн, поліхлоропрен та ін.) і різні синтетичні полімери (поліетилен, полівінілхлорид, поліаміди і т. д.). Органічні ВМР за складом головного ланцюга макромолекул розділяють на такі три групи:



1. *Карболоанцюгові* ВМР, основні полімерні ланцюги яких побудовані виключно з атомів карбону. Наприклад, поліетилен:

2. *Гетеролоанцюгові* ВМР, полімерні ланцюги їх окрім атомів карбону містять також гетероатоми (кисень, нітроген, фосфор, сульфур та ін.). Наприклад, полігліколі:  $\dots-C-C-O-C-C-O-\dots$ . Елементоорганічні ВМР, містять у головних ланцюгах макромолекул атоми елементів, що не входять до складу природних органічних сполук - силіцію, алюмінію, титану, плумбуму, стибію та ін. Наприклад, силіційорганічні полісиланові сполуки:  $[-SiR_1R_2-]$  Крім органічних існують також і неорганічні ВМР. До них можна віднести одну з модифікацій сірки (пластична сірка).

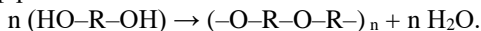
Важливе значення має структура полімерного ланцюга. *За структурою полімерного ланцюга* ВМР розділяють на *лінійні, розгалужені і просторові* (сітчасті або тривимірні). У лінійних ВМР макромолекули – це довгі ланцюги. Макромолекули розгалужених полімерів мають довгий ланцюг (головний) з боковими розгалуженнями. Просторовими, або сітчастими, називаються ВМР, побудовані з довгих ланцюгів, з'єднаних у тривимірну сітку поперечним хімічним зв'язком.

*За формою макромолекул* розрізняють *глобулярні і фібрилярні* ВМР. У глобулярних макромолекулах є звернуті кульовидні утворення – глобули. Представники таких ВМР – рослинний білок, білки крові. Під впливом зовнішніх дій глобулярні ВМР можуть розвертатися і переходити у фібрилярну форму. Фібрилярні ВМР складаються з випрямлених лінійних або слабозгалужених макромолекул, що агрегуються за рахунок міжмолекулярної взаємодії з утворенням пачок молекул – фібрил. Прикладами таких ВМР є целюлозні волокна, поліакрилат натрію та ін.

### **12.3. Методи одержання ВМР.**

Природні ВМР містяться в різних рослинних і тваринних організмах і можуть бути виділені з них за допомогою екстракції, фракційного осадження та інших методів. Синтетичні ВМР одержують з низькомолекулярних речовин методами полімеризації та поліконденсації. *Полімеризація* – це реакція сполучення великого числа молекул низькомолекулярних речовин (*мономерів*), які мають кратні зв'язки. Реакція не супроводжується виділенням побічних продуктів. Цим методом отримують поліетилен, полівінілхлорид, поліізобутилен та інші ВМР. *Поліконденсацією* називається процес сполучення молекул однакової або різної будови, який супроводжується, як правило, виділенням низькомолекулярних речовин. Вихідні мономерні повинні містити у молекулі не менше двох функціональних груп (–ОН, –COОН,

–NH<sub>2</sub> та ін.). При поліконденсації дифункціональних сполук отримують лінійні або циклічні ВМР, а при поліконденсації три- і тетрафункціональних сполук – ВМР просторової будови. Наприклад, поліконденсацією двоатомних спиртів одержують лінійні прості поліефіри:



ВМР можна отримати також *методом хімічних перетворень*.

Метод ґрунтується на хімічних реакціях, коли у готові високомолекулярні речовини вводять нові функціональні групи, або старі групи заміщують новими, або відбувається зшивання макромолекул чи їх деструкція. В залежності від характеру реакцій вони розділяються на два види: 1) *полімераналогічні перетворення*; 2) *макромолекулярні реакції*. До першого виду належить реакція взаємодії целюлози з нітратною кислотою, в результаті якої утворюється тринітрат целюлози. Прикладом макромолекулярної реакції є зшивання макромолекул поліакрилової кислоти етиленгліколем, при цьому утворюється просторовий полімер з новими фізичними властивостями.

#### **12.4. Фізико-хімічні властивості полімерів.**

На відміну від низькомолекулярних речовин полімери володіють цілим рядом специфічних властивостей. Властивості ці обумовлені ланцюговою будовою молекул полімеру. Ланцюгова будова забезпечує макромолекулі велику гнучкість з наступних причин:

– із-за високої асиметрії молекул. Матеріал будь-якої твердості при такому співвідношенні довжини до поперечних розмірів володів би високою гнучкістю;

– у результаті вільного внутрішнього обертання окремих ділянок молекул навколо одинарних С–С зв'язків.

Оскільки, довжина ланцюга полімеру велика, а ланцюг гнучкий, у результаті теплового руху окремі віддалені ділянки ланцюга полімеру можуть рухатися поступово як незалежні малі. Із-за великої гнучкості під впливом теплового руху макромолекула легко закручується у клубок тим сильніше, чим більш гнучка макромолекула. Гнучкі молекули завжди скручені у клубок, жорсткі – витягнуті.

Жорсткість молекули оцінюється довжиною сегменту: чим сегмент коротший, тим більш гнучкий ланцюг, чим він більш довгий, тим більш жорстка макромолекула. Довжина сегменту визначає фізикохімічні властивості полімерів: розчинність, тип деформації, діелектричні властивості та ін. Гнучкість молекули полімеру залежить від наступних факторів хімічної будови:

– від характеру ланцюга. Аліфатичний ланцюг гнучкий: у поліетилену  $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$ , у політетрафлуоретилену  $[-\text{CF}_2-\text{CF}_2-]_n$ .

Ароматичний ланцюг жорсткий: у поліфенілена. Введення гетероатому у ланцюг полімеру збільшує його гнучкість в ряду  $O > N > S > C$ ;

– від розміру замісників. У полістиролу  $[-CH_2-CH(C_6H_5)-]_n$  ланцюг жорсткий, так як замісник  $-C_6H_5$  має великі розміри, а у політетрафлуоретилену ланцюг гнучкий, так як атоми флуору мають малі розміри, як і атоми гідрогену;

– від полярності груп, що входять до молекули. Чим більше полярний полімер, інакше кажучи, чим більше дипольний момент його ланки, тим більш жорсткий ланцюг.

У політетрафлуоретилену елементарна ланка симетрична, її дипольний момент  $\mu = 0$ , тому ланцюг гнучкий. Полівінілхлорид  $[-CH_2-CHCl-]_n$  ( $\mu = 1,470$  D) має жорсткий ланцюг із-за наявності полярних груп ( $CCl-$ ). Жорсткість зростає, якщо між ланцюгами можливе утворення водневих зв'язків, наприклад, між групами  $-OH$  у полівінілового спирту  $[-CH_2-CH(OH)-]_n$  та між групами  $-NHCO-$  у поліамідів. Гнучкість ланцюгів зростає при підвищенні температури внаслідок підсилення теплового руху сегментів.

Виходячи з властивостей і будови макромолекули, у полімері можуть спостерігатися два види теплових поступових рухів: рух сегментів як окремих малих часток та рух макромолекули у цілому. Полімери можуть знаходитися у рідкому та твердому агрегатному стані. Залежно від характеру розташування (орієнтації) макромолекул одна відносно одної існують аморфні та кристалічні полімери. У кристалічних полімерів є кристалічні ґратки, спостерігається дальній порядок, тому вони знаходяться у кристалічному фазовому стані. Коли полімер плавиться, у нього зникає кристалічна ґратка. Відбувається фазовий перехід з кристалічної фази у рідку. У аморфних полімерів кристалічна ґратка відсутня, в наявності є тільки ближній порядок – порядок на відстані, що співпадає по розміру з розмірами малих молекул (як у рідині). При усіх температурах вони знаходяться у рідкому стані. Тому у них немає температури плавлення і немає фазового переходу. При підвищенні температури властивості їх міняються поступово, у інтервалі температур.

Для полімерів існує поняття надмолекулярні структури – це будь-які структури, що утворюються у результаті різної укладки макромолекул одна відносно іншої, утворюючи первинні елементи надмолекулярних структур: глобули і пачки. Найбільше число надмолекулярних структур спостерігається у кристалічних полімерів. Кристалізуються тільки стереорегулярні полімери. Кристалізація починається в середині пачки. Різні види надмолекулярних структур

можуть співіснувати у одному полімері і переходити один в одного під впливом механічних впливів.

### 12.5. Фізичні стани аморфних полімерів. Термомеханічні криві.

Враховуючи особливості структури і властивостей аморфних полімерів, розрізняють три їх фізичних стани: склоподібне, високоеластичне та в'язко-текуче. Вони різняться між собою по видам теплового поступового руху: по енергії молекулярної взаємодії і по типам деформації полімерів. Один і той же полімер може переходити з одного фізичного стану в інший при зміні температури. Тому дуже зручно розглядати їх за допомогою термомеханічної кривої, яка відображає залежність деформації полімера  $\epsilon$  від температури при постійній напрузі  $\sigma$  (рис. 11.1).

Термомеханічна крива аморфного високополімеру ділиться на три ділянки, що відповідають трьом фізичним станам полімера.

*I ділянка* – склоподібний стан полімерів (рис. 12.1), у якому у полімера дуже велика міжмолекулярна взаємодія, тому відсутній поступовий рух сегментів і ланцюга у цілому. Така деформація полімеру буде пружною. Пружна деформація – це зворотня деформація, коли тіло повністю відновлює свою форму одразу після зняття навантаження.

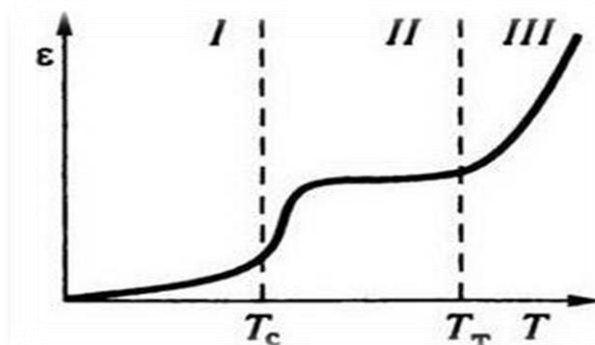


Рис. 12.1. Термомеханічна крива аморфного полімеру  $\sigma = \text{const}$

*II ділянка* – високоеластичний стан полімерів, який притаманний тільки полімерам та характеризується здатністю полімера до високоеластичної деформації. Високоеластична деформація – це значне зворотне зміння форми тіла під впливом порівнянно невеликих напруг, які приложені.

*III ділянка* – в'язко-текучий стан полімерів (рис. 12.1), який характеризується рухомістю макромолекули як єдиного цілого і здатністю до пластичної незворотньої (остаточної) деформації. Даний

стан притаманний тільки лінійним (але не зшитим) полімерам. *Особливості в'язко-текучого стану полімерів.*

1) висока в'язкість, що обумовлена великою молекулярною масою;

2) у процесі течії полімеру в'язкість зростає настільки, що процес течії може зупинитися.

Процес течії полімеру відбувається шляхом переміщення сегментів: молекула розпрямляється, орієнтується відносно інших ланцюгів, що приводить до різкого збільшення міжмолекулярної взаємодії та кристалізації полімерів. Цю властивість використовують для одержання ниток та плівок. Термомеханічна крива дозволяє визначити температури, при яких відбувається перехід полімеру з одного фізичного стану в інший. У аморфних полімерів ці переходи відбуваються не одному значенню температури, а інтервалу температури. Температура, що відповідає переходу полімера зі склоподібного стану у високоеластичний, називають температурою склування  $T_c$ , а температура, яка відповідає переходу з високоеластичного у в'язко-текучий стан – температурою текучості  $T_T$

Температура, при якій відбувається крихке руйнування полімеру без деформування, називається температурою крихкості  $T_{кр}$ . Вона знаходиться у області склоподібного стану.

Для різних полімерів температурний інтервал трьох фізичних станів різний і залежить від гнучкості ланцюга і від молекулярної маси. В усіх трьох фізичних станах полімер може знаходитися тільки якщо його молекулярна маса досить велика. Якщо ж молекулярна маса мала, то полімер із склоподібного стану переходить безпосередньо одразу у в'язко-текучий стан

Залежно від фізичного стану при кімнатній температурі полімери діляться на три групи:

1. В'язко-текучі (олігомери) – епоксидні, фенолформальдегідні смоли: новолак, резол.

2. Високоеластичні (еластомери) – каучуки.

3. Пластики або пластмаси (пластомери) – аморфні і кристалічні – полістирол, поліаміди.

При підвищенні температури пластмаси можуть переходити у каучуки, а при зниженні температури каучуки переходять у пластмаси. Фізико-хімічні властивості кристалічних полімерів залежать від типу (форми) надмолекулярних структур. Найбільш міцні полімери з фібрлярною структурою, так як щільна упаковка і орієнтація макромолекул один відносно одного забезпечує більше число контактів і високе значення енергії міжмолекулярної взаємодії – енергії когезії.

Найменш міцні полімери з глобулярною структурою, вони крихкі, руйнуються при ударах. Міцність полімеру залежить від розміру надмолекулярних структур: чим вони менше, тим вище еластичність і міцність. Зменшення міцності полімера внаслідок збільшення розмірів сферолітів відбувається при прогрівнні полімеру при температурах, близьких до  $T_{пл}$ .

#### **Запитання для самоконтролю.**

1. Що означають поняття: полімер, елементарна ланка полімеру, ступінь полімерізації, молекулярна маса полімеру?
2. Що таке гомополімер, сополімер, блоксополімер, прищеплений сополімер? Як відрізняються властивості кожного з вказаних типів сополімерів від властивостей гомополімерів?
3. Які функціональні групи входять до складу полімерів? Як відрізняється елементарна ланка полімера від молекули мономера?
4. Які фізичні стани спостерігаються у аморфних полімерів? У чому їх особливості?
5. Що таке термомеханічна крива і як вона дозволяє досліджувати властивості полімерів?
6. Які типи полімерів існують в залежності від їх фізичного стану при кімнатній температурі?

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Глинка Н.Л. Общая химия. – Л.: «Химия», 1987. – 704 с.
2. Хомченко Г.П., Цитович И.К. Неорганическая химия. – М.: «Высшая школа», 1987. – 464 с.
3. Камінський Б.Т., Федішин Б.М. Хімія води і водних розчинів. – Житомир, ЖІТІ, 2000. – 419 с.
4. Загальна та неорганічна хімія: Підруч. для студ. вищ. навч. закладів у 2-х ч.: Ч. 1, Ч. 2 / О.М. Степаненко, Л.Г. Рейтер, В.М. Ледовських, С.В. Іванов. – К.: Пед. преса, 2002. – 520с.
5. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія. – К.: Ірпінь: ВТФ «Перун», 1998. – 480 с.
6. Гречанюк В.Г. Фізична хімія і хімія силіатів: Підручник. – К.: Кондор, 2006. – 434 с.
7. Федішин Б.М., Дорохов В.І. Основи екологічної хімії: Підручник. – Житомир: Видавництво ЖДАЕУ, 2006. – 500 с.
8. Копілевич В.А., Карнаухов О.І, Мельничук Д.О. Загальна та неорганічна хімія. – К.: Фенікс, 2003. – 752 с.
9. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 1998 - 743с.
10. Телегус В.С., Бодак О.І., Заречнюк О.С., Кінжибало В.В. Основи загальної хімії. – Львів: Світ, 2000. – 424с.
11. Неділько С.А., Попель П.П. Загальна і неорганічна хімія: задачі та вправи. – К.: Либідь, 2001. – 400с.
12. Левігін Є., Я, Бризицька А.М., Ключєва Р.Г. Загальна та неорганічна хімія. Підручник. Вінниця: НОВА КНИГА, 2003. – 468 с.
13. Електронна бібліотека літератури із загальної хімії: веб-сайт. URL: <https://techemy.com> (дата звернення: 25.05.2019).
14. Центр електронних навчальних матеріалів: веб-сайт. URL: <http://193.108.240.69/moodle/> (дата звернення: 25.05.2019).
15. Бібліотека Академії наук. Інформація на англійському мові: веб-сайт. URL: <http://ban.yu.ru> (дата звернення: 25.05.2019).
16. Наукова бібліотека: веб-сайт. URL: [http://biopro.ucoz.ua/load/zagalna\\_t\\_a\\_neorganichna\\_khimija/1-1-0-15](http://biopro.ucoz.ua/load/zagalna_t_a_neorganichna_khimija/1-1-0-15) (дата звернення: 25.05.2019).
17. Повнотекстові журнали з хімії англійською та російською мовою: веб-сайт. URL: <http://abc.chemistry.bsu.by/free-journals/> (дата звернення: 25.05.2019).

**Г. В. Скиба**

## **КУРС ЗАГАЛЬНОЇ ХІМІЇ**

Навчальний посібник для студентів нехімічних спеціальностей  
закладів вищої освіти.

Електронне видання

Редактор: Давидова І.В.  
Технічний редактор: Герасимчук О.Л.  
Комп'ютерний дизайн та верстка: Сікач Т.А.

---

Формат 60/90 1/16 Папір офс. Гарнітура Times New Roman.  
Ум. друк. арк. 8,9