

Оксана Козарь

ХІМІЯ

Навчальний посібник



Міністерство освіти і науки України
Мукачівський державний університет
Кафедра інженерії, технологій та професійної освіти



Оксана КОЗАРЬ

ХІМІЯ

Навчальний посібник

*для здобувачів спеціальності 131 «Прикладна механіка»
освітньої програми
«Ресурсо- та енергозберігаючі системи, пристрої та
апарати»
першого (бакалаврського) рівня вищої освіти*

**Мукачево
МДУ 2023**

УДК 546(075.8)

*Розглянуто та рекомендовано до друку
Науково – методичною радою Мукачівського державного університету,
протокол № 4 від 27 листопада 2023 р.*

*Розглянуто та схвалено на засіданні кафедри інженерії, технологій
та професійної освіти,
протокол № 1 від 28 серпня 2023 р.*

Рецензенти:

Барчій Ігор Євгенович, доктор хімічних наук, професор, зав. кафедри неорганічної хімії Навчально-наукового інституту хімії та екології ДВНЗ «Ужгородський національний університет»

Пуць Віталій Степанович, кандидат технічних наук, доцент, зав. кафедри галузевого машинобудування Луцького національного технічного університету

Жигуц Юрій Юрійович, доктор технічних наук, професор, професор кафедри інженерії, технологій та професійної освіти Мукачівського державного університету, винахідник України, академік АН України

Козарь О.П. Хімія: Навчальний посібник для здобувачів спеціальності 131 «Прикладна механіка» освітньої програми «Ресурсо- та енергозберігаючі системи, пристрої та апарати» першого (бакалаврського) рівня вищої освіти. Мукачево: МДУ, 2023, 302 с.

Навчальний посібник призначений для полегшення самостійної підготовки здобувачів освіти спеціальності 131 «Прикладна механіка» при вивченні курсу «Хімія» з урахуванням змісту сучасної системи знань для бакалаврів інженерного профілю в сфері механічної інженерії та особливостей організації навчального процесу. У виданні, відповідно до навчальної програми, стисло і систематизовано викладено зміст дисципліни, методичні рекомендації до вивчення матеріалу, представлено приклади розв'язування типових задач за темами курсу. До кожної лекції курсу подано питання для самоконтролю, завдання для самостійного опрацювання, що дасть змогу здобувачам глибше осмислити навчальний матеріал.

ПЕРЕДМОВА

Професійну компетентність майбутнього інженера необхідно формувати у процесі навчання не тільки спеціальними, а й загальними, в тому числі і природничими дисциплінами. Хімічна компетентність розглядається як особистісна риса випускника, яка характеризується хімічною грамотністю та досвідом самостійної хімічної діяльності, у тому числі, з використанням інформаційних технологій, готовністю використовувати хімічні знання при вирішенні професійних задач. При цілеспрямованому формуванні міждисциплінарні зв'язки виступають як принцип конструювання навчального процесу, що дає змогу здійснити синтез хімічних знань з професійно орієнтованими та реалізувати системний підхід підготовки інженера у вищій школі.

Високий рівень інженерної роботи та здатність генерувати нові ідеї при вирішенні технологічних та конструкторських завдань можуть базуватися лише на глибокому розумінні хімічних і фізико-хімічних закономірностей та процесів. Для майбутніх інженерів важливими є фундаментальні хімічні знання, оскільки кожен елемент конструкцій, пристроїв чи механізмів складається з різних металів, сплавів і полімерних матеріалів. Загальна хімія, а також хімія елементів, зокрема хімія металів, становлять наукову основу техніки. Їхнє глибоке розуміння забезпечує ефективність в галузі виробництва, для участі в раціоналізації й винахідництві, а також для проектування і вдосконалення технічних рішень та технологій виробничих процесів.

Хімія є ключовою дисципліною, що забезпечує інтеграцію знань природничо-наукового циклу з дисциплінами фахового спрямування у підготовці інженерів-механіків.

Навчальний посібник «Хімія» для здобувачів галузі знань ІЗ Механічна інженерія спеціальності 131 Прикладна механіка укладено відповідно до цілей, вимог і змісту навчання у ЗВО III-IV р. а., закладених у Галузевих стандартах освіти, освітньо-професійної програми «Ресурсо- та енергозберігаючі системи, пристрої та апарати» та вимог, які висуваються до фахівців інженерного профілю.

З урахуванням змісту сучасної системи знань для бакалаврів інженерного профілю в сфері механічної інженерії дисципліна «Хімія» є висхідною і забезпечуючою для дисциплін «Технологія конструкційних матеріалів», «Опір матеріалів», «Матеріалознавство» та ін. Головною метою викладання курсу хімії є допомога майбутнім фахівцям інженерної галузі засвоїти основні закони хімії, оволодіти технікою хімічних розрахунків, виробити навички самостійного виконання хімічних експериментів і узагальнення експериментальних даних. Знання курсу потрібне для успішного вивчення загальнонаукових, загально-інженерних і профілюючих дисциплін.

Загальна хімія та хімія елементів, зокрема, хімія металів є науковою основою техніки, тому її знання потрібні кожному фахівцеві для успішної роботи на виробництві, для активної участі в раціоналізації й винахідництві, в проектуванні та удосконаленні техніки і технологій виробничих об'єктів.

Необхідність цього курсу для професійної інженерної діяльності в галузі проектування, виробництва та експлуатації технічних систем, машин і устаткування зумовлена, з однієї сторони, розвиваючою функцією, формування світогляду здобувача освіти, розвитку в нього сучасних форм теоретичного

мислення, здатністю аналізувати явища довкілля, а з другої – випускники вищих навчальних закладів будь-якої спеціальності повинні мати практичні знання з хімії, навички використання хімічних речовин та матеріалів в сучасній техніці, управління хімічними процесами, знання виготовлення полімерних матеріалів і галузей їх використання, екологічні аспекти технологій.

Здобувач освіти в процесі вивчення курсу хімії набуває загальні компетентності, які тезисно можна сформулювати таким чином:

- здатність до абстрактного мислення, аналізу та синтезу;
- знання та розуміння предметної області та розуміння професійної діяльності;
- здатність вчитися і оволодівати сучасними знаннями;
- навички здійснення безпечної діяльності;
- навички власної освіченості та культури ресурсо- та енергоощадження застосовувати для подальшого вдосконалення енергоефективної поведінки в контексті розвитку, вдосконалення та еволюції технічних об'єктів та систем;
- володіння загальними принципами та моделями технічних об'єктів (систем) відповідального споживання та раціонального виробництва для стимулу сталого розвитку держави.

Поряд з загальними компетентностями здобувач освіти в процесі вивчення курсу хімії набуває фахові компетентності, до яких відносять:

- здатність аналізу матеріалів, конструкцій та процесів на основі законів, теорій та методів математики, природничих наук і прикладної механіки;
- здатність використовувати аналітичні та чисельні математичні методи для вирішення задач прикладної механіки, зокрема здійснювати розрахунки на міцність, стійкість, довговічність, жорсткість в процесі статичного та динамічного навантаження з метою оцінки надійності деталей і конструкцій машин;
- здатність описувати та класифікувати широке коло технічних об'єктів та процесів, що ґрунтується на глибокому знанні та розумінні основних механічних теорій та практик, а також на базових знаннях суміжних наук.

У межах курсу розглядаються найважливіші закони хімії, хімічний зв'язок, основні класи неорганічних сполук, розчини електролітів та неелектролітів, закономірності перебігу хімічних реакцій. Значна частина лекційного матеріалу присвячена хімії металів і неметалів та їх сполук. На лабораторних заняттях закріплюються основні знання із загальної і неорганічної хімії, вивчаються особливості перебігу хімічних реакцій в залежності від різних чинників, формуються вміння прогнозувати можливість тих чи інших перетворень речовин і передбачати продукти хімічних реакцій.

Необхідність цього курсу для професійної інженерної діяльності в галузі проектування, виробництва та експлуатації технічних систем, машин і устаткування зумовлена:

- по-перше, розвиваючою функцією, формування світогляду здобувача освіти, розвитку в нього сучасних форм теоретичного мислення, здатністю аналізувати явища навколишнього середовища;
- по-друге, випускники вузу будь-якої спеціальності повинні мати практичні знання з хімії, навички використання хімічних речовин та матеріалів в сучасній техніці, управління хімічними процесами, знання виготовлення

полімерних матеріалів і галузей їх використання, екологічні аспекти технологій.

В процесі оволодіння програмою навчальної дисципліни хімія, передбачається формування таких кінцевих програмних результатів навчання у здобувачів спеціальності 131 «Прикладна механіка» освітньо-професійної програми «Ресурсо- та енергозберігаючі системи, пристрої та апарати»:

➤ вибирати та застосовувати для розв'язання задач прикладної механіки придатні аналітичні та математичні методи;

➤ використовувати знання теоретичних основ механіки рідин і газів, газових законів, енергетики хімічних процесів, теплових ефектів, основ теплотехніки та електротехніки для вирішення професійних завдань, вміти здійснювати термохімічні розрахунки;

➤ виконувати розрахунки на міцність, витривалість, стійкість, довговічність, жорсткість деталей машин у відповідності від конструкційного матеріалу, з якого вони виготовляються;

➤ оцінювати надійність деталей і конструкцій машин в процесі статичного та динамічного навантаження;

➤ враховувати при прийнятті рішень основні фактори техногенного впливу на навколишнє середовище і основні методи захисту довкілля, охорони праці та безпеки життєдіяльності;

➤ вільно спілкуватися з професійних питань усно і письмово державною та іноземною мовою, включаючи знання спеціальної термінології та навички міжособистісного спілкування.

➤ знати різновиди альтернативних джерел енергії та принципи роботи систем та апаратів, заснованих на них, репрезентувати техніко-економічні характеристики інноваційного об'єкту та оцінити його ресурсощадження та енергоефективність;

➤ розвивати та вдосконалювати різноманітні шляхи, як ресурсозбереження, так і енергозбереження, для забезпечення сталого розвитку України в умовах ринку енергоносіїв та глобалізації світової економіки.

ЛЕКЦІЯ 1

ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ЗАКОНИ ХІМІЇ

Програмні питання:

- 1.1 Атомно-молекулярне вчення
 - 1.2 Основні поняття хімії
 - 1.3 Основні закони хімії
 - 1.3.1 Закон збереження маси
 - 1.3.2 Закон сталості складу
 - 1.3.3 Закон кратних відношень
 - 1.3.4 Закон еквівалентів
 - 1.3.5 Закон об'єм відношень
 - 1.3.6 Закон Авогадро
 - 1.3.7 Закон Клапейрона-Менделєєва
- Контрольні питання

1.1 Атомно-молекулярне вчення

Наукову основу хімія отримала після утвердження атомно-молекулярного вчення. Згідно атомно-молекулярної теорії:

• *А* Речовини складаються з молекул або атомів, які рухаються хаотично.

Молекула - це найменша частинка речовини, яка має сталий склад і зберігає її хімічні властивості.

А Молекули складаються з атомів, що характеризуються розмірами і масами.

Атом - це найменша хімічно неподільна частинка, що складається з позитивно зарядженого ядра і негативно заряджених електронів, які у вигляді електронної хмари "розмазані" по всьому об'єму атома.

А Склад молекул при фізичних явищах залишається незмінним, а при хімічних - зазнає якісних і кількісних змін.

1.2 Основні поняття хімії

Молекула здатна до самостійного існування і складається з однакових або різних атомів, сполучених між собою в одне ціле хімічним зв'язком.

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

Хімічний елемент - це сукупність атомів, що мають однакові хімічні властивості.

Маси атомів та молекул дуже малі, тому для порівняння їх мас зручно користуватися атомними і молекулярними масами, які виражаються в атомних одиницях маси (а.о.м.).

Атомна одиниця маси (а.о.м.) - це $1/12$ частка від маси атома ізотопу Карбону ^{12}C .

Маса атома, виражена в а.о.м., називається **відносною атомною масою**. Вона є безрозмірною величиною. Атомні маси хімічних елементів зазначені в періодичній системі елементів.

Молекулярна маса (M_r) - маса молекули, виражена в атомних одиницях маси. Вона також є безрозмірною величиною. Молекулярні маси сполук дорівнюють сумі мас атомів, що утворюють молекулу.

Наприклад, атомна маса Гідрогену $A_r(H) = 1$, $A_r(Be) = 9$, $O = 16$, $Mg = 24$, відповідно, маса молекули водню, що складається з двох атомів Гідрогену $M_r(H_2) = 2 \cdot 1$

- 2, аналогічно $M_r(N_2) = 2 \cdot 14 = 28$, $M_r(CO_2) = 12 + 2 \cdot 16 = 44$, $M_r(H_2SO_4) = 2 \cdot 1 + 32 + 4 \cdot 16 = 98$.

Наприклад, якщо вказано, що $A_r(Mg) = 24$, то це слід розуміти таким чином: атом Магнію „важчий“ від атома Гідрогену в $24/1 = 24$ рази, від молекули водню в $24/2 = 12$ разів, від атома Карбону в $24/12 = 2$ рази, від атома Оксигену в $24/16 = 1,5$ рази, від атома Сульфуру в $24/32 = 0,75$ разів, тобто „легший“ у $32/24 = 1,33$ рази.

У хімії користуються фізичною величиною, яка називається *кількістю речовини* (ν). Кількість речовини виражається в молях.

Моль – кількість речовини, що містить $6,02 \cdot 10^{23}$ (число Авогадро) структурних одиниць (атомів, молекул, йонів, електронів і т.д.)

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

Наприклад, мольна маса атомарного Гідрогену дорівнює 1 г/моль, а молекулярного водню 2 г/моль, сульфатної кислоти 98 г/моль.

Розглянемо кілька прикладів на використання понять моль, мольна маса, число Авогадро ($N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹). При розв'язку задач зручно користуватися наступними формулами:

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

де m – маса речовини, г;
 M – мольна маса, г/моль;

$$\nu = \frac{N}{N_A}$$

де N – число структурних одиниць;
 N_A – стала Авогадро, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Приклад 1. Визначіть масу трьох молей магній гідроксиду.

Дано: $\nu(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 3$ моль	Розв'язок: Використовуючи формулу для визначення
Визначити: $m(\text{Mg}(\text{OH})_2) = ?$	кількості речовини
$\nu = \frac{m}{M};$ визначимо масу магній гідроксиду: $m = \nu \cdot M$ $m = 3 \text{ моль} \cdot 58 \text{ г/моль} = 174 \text{ г.}$	
Відповідь: $m(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 174 \text{ г.}$	

Приклад 2. Скільки молей міститься в 14 кг КОН?

Дано:	Розв'язок:
--------------	-------------------

$m(\text{KOH}) = 14 \text{ кг}$	Використовуючи формулу для визначення кількості речовини
Визначити: $\nu(\text{KOH}) - ?$	$\nu = \frac{m}{M};$
визначасмо кількість молей калій гідроксиду:	
$\nu = \frac{14000 \text{ г}}{56 \text{ г/моль}} = 250 \text{ моль.}$	
Відповідь: $\nu(\text{KOH}) = 250 \text{ моль.}$	

Приклад 3. Розрахуйте масу одного атома магнію в грамах.

Дано: $N(\text{Mg}) = 1$	Розв'язок: Молярна маса магнію:
Визначити: $m_0(\text{Mg}) - ?$	$M(\text{Mg}) = 24 \text{ г/моль.}$ Використовуючи формули
$\nu = \frac{m}{M}; \nu = \frac{N}{N_A};$	
запишемо: $m = \nu \cdot M = \frac{N \cdot M}{N_A}.$	
Оскільки $N = 1$, то маса 1 атома визначається за формулою $m_0 = \frac{M}{N_A}$	
Звідси $m_0(\text{Mg}) = \frac{24 \text{ г/моль}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} \approx 4 \cdot 10^{-23} \text{ г.}$	
Відповідь: $m_0(\text{Mg}) \approx 4 \cdot 10^{-23} \text{ г.}$	

Приклад 4. Визначіть масу $1,5 \cdot 10^{20}$ молекул H_2SO_4 .

Дано: $N(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,5 \cdot 10^{20}$	Розв'язок: Використовуючи формули
Визначити: $m(\text{H}_2\text{SO}_4) - ?$	$\nu = \frac{m}{M}; \nu = \frac{N}{N_A};$
запишемо: $m = \nu \cdot M = \frac{N \cdot M}{N_A}.$	
Звідси $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1,5 \cdot 10^{20} \cdot 98 \text{ г/моль}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 2,44 \cdot 10^{-2} \text{ г.}$	
Відповідь: $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,44 \cdot 10^{-2} \text{ г.}$	

Приклад 5. Скільки молекул міститься в 2,9 г карбон (IV) оксиду.

Дано: $m(\text{CO}_2) = 2,9 \text{ г}$	Розв'язок: Використовуючи формули
Визначити: $N(\text{CO}_2) - ?$	

	$v = \frac{m}{M}; \quad v = \frac{N}{N_A};$
запишемо:	$N = \frac{m}{M} N_A,$
Звідси	$N(\text{CO}_2) = \frac{2,9 \text{ г}}{44 \text{ г/моль}} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 3,97 \cdot 10^{22} \text{ молекул.}$
Відповідь:	$N(\text{CO}_2) = 3,97 \cdot 10^{22} \text{ молекул.}$

1.3 Основні закони хімії:

1.3.1 Закон збереження маси

У 1756 р. М. В. Ломоносов експериментально довів положення про збереження маси речовин, висловлене у вигляді філософської коінвенції у 1748 р. здійснюючи дослідні з прожарювання металів у запаяній реторті.

Незалежно від Ломоносова, закон збереження маси було відкрито і введено в хімію французьким ученим Антуаном Лавуазьє у 1789 р., котрий зробив ще один важливий висновок: *під час хімічних реакцій зберігається не тільки загальна маса речовин, а й маса кожного елемента, що входить до складу реагуючих речовин.*

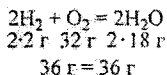
Сучасне формулювання закону збереження маси речовин:

Маса речовин, які вступають у хімічну взаємодію, дорівнює масі речовин, які утворюються в результаті реакції

Це можна пояснити тим, що у процесі хімічної реакції відбувається тільки перегрупування атомів, але кількість атомів і маса кожного з них залишаються сталими. Якщо ж кількість атомів кожного елемента, а, отже, їх сумарна маса не змінюється, то й маса реагентів повинна дорівнювати масі продуктів.

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

Так, як маса водню і кисню, які вступають у взаємодію, дорівнює масі води, яка утворилась внаслідок реакції.



Відкриття закону збереження маси дало змогу закріпити кількісні методи досліджень, вивчити кількісний склад багатьох речовин.

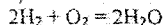
1.3.2 Закон сталості складу

Наступним кроком у розвитку хімії було встановлення положення про сталість складу речовин, виведеного французьким ученим Ж. Прустом (1801 р.):

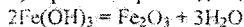
Кожна хімічно чиста речовина молекулярної будови має сталий склад, незалежно від умов і способів її добування.

Наприклад, воду можна добути будь-яким з наведених способів:

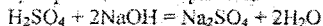
а) спалованням водню:



б) термічним розкладом деяких основ:



в) за реакцією нейтралізації:



г) термічним розкладом деяких кислот:



Співвідношення атомів Гідрогену та Оксигену в молекулі води завжди 2 : 1, а масове співвідношення 2:16 або 1:8 (зважаючи на те, що $A_r(\text{H}) = 1$, а $A_r(\text{O}) = 16$). Масові частки Гідрогену й Оксигену в хімічно чистому зразку води відповідно дорівнюють 11,12 і 88,88 %.

Отже, якщо речовина є індивідуальною хімічною сполукою (без домішок), то її склад сталий і не залежить від способу добування. Відхилення від зазначеного складу свідчить про наявність домішок.

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

Проте зворотне твердження – кожному певному складу відповідає тільки одна хімічна сполука – неправильне.

Наприклад, диметиловий етер $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$ і етанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ мають однаковий хімічний склад $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, але є різними хімічними сполуками, що відрізняються одна від одної структурою молекул, тобто порядком сполучення в них атомів. Речовини з однаковим хімічним складом і різною будовою називаються *ізомерами*.

Склад речовини можна виразити хімічною формулою.

Хімічна формула – це умовний запис складу речовини за допомогою хімічних знаків і індексів.

Виходячи із формул речовин, можна дати їх кількісну характеристику, зокрема, визначити масову частку кожного хімічного елемента у сполучі.

Масова частка (ω) показує, яку частину становить маса даного елемента від всієї маси речовини:

$$\omega = \frac{n \cdot A_r}{M_r} \cdot 100\%$$

n – кількість атомів елемента у сполучі;

A_r – атомна маса елемента;

M_r – молекулярна маса.

Приклад 6. Розрахувати масові частки кожного із елементів у натрій сульфаті.

<i>Дано:</i> Na_2SO_4	<i>Результат:</i> Масова частка елементів розраховується за формулою:
<i>Визначити:</i> $\omega(\text{Na})$ – ? $\omega(\text{S})$ – ? $\omega(\text{O})$ – ?	$\omega = \frac{n \cdot A_r}{M_r} \cdot 100\%$

Молекулярна маса натрій сульфату становить:

$$M_r(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142.$$

Тоді

$$\omega(\text{Na}) = \frac{2 \cdot 23}{142} \cdot 100\% = 32,4\%$$

$$\omega(\text{S}) = \frac{1 \cdot 32}{142} \cdot 100\% = 22,5\%$$

$$\omega(\text{O}) = \frac{4 \cdot 16}{142} \cdot 100\% = 45,1\%$$

Відповідь: $\omega(\text{Na}) = 32,4\%$; $\omega(\text{S}) = 22,5\%$; $\omega(\text{O}) = 45,1\%$.

Приклад 7. Обчисліть масу хрому в 515 г суміші, яка містить 80% $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Дано: $m_{\text{суміші}} = 515 \text{ г}$ $\omega(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 80\%$	Розв'язок: Масова частка речовини в суміші розраховується за формулою: $\omega = \frac{m_{\text{реч.}}}{m_{\text{сум.}}} \cdot 100\%$ Обчислимо масу $\text{Cr}(\text{OH})_3$ в 515 г суміші:
Визначити: $m(\text{Cr}) = ?$	
$m(\text{Cr}(\text{OH})_3) = m_{\text{суміші}} \cdot \omega / 100\% = 515 \text{ г} \cdot 80\% / 100\% = 412 \text{ г}.$ Мольна маса хром (III) гідроксиду становить: $M_r(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 103 \text{ г/моль}$ Тоді в 103 г $\text{Cr}(\text{OH})_3$ міститься 52 г хрому в 412 г $\text{Cr}(\text{OH})_3$ міститься x г хрому $x = \frac{412 \cdot 52}{103} = 208 \text{ г хрому}.$	
<i>Відповідь:</i> маса хрому в даній суміші дорівнює 208 г.	

1.3.3 Закон кратних відношень

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

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

Даний закон можна проілюструвати на прикладі утворення оксидів Нітрогену:

Оксид Нітрогену	Склад, %		Склад, мас. г	
	Нітроген	Оксиген	Нітроген	Оксиген
N_2O	63,7	36,3	1	0,57

NO	46,7	53,3	1	1,14
N ₂ O ₃	36,9	63,1	1	1,71
NO ₂	30,5	69,5	1	2,28
N ₂ O ₅	25,9	74,1	1	2,86

На одиницю маси Гідрогену припадають такі маси Оксигену, які співвідносяться між собою як 0,57:1,14:1,71:2,28:2,86 = 1:2:3:4:5, тобто як невеликі цілі числа.

1.3.4 Закон еквівалентів

Закон сталості складу сприяв тому, що в хімію згодом були введені поняття еквівалент і молярна маса еквівалента. Згідно закону сталості складу елементи сполучаються один з одним у строго визначених вагових співвідношеннях. Найменші співвідношення називаються хімічними еквівалентами (сполучними масами), що означає – рівноцінна кількість.

Хімічний еквівалент – це така вагова кількість речовини, яка сполучається з молям атомів водню, або яка замінює ту саму кількість будь-якої іншої речовини у хімічних реакціях

Масу одного еквівалента речовини називають *еквівалентною масою (E)* і виражають в г/моль-екв.

Наприклад, в HBr з одним молям атомів Гідрогену сполучається 1 моль атомів Броду, тому еквівалент Броду в цій сполуці дорівнює одному молю атомів Броду, а його еквівалентна маса дорівнює 80 г/моль-екв.

У H₂O з одним молям атомів Гідрогену сполучається 1/2 моля атомів Оксигену, тому еквівалент Оксигену у цій сполуці дорівнює 1/2 моля атомів Оксигену, а його еквівалентна маса дорівнює 16/2 = 8 г/моль-екв.

Отже, зрозуміло, що в хімічних реакціях різні індивідуальні речовини беруть участь у строго еквівалентних кількостях. Це твердження є основою *закону еквівалентів*:

Хімічні елементи сполучаються один з одним, а речовини взаємодіють між собою у вагових кількостях, що пропорційні їх еквівалентним масам

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_1}{E_2}$$

Приклад 8. При спалюванні 1 г кальцію утворилося 1,4 г кальцій оксиду. Визначити еквівалентну масу кальцію.

<p><i>Дано:</i> $m(\text{Ca}) = 1 \text{ г}$ $m(\text{CaO}) = 1,4 \text{ г}$</p>	<p><i>Розв'язок:</i> Згідно із законом еквівалентів: $\frac{m(\text{Ca})}{m(\text{O})} = \frac{E(\text{Ca})}{E(\text{O})}$</p>
<p><i>Визначити:</i> $E(\text{Ca}) = ?$</p>	<p>Тоді $E(\text{Ca}) = \frac{E(\text{O}) \cdot m(\text{Ca})}{m(\text{O})}$ Маса Оксигену становить</p>

$$m(O) = m(\text{CaO}) - m(\text{Ca}) = 1,4 \text{ г} - 1 \text{ г} = 0,4 \text{ г}.$$

Звідси

$$E(\text{Ca}) = \frac{8 \text{ г/моль-екв} \cdot 1 \text{ г}}{0,4 \text{ г}} = 20 \text{ г/моль-екв}.$$

Відповідь: $E(\text{Ca}) = 20 \text{ г/моль-екв}.$

Еквівалентні маси елементів визначають за формулою:

$$E_{\text{елементу}} = \frac{M}{B}$$

M – мольна маса елемента;

B – валентність елемента.

Наприклад, $E(\text{Al}) = 27/3 = 9 \text{ г/моль-екв}.$

Еквівалентні масі складних речовин визначаються за формулами:

$$E_{\text{кислоти}} = \frac{M_{\text{кислоти}}}{\text{основність кислоти}}$$

Основність кислоти визначається кількістю катіонів водню в молекулі кислоти, здатних заміщатися на катіони металу.

$$E_{\text{основи}} = \frac{M_{\text{основи}}}{\text{кислотність основи}}$$

Кислотність основи визначається кількістю гідроксильних груп в молекулі основи, що заміщуються на кислотні залишки.

$$E_{\text{сали}} = \frac{M_{\text{сали}}}{n \cdot B}$$

де n – число атомів металу;

B – валентність металу.

Для визначення кількості еквівалентів ($n_{\text{екв}}$) речовини, що має певну масу m , користуються формулою:

$$n_{\text{екв}} = \frac{m}{E}$$

Приклад 9. Для розчинення тривалентного металу використали 2,45 г сульфатної кислоти. Визначіть, який це метал.

Дано: $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,45 \text{ г}$ $B(\text{Me}) = 3$	Розв'язок: Згідно із законом еквівалентів:
Визначити: Me – ?	$\frac{m(\text{Me})}{m(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{E(\text{Me})}{E(\text{H}_2\text{SO}_4)}$ Еквівалентна маса сульфатної

<p>кислоти становить</p> $E(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль} : 2 = 49 \text{ г/моль-екв.}$ <p>З попередньої формули:</p> $E(\text{Me}) = \frac{E(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot m(\text{Me})}{m(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{49 \cdot 1}{5,44} = 9 \text{ г/моль-екв.}$ <p>Згідно з формулою $E_{\text{основани}} = \frac{M}{B}$;</p> $M = E \cdot B = 9 \cdot 3 = 27 \text{ г/моль.}$ За періодичною системою цей метал – Al.
Відповідь: Al.

Приклад 10. Визначіть молярні маси еквівалентів сульфатної кислоти, алюміній гідроксиду і алюміній сульфату.

<p>Дано:</p> H_2SO_4 $\text{Al}(\text{OH})_3$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	<p>Розв'язок:</p> <p>Використовуючи формулу</p> $E_{\text{кислоти}} = \frac{M_{\text{кислоти}}}{\text{основність кислоти}};$ <p>обчислюємо: $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль.}$ Еквівалентна маса сульфатної кислоти становить</p>
<p>Визначити:</p> $E(\text{H}_2\text{SO}_4) - ?$ $E(\text{Al}(\text{OH})_3) - ?$ $E(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) - ?$	<p>$E(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98/2 = 49 \text{ г/моль-екв.}$</p> <p>Використовуючи формулу $E_{\text{осн}} = \frac{M_{\text{основи}}}{\text{кислотність основи}}$</p> <p>обчислюємо:</p> $M(\text{Al}(\text{OH})_3) = 78 \text{ г/моль.}$ $E(\text{Al}(\text{OH})_3) = 78/3 = 26 \text{ г/моль-екв.}$ <p>Для обчислення еквівалентної маси алюміній сульфату використовуємо формулу $E_{\text{осн}} = \frac{M_{\text{осн}}}{n \cdot B}$;</p> <p>Обчислюємо:</p> $M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 342 \text{ г/моль.}$ $E(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 342/2 \cdot 3 = 57 \text{ г/моль-екв.}$
<p>Відповідь:</p> $E(\text{H}_2\text{SO}_4) = 49 \text{ г/моль-екв.}$ $E(\text{Al}(\text{OH})_3) = 26 \text{ г/моль-екв.}$ $E(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 57 \text{ г/моль-екв.}$	

Приклад 11. Визначіть масу 3,3 еквівалентів H_3PO_4 .

Дано:	Розв'язок:
-------	------------

$n_{\text{екв}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 3,3$	За формулою $n_{\text{екв}} = \frac{m}{E}$ визначимо m :
Визначити:	
$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = ?$	$m = n_{\text{екв}} \cdot E$
Еквівалентна маса ортофосфатної кислоти визначається за формулою: $E(\text{H}_3\text{PO}_4) = M/3 = 98/3 = 32,7$ г/моль-екв. Тоді $m = 3,3 \cdot 32,7 = 107,8$ г.	
Відповідь: $m(\text{H}_3\text{PO}_4) = 107,8$ г.	

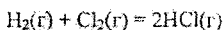
1.3.5 Закон об'ємних відношень

Відомо, що маса речовин під час хімічних реакцій зберігається незмінною. На відміну від маси, об'єм реагентів може суттєво змінюватись. Це відбувається тоді, коли в реакції беруть участь газоподібні речовини або утворюються газоподібні продукти реакції.

Вимірюючи об'єми газів, що вступають у реакцію та утворюються внаслідок неї, французький учений Ж. Гей-Люссак у 1808 р. сформулював **закон об'ємних відношень**, відомий як „хімічний“ закон Гей-Люссака:

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

При цьому вважається, що всі об'єми газів приведені до однакових температур і тиску. Наприклад, під час синтезу хлороводню з водню і хлору



співвідношення об'ємів газів наступне:

$$V(\text{H}_2) : V(\text{Cl}_2) : V(\text{HCl}) = 1:1:2,$$

тобто 1 л водню сполучається з 1 л хлору, утворюючи 2 л хлороводню.

Наслідок. Стехіометричні коефіцієнти в рівняннях хімічних реакцій для молекул газоподібних речовин показують, у яких об'ємних співвідношеннях реагують або утворюються газоподібні речовини.

1.3.6 Закон Авогадро

Виявлену Ж. Гей-Люссаком закономірність пояснює закон, відкритий у 1811 р. італійським ученим Амалео Авогадро.

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

Заслуга Авогадро полягає в тому, що, поряд з поняттям „атом“ ним було відновлено поняття „молекула“. За Авогадро молекули більшості газів є двоатомними (H_2 , N_2 , O_2) але He , Ne – молекули благородних газів є одноатомними.

Із закону Авогадро випливають два важливі наслідки.

Перший наслідок: Один моль будь-якого газу за нормальних умов займає

однаковий об'єм.

За нормальних умов (н.у.):

• тиск 1 атм = 760 мм рт.ст. = 101325 Па,

• температура 0°C = 273 К.

об'єм 1 моль будь-якого газу дорівнює 22,4 дм³.

Стала $V_m = 22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}$ називається молярним об'ємом газу за нормальних умов.

Мольний (молярний) об'єм (V_m) – це об'єм, який займає 1 моль будь-якого газу за нормальних умов і рівний 22,4 дм³.

За будь-яких умов молярний об'єм газу – це величина, що дорівнює відношенню об'єму газу за даних умов до кількості речовини цього газу:

$$V_m = \frac{V}{\nu}$$

де V_m – молярний об'єм газу за даних (будь-яких) умов, м³/моль (л/моль);

V – об'єм газу за даних (будь-яких) умов, м³ (л);

ν – кількість речовини газу, моль.

За *стандартних* умов (тиск 1 атм. (101325 Па) і температури 298,15 К або 25 °С) молярний об'єм газу дорівнює не 22,4, а 24,4 л/моль.

Молярний об'єм газу V_m можна обчислити також, знаючи молярну масу газу M та його густину.

Молярний об'єм газу – це величина, що дорівнює відношенню молярної маси газу до його густини:

$$V_m = \frac{M}{\rho}$$

де V_m – молярний об'єм газу, м³/моль (л/моль);

M – молярна маса газу, кг/моль (г/моль);

ρ – густина газу, кг/м³ (г/л).

Приклад 12. Скільки моль міститься в 0,56 м³ хлору за н.у.?

Дано: $V(\text{Cl}_2) = 0,56 \text{ м}^3$ н.у.	Розв'язок: Кількість речовини визначаємо за формулою $\nu = \frac{V}{V_m}$.
Визначити: $\nu(\text{Cl}_2) - ?$	Так як мольний об'єм газу звичайно
виражають в дм ³ /моль, то об'єм переводять в дм ³ .	
$0,56 \text{ м}^3 = 560 \text{ дм}^3$	
Тоді $\nu = \frac{560}{22,4} = 25 \text{ моль}$.	
Відповідь: $\nu(\text{Cl}_2) = 25 \text{ моль}$.	

Приклад 13. Скільки молекул міститься в 56 м^3 кисню за н.у.?

Дано: $V(\text{O}_2) = 56 \text{ м}^3$ н.у.	Розв'язок: Для визначення кількості молекул скористасмося формулами: $v = \frac{N}{N_A}; v = \frac{V}{V_m}$
Визначити: $N(\text{O}_2) - ?$	
Звідси: $N = v \cdot N_A = \frac{V}{V_m} N_A$	
Так як мольний об'єм газу звичайно виражають в $\text{дм}^3/\text{моль}$, то об'єм переводять в дм^3 . $56 \text{ м}^3 = 56\,000 \text{ дм}^3$	
Тоді $N = \frac{56\,000}{22,4} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 1,5 \cdot 10^{28}$ молекул	
Відповідь: $N(\text{O}_2) = 1,5 \cdot 10^{28}$ молекул.	

Приклад 14. Який об'єм займають за н.у. $4,8 \cdot 10^{26}$ молекул азоту?

Дано: $N(\text{N}_2) = 4,8 \cdot 10^{26}$ н.у.	Розв'язок: Для визначення об'єму скористасмося формулами: $v = \frac{V}{V_m}; v = \frac{N}{N_A}$
Визначити: $V(\text{N}_2) - ?$	
Звідси $V = v \cdot V_m = \frac{N}{N_A} V_m$	
Тоді $V = \frac{4,8 \cdot 10^{26}}{6,02 \cdot 10^{23}} \cdot 22,4 = 17920 \text{ дм}^3 = 17,92 \text{ м}^3$	
Відповідь: $V(\text{N}_2) = 17,92 \text{ м}^3$.	

Приклад 15. Який об'єм займає 7 г етену C_2H_4 за н.у.?

Дано: $m(\text{C}_2\text{H}_4) = 7 \text{ г}$ н.у.	Розв'язок: Для визначення об'єму скористасмося формулами: $v = \frac{V}{V_m}; v = \frac{m}{M}$
Визначити: $V(\text{C}_2\text{H}_4) - ?$	
Звідси $V = v \cdot V_m = \frac{m}{M} V_m$	
Тоді $V = \frac{7}{28} \cdot 22,4 = 5,6 \text{ дм}^3$.	
Відповідь: $V(\text{C}_2\text{H}_4) = 5,6 \text{ дм}^3$.	

Приклад 16. Визначити масу 280 мл азоту за н.у.

Дано: $V(N_2) = 280$ мл н.у.	Розв'язок: Для визначення маси скористаємося формулами: $\nu = \frac{m}{M}; \nu = \frac{V}{V_m}$
Визначити: $m(N_2) = ?$	Звідси $m = \nu M = \frac{V}{V_m} \cdot M$
Так як мольний об'єм газу звичайно виражають в дм ³ /моль, то об'єм переводять в дм ³ . $280 \text{ мл} = 0,28 \text{ л} = 0,28 \text{ дм}^3$	
Тоді $m = \frac{0,28}{22,4} \cdot 28 = 0,35 \text{ г.}$	
Відповідь: $m(N_2) = 0,35 \text{ г.}$	

Другий наслідок: маса одного і того самого об'єму газу тим більша, чим більша маса його молекул. Якщо в однакових об'ємах газів за однакових умов міститься однакова кількість молекул, то відношення мас однакових об'ємів газів за однакових умов дорівнює відношенню їхніх молярних мас

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

де m_1 – маса певного об'єму першого газу;

m_2 – маса такого самого об'єму другого газу;

M_1 і M_2 – молярні маси відповідно першого і другого газів.

Відношення маси певного об'єму одного газу до маси такого самого об'єму іншого газу (взятого за тих самих умов) називається **відносною густиною першого газу за другим** $D_{1/2}$.

Якщо об'єми газів, що порівнюють між собою, однакові, то відносна густина визначається за формулою:

$$D_{1/2} = \frac{m_1}{m_2}$$

де m_1 і m_2 – маси однакових об'ємів газів 1 і 2 за однакових температур і тиску.

Відповідно можна записати, що:

$$D_{1/2} = \frac{M_1}{M_2}$$

де M_1 і M_2 – мольні маси газів 1 і 2.

$$D_{1/2} = \frac{\rho_1}{\rho_2}$$

де ρ_1 і ρ_2 – густини газу 1 та газу 2.

Отже, можна твердити, що густини різних газів, узятих за однакових умов, пропорційні їх молярним масам:

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{M_1}{M_2}$$

Приклад 17. 800 мл деякого газу мають масу 1200 г, а один літр повітря за таких умов має масу 1,36 г. Визначити молярну масу газу.

Дано: $V_1 = 800 \text{ мл} = 0,8 \text{ л}$ $m_1 = 1200 \text{ мг} = 1,2 \text{ г}$ $V_{\text{пов}} = 1 \text{ л}$ $m_{\text{пов}} = 1,36 \text{ г}$	Розв'язок: При розв'язуванні задачі скористаємося формулами: $D_{1/2} = \frac{M_1}{M_2}$ і $D_{1/2} = \frac{\rho_1}{\rho_2}$ де $\rho_2 = \rho_{\text{пов}}$; $M_2 = M_{\text{пов}} = 29 \text{ г/моль}$
Визначити: $M_1 - ?$	Отже, $M_1 = D_{1/2} \cdot M_{\text{пов}}$
$M_1 = \frac{\rho_1}{\rho_{\text{пов}}} \cdot M_{\text{пов}}$ $\rho_1 = \frac{m_1}{V_1}; \rho_{\text{пов}} = \frac{m_{\text{пов}}}{V_{\text{пов}}}$	
Тоді $M_1 = \frac{m_1 \cdot V_{\text{пов}}}{m_{\text{пов}} \cdot V_1} \cdot M_{\text{пов}}$; $M_1 = \frac{1,2 \cdot 1}{1,36 \cdot 0,8} \cdot 29 = 39 \text{ г/моль}$	
Віповідь: $M_1 = 39 \text{ г/моль}$.	

Густини різних газів часто визначають відносно водню, як найлегшого з газів, за формулою:

$$D_{H_2} = \frac{M_1}{2}$$

Можна також обчислювати густину досліджуваного газу за киснем ($M_k = 32$) або за повітрям (середня молекулярна маса повітря дорівнює 29):

$$D_{O_2} = \frac{M_1}{32}$$

$$D_{\text{пов}} = \frac{M_1}{29}$$

Приклад 18. Густина пари сірки за повітрям дорівнює 8,83. Із скількох атомів складається молекула сірки?

Дано: $D_{\text{пов}} = 8,83$	Розв'язок: При розв'язуванні задачі скористаємося формулою:
Визначити: $S_n - ?$	$D_{\text{пов}} = \frac{M(S)}{29}$

<p>Тоді $M(S) = D_{\text{мо}} \cdot \nu = 8,83 \cdot 29 = 256$ г/моль</p> <p>Якщо молекула сірки має масу 256, а атом сірки – 32, то</p> $x = \frac{M(S)}{A_r(S)} = \frac{256}{32} = 8$ <p>Отже, молекула сірки складається з 8 атомів.</p> <p>Відповідь: 8.</p>
--

1.3.7 Закон Клапейрона-Менделєєва

Якщо умови відмінні від нормальних, то для розрахунку параметрів газів використовують рівняння Клапейрона-Менделєєва:

$$p \cdot V = \frac{m}{M} RT$$

де M – мольна маса газу, г/моль,
 m – маса газу, г,
 T – температура, К, $T = t + 273$,
 V – об'єм газу, м³,
 p – тиск газу, Па, (1 атм. = 101325 Па,
1 мм рт.ст. = 133,322 Па).
 $R = 8,31$ Дж/К·моль – універсальна газова стала.

Приклад 19. Визначіть молярну масу газу, якщо 0,2 кг його за температури 67 °С

і тиску 4 атм. займають об'єм 30,32 л.

<p>Дано:</p> $V = 30,32 \text{ л} = 30,32 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ $m = 0,2 \text{ кг} = 0,2 \cdot 10^3 \text{ г}$ $T = 67 \text{ }^\circ\text{C} + 273 = 340 \text{ К}$ $p = 4 \text{ атм} \cdot 101325 = 405300 \text{ Па}$	<p>Розв'язок:</p> <p>При розв'язуванні задачі скористаємося формулою:</p> $p \cdot V = \frac{m}{M} RT$ <p>Звідси $M = \frac{mRT}{pV}$</p>
<p>Тоді $M = \frac{0,2 \cdot 10^3 \cdot 8,31 \cdot 340}{405300 \cdot 30,32 \cdot 10^{-3}} = 46$ г/моль</p>	
<p>Відповідь: $M = 46$ г/моль.</p>	

Контрольні питання

- 1 Які властивості речовини характеризує атом та молекула?
- 2 Сформулюйте закон збереження маси речовини. Поясніть його суть на прикладі реакції нейтралізації.
- 3 Що таке хімічний еквівалент? Як його визначають для елементів і сполук?
- 4 Сформулюйте закон об'ємних відношень. Поясніть його суть на прикладі синтезу аміаку.
- 5 Сформулюйте закон кратних відношень. Поясніть його суть на прикладі оксидів Карбону.

6 Сформулюйте закон сталості складу речовини. Поясніть його суть на прикладі

SO_2

7 Що таке "дальтоніди" і "бертоліди"?

8 Що таке відносна густина одного газу за іншим?

9 Сформулюйте закон Клапейрона-Менделєєва.

10 Як визначається масова частка елементів у сполуках? Поясніть на прикладі

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

ЛЕКЦІЯ 2

ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН Д.І. МЕНДЕЛЄЄВА І ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ЕЛЕМЕНТІВ. БУДОВА АТОМА

Програмні питання:

- 2.1 Історія відкриття періодичного закону
 - 2.2 Періодична система хімічних елементів
 - 2.3 Сучасні уявлення про будову атомів хімічних елементів. Ізотопи, ізобари, ізотони
 - 2.4 Стан електронів у атомах. Квантові числа
 - 2.5 Будова атомів і періодична система елементів. Сучасне формулювання періодичного закону
 - 2.6 Залежність властивостей елементів від будови їх атомів
 - 2.7 Енергія йонізації, енергія спорідненості до електрона. Електронегативність хімічних елементів
- Контрольні питання

Відкриття періодичного закону відноситься до середини XIX ст. і сприяло подальшому успішному розвитку не тільки хімії, а й інших природничих наук. Наукове обґрунтування періодичного закону почалось в першій половині XX ст., з розвитком квантової теорії.

2.1 Історія відкриття періодичного закону

По мірі накопичення відомостей про властивості хімічних елементів виникла потреба в їх класифікації. На час відкриття Менделєєвим періодичного закону було відомо вже понад 60 елементів. Багато хіміків намагалися систематизувати елементи. Цим займалися Шанкуртуа у Франції, Мейер і Деберейнер у Німеччині, Ньюлендс в Англії й ін. Деберейнер склав тріади з подібних за хімічними властивостями елементів, вказуючи, що в тріадах атомна вага середнього елемента приблизно дорівнює середньому арифметичному атомних ваг двох крайніх елементів. Ньюлендс помітив, що при розміщенні елементів у порядку зростання їх атомних ваг хімічні властивості восьмого елемента подібні до властивостей першого. Цій закономірності він дав назву закон октав. Шанкуртуа розмістив елементи в порядку зростання атомних ваг по гвинтовій лінії, описаної навколо циліндра. Подібні елементи при цьому розташовувалися один під одним. Мейер, розмістивши елементи в порядку збільшення їхніх атомних ваг, одержав шість груп подібних елементів. Однак ніхто з названих дослідників не зміг за цими окремими аналогіями побачити один з основних законів хімії. Це завдання було блискуче вирішене в 1869 р. геніальним російським вченим Дмитром Івановичем Менделєєвим (1834-1907). Відкритий ним періодичний закон і створена на його основі періодична система елементів стали фундаментом сучасної хімії.

Вивчаючи властивості хімічних елементів, Д. І. Менделєєв, як Ньюлендс та Мейер, в основу систематики елементів поклав атомну масу.

Менделєєв розмістив всі відомі в той час елементи в порядку зростання їхніх атомних мас і виявив, що в отриманому ряді спостерігається періодичність властивостей елементів. Наприклад, у ряді від Li до F по мірі збільшення атомної маси спостерігалася закономірна зміна хімічних властивостей елементів і їхніх сполук. Літій є типовим металом, у наступного за ним елемента – берилію металічні властивості виражені вже значно слабкіше. За величиною атомної маси за берилієм наступним є бор – елемент із неметалічними властивостями. У ряді елементів від карбону до фтору відбувається посилення неметалічних властивостей, і флуор уже виступає як типовий

неметал. Наступний за флуором елемент – натрій різко відрізняється за властивостями від флуору, але проявляє велику подібність із літієм. При переході від натрію до хлору знову спостерігається поступове ослаблення металічних і наростання неметалічних властивостей. Періодично повторюються не тільки хімічні властивості елементів, але й формули їх сполук. Наприклад, літій утворює із киснем сполуку Li_2O , аналогічну формулу має сполука натрію з киснем Na_2O . Д. І. Менделєєв сформулював відкритий ним закон так:

Властивості простих тіл, а також форми й властивості сполук елементів перебувають у періодичній залежності від величини атомних ваг елементів

Перший варіант періодичної системи елементів Д. І. Менделєєв опублікував в 1869 р. Всі елементи вчений розмістив у порядку збільшення їхніх атомних ваг, однак з таким розрахунком, щоб подібні за властивостях елементи розташовувалися один під одним.

Подібні елементи, що ввійшли в один вертикальний ряд, Менделєєв об'єднав у *групи*. Послідовність елементів, у межах якої закономірно змінюються властивості елементів від типового металу до типового неметалу, була названа *періодом*.

У наш час відомо багато варіантів періодичної системи елементів, однак найбільш зручною залишається таблиця, запропонована Менделєєвим.

При складанні періодичної системи Д. І. Менделєєв, беручи за основу атомні маси елементів, не залишав без уваги їхні хімічні властивості. Так, у деяких випадках у таблиці порушений принцип зростання атомних мас. Наприклад, телур, атомна маса якого більша атомної маси йоду, розташований перед йодом. У іншому випадку йод перебував би в одній групі із сіркою, а не із хлором, з яким він є більш подібним. Це ж стосується й пари елементів калій–аргон. Атомна маса калію менша атомної маси аргону, однак Менделєєв помістив калій після аргону, тому калій розташований в одній групі з іншими лужними металами.

При складанні періодичної системи Менделєєву довелося перебороти чимало труднощів, пов'язаних з тим, що одні елементи в той час ще не були відкриті, властивості інших були ще мало вивчені, атомні маси, яких були визначені неправильно.

Менделєєв глибоко вірив у правильність відкритого ним закону, він був твердо переконаний у тому, що періодичний закон відображає об'єктивну реальність. На підставі періодичної системи Менделєєв:

- а) *виправив* атомні ваги ряду елементів;
- б) *передбачив* існування в природі декількох ще не відкритих елементів;
- в) *описав* властивості цих елементів і їх сполук.

Впродовж наступних п'ятнадцяти років один за одним були відкриті передбачені Менделєєвим елементи: в 1875 р. француз Лекко де Буабодран відкрив елемент номер 31, назвавши його галієм; в 1879 р. швед Нільсон відкрив елемент номер 21 і назвав його скандієм; в 1886 р. німець Вінклер відкрив елемент 32, що був названий германієм.

Менделєєв вивів фізичні й хімічні властивості цих трьох елементів на підставі властивостей оточуючих їх у таблиці елементів. Наприклад, атомну масу й густину елемента номер 21 він розраховував як середнє арифметичне атомних мас і густин бору, ітрію, кальцію й титану.

Відкриття передбачених Менделєєвим елементів і блискучий збіг передбачених ним властивостей із встановленими дослідним шляхом привело до загального визнання періодичного закону.

Слід зазначити, що Менделєєв сумнівався в можливості різкого переходу від таких активних неметалів, якими є галогени, до лужних металів. Він вважав, що цей перехід повинен бути більше плавним. Незабаром це наукове передбачення Менделєєва виправдалося: були відкриті благородні гази. Для них у періодичній системі не було вільних місць і вони були виділені в самостійну групу.

2.2 Періодична система хімічних елементів

Періодична система елементів є графічним відображенням періодичного закону.

У найбільш розповсюдженій – короткій формі таблиці Д.І.Менделєєва всі відомі на цей час елементи підрозділяються на *сім* горизонтальних періодів і *вісім* вертикальних груп. Елементи великих періодів (починаючи з четвертого) поділяються, крім того, на два горизонтальних ряди. У кожній групі елементи великих періодів підрозділяються на дві підгрупи: *головну* (А) і *побічну* (В). До *головних* підгруп входять елементи малих (I–III) періодів (типові елементи) і подібні до них елементи великих (IV–VII) періодів. *Побічні* підгрупи складаються із елементів тільки великих періодів.

Сучасна періодична система елементів складається із семи періодів, з яких I, II і III містять по одному ряді елементів і називаються *малими періодами*, а IV, V, VI і VII називаються *великими періодами*. IV, V і VI періоди містять по два ряди елементів, VII період – незавершений. Всі періоди, за винятком першого, що містить лише два елементи, починаються лужним металом і закінчуються інертним газом.

У великих періодах перехід властивостей від активного металу до інертного газу відбувається більш плавно, ніж у малих періодах. Більші періоди складаються з *парних* і *непарних* рядів. У цих періодах спостерігається подвійна періодичність: крім характерної для всіх періодів зміни властивостей від лужного металу до інертного газу спостерігається також зміна властивостей у межах парного ряду й окремо – у межах непарного ряду. Наприклад, у парному ряді IV періоду валентність змінюється від одиниці в калію до семи в мангану; після *тріади* ферум-кобальт-нікол відбувається така ж зміна валентності в непарному ряді: від одиниці у купруму до семи в бромі. Подібна подвійна періодичність спостерігається й в інших великих періодах.

В елементів парних рядів переважають металічні властивості, і їх ослаблення є плавним. У непарних рядах відбувається помітне ослаблення металічних властивостей і посилення неметалічних.

На початку XX століття накопичилися нові факти, які дозволили усунути неточності, допущені Менделєєвим при формуванні періодичної системи:

- а) відкриття електрона;
- б) явище радіоактивності;
- в) планетарна модель будови атома за Резерфордом;
- г) розвиток квантової фізики і хімії;
- д) умови стійкості молекули водню.

2.3 Сучасні уявлення про будову атомів хімічних елементів

Відомо, що атом складається з ядра та електронів. Співвідношення між розмірами ядра і атома наступні: якщо уявити атом як кульку, то діаметр його $d_{\text{атома}} \approx 10^{-9}$ м, діаметр ядра $d_{\text{ядра}} \approx 10^{-13}$ м, то $d_{\text{атома}}/d_{\text{ядра}} = 10^4$. Нехай уявно ядро має діаметр 1

мм (величина макового зернятка), тоді діаметр атома становитиме 10^4 мм = 10 м (величина великої зали).

В складі ядра є так звані нуклони (від лат. *nucleous* – ядро) – це протони та нейтрони, маса яких відповідно дорівнює 1,007 а.о.м. та 1,009 а.о.м.; з точністю до сотих маси їх однакові і дорівнюють 1 а.о.м. Нейтрон заряду немає – частинка електронейтральна, а протон має позитивний заряд, який дорівнює +1 (найменша умовна одиниця заряду, відповідно дорівнює $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл). Між нуклонами діють внутріядерні сили взаємодії, які детально вивчаються в фізиці). Вся маса атома зосереджена в ядрі, так як маса електрону в 1836 разів менша, ніж маса протона чи нейтрона і складає 0,00055 а.о.м.

Число нуклонів, тобто сума протонів і нейтронів називається *масовим числом* і позначається буквою *A*; кількість протонів та нейтронів відповідно позначаються через *Z* і *N*, тоді масове число визначають як суму:

$$A = Z + N$$

Електрон (\bar{e}) володіє корпускулярно-хвильовими властивостями, тобто властивостями як частинки, так і хвилі. *Електрон* має заряд -1 , тобто відповідає заряду протона, але з протилежним знаком.

Атом є електронейтральною частинкою, і тому число електронів в ньому дорівнює числу протонів в ядрі.

Маса атома дорівнює масовому числу *A*, тобто є цілим числом, але, як правило, атомні маси хімічних елементів не є цілими числами. Це пояснюється тим, що в природі існують атоми з однаковим зарядом ядра та однаковою кількістю електронів, але з різними масами – ізотопи. Вони відрізняються між собою кількістю нейтронів у ядрі.

Наприклад, хлор, який існує в природі, на 75% складається з атомів з масовим числом $A = 35$ і на 25% з масовим числом $A = 37$. Обидва види атомів хлору мають однаковий заряд ядра і однакову кількість електронів, але різну кількість нейтронів.

$$0,75 \cdot 35 + 0,25 \cdot 37 = 35,5 \text{ а.о.м.}$$

Отже, *хімічний елемент* – це вид атомів, який характеризується певним зарядом ядер і певною кількістю електронів, вони можуть відрізнятися між собою лише кількістю нейтронів у ядрі, тому *хімічний елемент* – це певний вид ізотопів. На сьогодні відомо 112 хімічних елементів: 89 з них знайдені в природі (на Землі), інші отримані штучним шляхом. Атоми існують як у вільному стані так, у сполуках з атомами того ж або інших елементів, утворюючи молекули. Здатність атомів вступати у взаємодію з іншими атомами й утворювати хімічні сполуки визначається його будовою.

Крім ізотопів, існують атоми, що мають однакоє масове число *A*, але різну кількість протонів. Вони називаються *ізобарами*. Наприклад, атоми ^{10}Be , ^{10}B , ^{10}C .

Атоми з однаковим числом нейтронів у ядрі називаються *ізотонами*. Наприклад, атоми ^2H , ^3He .

2.4 Стан електронів в атомі. Квантові числа

Підтверджена експериментально в 1927 р. дуалістична природа електрона, що володіє властивостями не лише частинки, а й хвилі спонукала вчених до створення нової теорії будови атома, що враховує ці властивості. Дуалістичність властивостей електрона проявляється в тому, що він, з одного боку, володіє властивостями частинки (мас певну масу спокою), а з іншого – його рух нагадує хвилю і може бути описаний певною амплітудою, довжиною хвилі, частотою коливаний. Тому не можна говорити про певну траєкторію руху електрона, можна судити лише про ступінь імовірності знаходження електрона в даній точці простору – його *електронну орбіталь*.

Отже, *електронна орбіталь* – це деяка частина простору навколо ядра, в межах

якого імовірність перебування електрона максимальна. В зв'язку з цим електрон зображають не у вигляді матеріальної точки, а ніби „розмазаним“ по всьому об'єму атома у вигляді так званої „електронної хмари“, що має області згущення і розрідження електричного заряду.

Для атома Гідрогену, який складається з одного протона і одного електрона на рис 2.1 схематично зображено його „електронну хмару“.

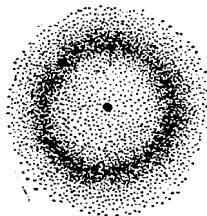


Рисунок 2.1 – Електронна хмара електрона атома Гідрогену

Згідно сучасних уявлень стан будь-якого електрона в атомі описується чотирма квантовими числами.

Головне квантове число n – характеризує величину енергії електрона і приймає лише позитивні цілочисельні значення 1, 2, 3, ... ∞ . Із збільшенням n енергія електрона зростає.

Побічне (орбітальне) квантове число l – описує форму електронної хмари. При певному головному квантовому числі n орбітальне квантове число l може приймати будь-які цілочисельні значення від 0 до $n - 1$. Відповідні орбіталі позначаються буквами латинського алфавіту s ($l = 0$), p ($l = 1$), d ($l = 2$), f ($l = 3$). Орбітальне квантове число відображає енергію електрона на підрівні. Число можливих підрівнів кожного енергетичного рівня співпадає з порядковим номером рівня. Так, першому енергетичному рівню відповідає s -підрівень, другому – два підрівня: s - і p -, третьому – три підрівні: s -, p - і d -, четвертому – чотири: s -, p -, d - і f -орбіталі.

Магнітне квантове число m – визначає просторову орієнтацію атомних орбіталей. При даному орбітальному квантовому числі l магнітне квантове число m може приймати будь-які цілочисельні значення від $-l$ до $+l$. Воно визначає число орбіталей одного енергетичного рівня: існує одна s -орбіталь ($m = 0$), три p -орбіталі ($m = -1(p_x)$; $0(p_y)$; $+1(p_z)$), п'ять d -орбіталей ($m = -2(d_{x^2-y^2})$; $-1(d_{z^2})$; $0(d_{xz})$; $+1(d_{yz})$; $+2(d_{xy})$) (рис. 2.2), сім f -орбіталей ($m = -3$; -2 ; -1 ; 0 ; $+1$; $+2$; $+3$).

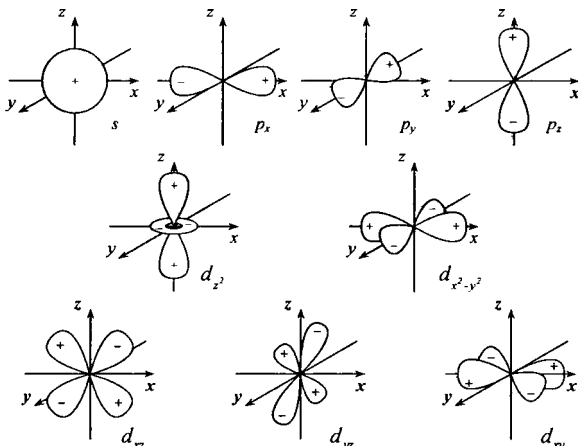


Рисунок 2.2 – Форми граничних поверхонь s-, p- і d-орбіталей

Спінове квантове число m_s – визначає власний магнітний момент електрона. Приймає значення $-1/2$ або $+1/2$.

Таким чином, кожен електрон в атомі характеризується чотирма квантовими числами. Три з них n , l , m – характеризують орбіталь, на якій перебуває електрон, четверте m_s – орієнтацію вектора спіна. Швейцарський учений В. Паулі (1900-1958 рр.) сформулював важливий принцип, який ще називають „заборону Паулі”:

- ✓ атом не може мати двох електронів з однаковими значеннями всіх чотирьох квантових чисел;
- ✓ на кожній орбіталі можливе перебування лише двох електронів, спіни яких протилежно напрямлені.

Використовуючи принцип Паулі, можна розрахувати максимальне число електронів на енергетичних рівнях і підрівнях. Таким чином на s-орбіталі максимальна кількість електронів – два (s^2), на p-орбіталі – шість (p^6), на d-орбіталі – десять (d^{10}), на f-орбіталі – чотирнадцять електронів (f^{14}).

Заповнення електронами підрівнів залежить від їх енергії. Згідно з принципом мінімуму енергії найстійкішому стану \bar{e} в атомі відповідає мінімальна енергія, тобто електрон займає атомну орбіталь (АО) з найнижчою енергією (енергія залежить від значень двох квантових чисел n і l). Послідовність заповнення підрівнів електронами визначається правилом Клечковського:

- ✓ енергетичні підрівні заповнюються за зростанням суми $n+l$;
- ✓ якщо для двох підрівнів ця сума є однаковою, то нижчу енергію має підрівень з меншим значенням n .

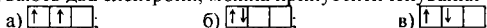
В багатоелектронних атомах заповнення електронами всіх енергетичних рівнів і підрівнів залежно від їхньої енергії відбувається у такій послідовності:

n	1	2	3	4	5	6	7
АО	1s	2s2p	3s3p	4s3d4p	5s4d5p	6s4f5d6p	7s5f6d7p

де n – енергетичний рівень; АО – атомна орбіталь.

Електрони, розміщені на одному підрівні, мають однакові значення n і l , і тому

(якщо немає зовнішніх полів) однакову енергію, незалежно від того, на якій орбіталі вони розташовані. Тому можна припустити кілька варіантів розміщення електронів в межах одного неповністю заповненого підрівня. Наприклад, якщо на p -підрівні перебувають два електрони, можна припустити існування таких станів:



За правилом, сформульованим німецьким вченим Гундом: *електрони на орбіталах одного підрівня розподіляються так, щоб їх сумарне спінове число m_s було максимальним*.

Для стану „а“ $m_s = +1/2 + 1/2 = 1$; для станів „б“ і „в“, $m_s = +1/2 + (-1/2) = 0$. Таким чином, відповідно до правила Гунда, найстійкішим буде стан „а“, коли електрони в межах підрівня розміщуються на різних орбіталах і мають однаковий спін.

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

2.5 Будова атомів і періодична система елементів

Електронна формула будь-якого елемента показує розподіл електронів за енергетичними рівнями та підрівнями, що, в свою чергу, характеризує хімічні властивості даного елемента. Загальна кількість електронів в атомі дорівнює порядковому номеру елемента в періодичній системі, кількість енергетичних рівнів визначається номером періоду, в якому знаходиться хімічний елемент.

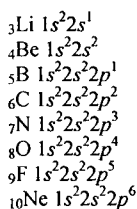
Прослідкуємо послідовність заповнення електронних рівнів атомів залежно від положення елементів в періодичній системі.

Заповнення електронних рівнів елементів першого періоду:



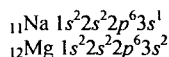
Гелієм завершується перший період і побудова першого енергетичного рівня.

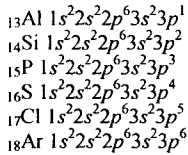
Заповнення електронних рівнів елементів другого періоду:



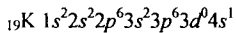
Неоном закінчується другий період і закінчується заповнення другого енергетичного рівня, який має два підрівні (s та p) з максимального кількістю електронів, що рівна восьми. У літію і берилію заповнюється зовнішній s -підрівень, тому їх відносять до s -елементів. Від берилію до неону заповнюється зовнішній p -підрівень, тому їх відносять до p -елементів.

Натрієм починається третій період та заповнення третього енергетичного рівня, тобто:

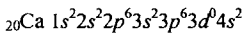




В атомі Аргону, в якого повністю заповнені 3s-, 3p-підрівні, залишаються незайнятими *d*-орбітали третього підрівня. Однак, в наступних за аргоном елементах – калію ($Z = 19$) і кальцію ($Z = 19$) – *d*-підрівень не заповнюється, і розпочинає формуватися *s*-підрівень четвертого рівня. Підрівень 4*s* характеризується більш низькою енергією, ніж підрівень 3*d*, і тому розміщення електронів на 4*s* підрівні відповідає найбільш стійкому стану атома.

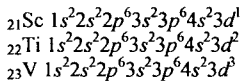


У атомів Літію, Натрію, Калію на зовнішньому енергетичному рівні розміщений один електрон. Всі вони – найактивніші метали (лужні). Загальна електронна формула зовнішнього енергетичного рівня для цих елементів описується формулою ns^1 , де n – номер періоду.

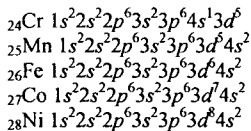


У атомів Берилію, Магнію, Кальцію на зовнішньому енергетичному рівні розміщено два електрони. Всі вони – активні метали (лужноземельні). Загальна електронна формула зовнішнього енергетичного рівня для цих елементів описується формулою ns^2 , де n – номер періоду.

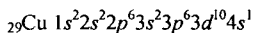
Починаючи зі скандію, відбувається заповнення *d*-підрівня передостаннього енергетичного рівня:



Для близьких за енергією підрівнів (4*s*3*d*, 5*s*4*d*, 6*s*4*f*5*d*, 5*f*6*d*) можуть спостерігатися відхилення від наведеної послідовності. При цьому один (іноді два) електрони займають підрівень, розміщений праворуч у наведеному ряді. Це явище дістало назву „провалу“ електрона. Провал електрона для атома Хрому пояснюється тим, що наполовину заповнений 3*d*-підрівень енергетично більш стійкий, тобто: $4s^2 3d^4 \rightarrow 4s^1 3d^5$



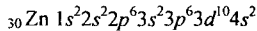
У атома Купруму внаслідок провалу електрона виникає електронна конфігурація:



Тут провал електрона пояснюється тим, що повністю заповнений 3*d*-підрівень

має підвищену стійкість.

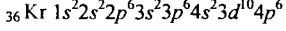
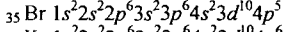
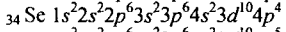
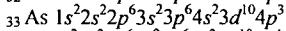
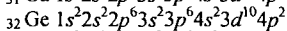
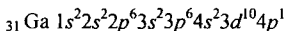
Електронна формула атома Цинку:



тобто закінчується заповнення $3d$ -підрівня. Ці елементи називаються d -елементами. Загальна формула для d -елементів – $ns^2(n-1)d^{l-10}$, де n – номер періоду.

Важливо відмітити, що властивості елементів, насамперед, визначаються структурою зовнішнього електронного шару їх атомів, тому хімічні властивості d -елементів зі збільшенням атомного номера змінюються не так різко як властивості s і p елементів. Всі d -елементи – метали, так як у них на зовнішньому енергетичному рівні міститься 0, 1 чи 2 електрони. Заповнення зовнішнього енергетичного рівня приводить до переходу від металу до типового неметалу, і врешті – до інертного газу.

У наступних за Цинком хімічних елементах починається заповнення $4p$ -підрівня.



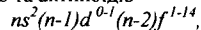
Аналогічно відбувається заповнення електронами енергетичних рівнів п'ятого періоду.

Із збільшенням кількості електронів на зовнішньому енергетичному рівні посилюються неметалічні властивості елементів. Так, у флуору, броду, йоду на зовнішньому рівні міститься по сім електронів. Це найактивніші неметали (галогени). Загальна формула їх ns^2np^5 , де n – номер періоду.

Особливе місце в періодичній системі належить f -елементам, в яких заповнюється f -підрівень. Вони розташовані в шостому ($4f$ -елементи) і сьомому ($5f$ -елементи) періодах. Коли заповнюється $4f$ -підрівень, добувається електронами четвертий енергетичний рівень, який зовні є третім. Зовнішній рівень, на якому міститься два $6s$ електрони, і передостанній, що має вісім ($5s^2 5p^6 5d^0$) електронів, залишаються незмінними. Внаслідок цього хімічні властивості $4f$ -елементів дуже близькі між собою. У елементів La, Gd, Lu на $5d$ -підрівні є 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'єднуються у сімейство лантаніодів та є металами.

$5f$ -Елементи об'єднані в сімейство актиноїдів і займають одне місце з актинієм: період VII, група III, підгрупа побічна.

Загальна формула лантаніодів та актиноїдів



де n – номер періоду.

Отже, розгляд електронної будови атомів хімічних елементів дає можливість дати сучасне формулювання періодичного закону:

Періодичний закон формулюється як *періодична зміна властивостей хімічних елементів по мірі зростання заряду ядра атома*. Зрозуміло, що заряд ядра безпосередньо не впливає на хімічні властивості, але воно створює електромагнітне поле, в якому рухається електрон, в той же час кількість електронів і їх розподіл в атомі на енергетичних рівнях та підрівнях залежить від заряду ядра атома. По мірі зростання заряду ядра атома та періодичного повторення побудови зовнішнього електронного рівня періодично повторюються фізичні і хімічні властивості елементів.

2.6 Залежність властивостей елементів від будови їх атома

Розмір атомів елементів залежить від електронного розподілу і значно впливає на хімічні властивості: чим більший розмір атома, тим легше він втрачає електрони і в більшій мірі проявляє металічні властивості. Вважаючи атоми кульками, будемо оперувати поняттям – радіус атома. Прослідкуємо за закономірністю зміни розміру атомів за періодичною системою.

В головних підгрупах розмір атомів збільшується, тому що збільшується кількість енергетичних рівнів, але тут же виникає питання, пов'язане із збільшенням заряду ядра відповідних атомів, що повинно приводити до зменшення їх розмірів. Наприклад, заряд ядра францію майже в 30 разів більший заряду ядра літію. Відповідь на це питання можна дати, розглянувши так званий „ефект екранування“ внаслідок екранування ядра електронами попередніх енергетичних рівнів. Із збільшенням кількості енергетичних рівнів сильнішим є „ефект екранування“ ядра, тобто взаємного відштовхування електронами сусідніх рівнів, ніж збільшення сили притягання зовнішніх (валентних) електронів з ядром.

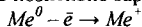
У періодах розміри атомів зменшуються, тому що зростає заряд ядра, кількість енергетичних рівнів залишається сталою, збільшується притягання між ядром і електронами і атом ніби „стискається“. Зменшення розмірів атомів в другому та третьому періодах відбувається у восьми хімічних елементів, в четвертому і п'ятому у 18 елементів, а в шостому періоді у 32 елементів. *Зменшення розмірів атомів у елементів-лантанодів має назву лантанодного стиснення, а, враховуючи такий же процес зменшення радіусів атомів і у сімействі елементів-актиноідів, в цілому називається*

f-стисненням.

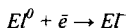
Лантанодне стиснення приводить до різкого зменшення розміру атома Гафнію та наступних елементів цього *d*-сімейства. Це приводить до того, що, починаючи з елементів четвертої побічної підгрупи, розмір атомів збільшується тільки при переході від *Ti* до *Zr*, розмір же атома *Hf* такий же, як і у *Zr*. Така закономірність спостерігається і для всіх наступних *d*-елементів. Так, розмір атома Аргентуму більший, ніж Купрум і рівний розміру атома Аурум. Таким чином, для елементів побічних підгруп (крім III В) п'ятого та шостого періодів розміри атомів по підгрупах не змінюються. Тому активність *5d*-металів значно менша, ніж *4d*-металів, до *5d*-металів належать найбільш пасивні благородні метали – платина та золото.

2.7 Енергія йонізації, енергія спорідненості до електрона. Електронегативність хімічних елементів

Найбільш характерною ознакою металів є здатність їх атомів легко віддавати зовнішні електрони і перетворюватися в позитивно заряджені йони.



Неметали, навпаки, характеризуються здатністю приєднувати електрони з утворенням негативних йонів.



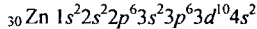
Для відриву електрона від атома необхідно затратити так звану енергію йонізації.

Енергія йонізації (I) – енергія необхідна для повного видалення моля електронів з 1 моля атомів (Дж/моль).

Величина потенціалу йонізації характеризує „металічність“ елемента: чим менший потенціал йонізації, тим легше відірвати електрон від атома, тим більш

має підвищену стійкість.

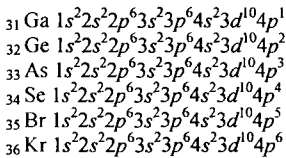
Електронна формула атома Цинку:



тобто закінчується заповнення $3d$ -підрівня. Ці елементи називаються d -елементами. Загальна формула для d -елементів – $ns^2(n-1)d^{l-10}$, де n – номер періоду.

Важливо відмітити, що властивості елементів, насамперед, визначаються структурою зовнішнього електронного шару їх атомів, тому хімічні властивості d -елементів зі збільшенням атомного номера змінюються не так різко як властивості s і p елементів. Всі d -елементи – метали, так як у них на зовнішньому енергетичному рівні міститься 0, 1 чи 2 електрони. Заповнення зовнішнього енергетичного рівня приводить до переходу від металу до типового неметалу, і врешті – до інертного газу.

У наступних за Цинком хімічних елементах починається заповнення $4p$ -підрівня.



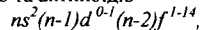
Аналогічно відбувається заповнення електронами енергетичних рівнів п'ятого періоду.

Із збільшенням кількості електронів на зовнішньому енергетичному рівні посилюються неметалічні властивості елементів. Так, у флуору, броду, йоду на зовнішньому рівні міститься по сім електронів. Це найактивніші неметали (галогени). Загальна формула їх $ns^2 np^5$, де n – номер періоду.

Особливе місце в періодичній системі належить f -елементам, в яких заповнюється f -підрівень. Вони розташовані в шостому ($4f$ -елементи) і сьомому ($5f$ -елементи) періодах. Коли заповнюється $4f$ -підрівень, добудовується електронами четвертий енергетичний рівень, який зовні є третім. Зовнішній рівень, на якому міститься два $6s$ електрони, і передостанній, що має вісім ($5s^2 5p^6 5d^0$) електронів, залишаються незмінними. Внаслідок цього хімічні властивості $4f$ -елементів дуже близькі між собою. У елементів La, Gd, Lu на $5d$ -підрівні є 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'єднуються у сімейство лантаноїдів та є металами.

$5f$ -Елементи об'єднані в сімейство актиноїдів і займають одне місце з актинієм: період VII, група III, підгрупа побічна.

Загальна формула лантаноїдів та актиноїдів



де n – номер періоду.

Отже, розгляд електронної будови атомів хімічних елементів дає можливість дати сучасне формулювання періодичного закону:

Періодичний закон формулюється як *періодична зміна властивостей хімічних елементів по мірі зростання заряду ядра атома*. Зрозуміло, що заряд ядра безпосередньо не впливає на хімічні властивості, але воно створює електромагнітне поле, в якому рухається електрон, в той же час кількість електронів і їх розподіл в атомі на енергетичних рівнях та підрівнях залежить від заряду ядра атома. По мірі зростання заряду ядра атома та періодичного повторення побудови зовнішнього електронного рівня періодично повторюються фізичні і хімічні властивості елементів.

2.6 Залежність властивостей елементів від будови їх атома

Розмір атомів елементів залежить від електронного розподілу і значно впливає на хімічні властивості: чим більший розмір атома, тим легше він втрачає електрони і в більшій мірі проявляє металічні властивості. Вважаючи атоми кульками, будемо оперувати поняттям – радіус атома. Прослідкуємо за закономірністю зміни розміру атомів за періодичною системою.

В головних підгрупах розмір атомів збільшується, тому що збільшується кількість енергетичних рівнів, але тут же виникає питання, пов'язане із збільшенням заряду ядра відповідних атомів, що повинно приводити до зменшення їх розмірів. Наприклад, заряд ядра францію майже в 30 разів більший заряду ядра літію. Відповідь на це питання можна дати, розглянувши так званий „ефект екранування“ внаслідок екранування ядра електронами попередніх енергетичних рівнів. Із збільшенням кількості енергетичних рівнів сильнішим є „ефект екранування“ ядра, тобто взаємного відштовхування електронами сусідніх рівнів, ніж збільшення сили притягання зовнішніх (валентних) електронів з ядром.

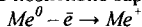
У періодах розміри атомів зменшуються, тому що зростає заряд ядра, кількість енергетичних рівнів залишається сталою, збільшується притягання між ядром і електронами і атом ніби „стискається“. Зменшення розмірів атомів в другому та третьому періодах відбувається у восьми хімічних елементів, в четвертому і п'ятому у 18 елементів, а в шостому періоді у 32 елементів. *Зменшення розмірів атомів у елементів-лантанодів має назву лантанодного стиснення, а, враховуючи такий же процес зменшення радіусів атомів і у сімействі елементів-актиноідів, в цілому називається*

f-стисненням.

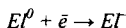
Лантанодне стиснення приводить до різкого зменшення розміру атома Гафнію та наступних елементів цього *d*-сімейства. Це приводить до того, що, починаючи з елементів четвертої побічної підгрупи, розмір атомів збільшується тільки при переході від *Ti* до *Zr*, розмір же атома *Hf* такий же, як і у *Zr*. Така закономірність спостерігається і для всіх наступних *d*-елементів. Так, розмір атома Аргентуму більший, ніж Купрум і рівний розміру атома Аурум. Таким чином, для елементів побічних підгруп (крім III В) п'ятого та шостого періодів розміри атомів по підгрупах не змінюються. Тому активність *5d*-металів значно менша, ніж *4d*-металів, до *5d*-металів належать найбільш пасивні благородні метали – платина та золото.

2.7 Енергія йонізації, енергія спорідненості до електрона. Електронегативність хімічних елементів

Найбільш характерною ознакою металів є здатність їх атомів легко віддавати зовнішні електрони і перетворюватися в позитивно заряджені йони.



Неметали, навпаки, характеризуються здатністю приєднувати електрони з утворенням негативних йонів.



Для відриву електрона від атома необхідно затратити так звану енергію йонізації.

Енергія йонізації (I) – енергія необхідна для повного видалення моля електронів з 1 моля атомів (Дж/моль).

Величина потенціалу йонізації характеризує „металічність“ елемента: чим менший потенціал йонізації, тим легше відірвати електрон від атома, тим більш

виражені металічні властивості елемента. Найменша енергія йонізації характерна для Францію – найактивнішого металу. У групах I зменшується, у періодах – зростає.

Для визначення кількості енергії, що виділяється при приєднанні електрона до нейтрального атома, вводять поняття – спорідненість до електрону.

Енергія спорідненості до електрону (E_{en}) – енергія, що виділяється при приєднанні 1 моля електронів до 1 моля атомів (Дж/моль). Найбільша енергія виділяється при приєднанні 1 моля електронів до найактивнішого неметалу – Флуору. У групах E_{en} зменшується, у періодах – зростає.

Електронегативність (χ) – здатність атома зміщувати електронну густину при утворенні хімічного зв'язку.

Електронегативність – сума абсолютних величин (без врахування знаку) енергії йонізації та спорідненості до електрона

$$\chi = E_{en} + I.$$

Умовно $\chi(\text{Li})$ приймають за одиницю, $\chi(\text{F}) = 4$ (за Полінгом).

Величина електронегативності активних металів близька до одиниці. В головних підгрупах внаслідок збільшення розмірів атомів електронегативність зменшується, в періодах – збільшується. Найменший розмір атома має флуор і, відповідно, найбільше значення електронегативності; найбільший радіус в атома францію, який має найменше значення електронегативності. Електронегативність Гідрогену, що за своїми властивостями нагадує елементи першої і, відповідно, сьомої групи, становить 2,1.

Контрольні питання

1 Дайте визначення періодичного закону за Менделєєвим і сучасне формулювання.

2 Структура періодичної системи.

3 Значення періодичного закону.

4 Характеристика квантових чисел.

5 В чому суть правила Гунда?

6 Як формулюються правила Клечковського?

7 Написати загальну формулу для елементів ІА, ІВ, ІА, VА, VВ-підгруп, актиноїдів.

8 Навести приклади ізотопів, ізобарів, ізотонів.

9 Як змінюються хімічні властивості елементів в межах періоду і чому?

10 Як змінюються хімічні властивості елементів в межах групи і чому?

11 Що таке „лантановидне стиснення“, як воно впливає на властивості d -елементів?

12 Не використовуючи табличні дані, обґрунтувати, який хімічний елемент має максимальне значення χ , а який – мінімальне?

ЛЕКЦІЯ 3

ОСНОВНІ КЛАСИ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК. ОКСИДИ. ГІДРАТИ ОКСИДІВ

Програмні питання:

- 3.1 Основні класи неорганічних сполук
 - 3.2 Ступінь окиснення елементів
 - 3.3 Оксиди
 - 3.3.1 Структурні формули оксидів
 - 3.3.2 Класифікація оксидів
 - 3.3.3 Основні оксиди
 - 3.3.4 Кислотні оксиди
 - 3.3.5 Амфотерні оксиди
 - 3.3.6 Номенклатура оксидів
 - 3.3.7 Хімічні властивості оксидів
 - 3.3.8 Одержання оксидів
 - 3.4 Основи
 - 3.4.1 Структурні формули основ
 - 3.4.2 Номенклатура основ
 - 3.4.3 Властивості основ
 - 3.4.4 Одержання основ
 - 3.5 Кислоти
 - 3.5.1 Безкисневі кислоти
 - 3.5.2 Кисневімісні кислоти
 - 3.5.3 Структурні формули кислот
 - 3.5.4 Основність кислот
 - 3.5.5 Назви кисневмісних кислот
 - 3.5.6 Мета- та ортокислоти
 - 3.5.7 Властивості кислот
 - 3.5.8 Одержання кислот
 - 3.6 Амфотерні гідроксиди
 - 3.6.1 Одержання, хімічні формули та номенклатура амфотерних гідроксидів
 - 3.6.2 Властивості амфотерних гідроксидів
- Контрольні питання

3.1 Основні класи неорганічних сполук

Неорганічні сполуки за кислотно-основною класифікацією поділяють на чотири основні класи :



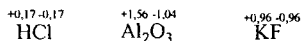
3.2 Ступінь окиснення елементів

Ступінь окиснення – фундаментальне поняття неорганічної хімії.

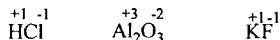
Ступінь окиснення – умовний заряд атома у хімічних сполуках.

При утворенні хімічних зв'язків спільні електронні пари зміщуються до того з атомів, який має більше значення електронегативності χ . Атом при цьому набуває негативного заряду, а той атом, від якого відтягнута електронна пара – позитивного.

Наприклад:



Умовність ступеня окиснення полягає в тому, що ми повністю переведимо електрони від одного атома до іншого, тобто



Знак ступеня окиснення визначають таким чином: елементу, що має більше значення χ , приписують негативний ступінь окиснення, другий елемент у цій сполуці матиме позитивний ступінь окиснення. Наприклад, у сполуці CO_2 ступінь окиснення Карбону +4, а Оксигену –2 (беручи до уваги, що Оксиген більш активний неметал, ніж Карбон, тобто, атоми Оксигену енергійніше притягують електрони).

Для обчислення ступеня окиснення елементів у сполуках слід пам'ятати, що ступінь окиснення Оксигену в більшості сполук (за винятком сполуки з флуором як більш активним неметалом, та в так званих перокссполуках) рівний –2, а ступінь окиснення Гідрогену у більшості сполук рівний +1 (за винятком гідридів – сполук Гідрогену з активними металами).

Для визначення ступеней окиснення елементів у складних сполуках необхідно пам'ятати, що, в більшості випадків, один атом має негативний ступінь окиснення, інші – позитивні.

Наприклад, для визначення ступеня окиснення Сульфуру в H_2SO_4 необхідно додати ступені окиснення Гідрогену та Оксигену з врахуванням числа їх атомів

$$2 \cdot (+1) - 4 \cdot (-2) = -6$$

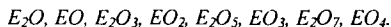
та одержане число взяти з оберненим знаком, виходячи з того, що всі хімічні сполуки електронейтральні. Тоді ступінь окиснення Сульфуру в H_2SO_4 дорівнює +6. Можна це саме записати ще так: ступінь окиснення Сульфуру позначаємо через x та складемо рівняння

$$x + 2 \cdot (+1) - 4 \cdot (-2) = 0; \quad x = +6$$

3.3 Оксиди

Оксиди – бінарні сполуки, які складаються з двох елементів, один з яких обов'язково є Оксиген зі ступенем окиснення –2 (O^{-2}), причому ні атоми Оксигену, ні (в переважній більшості випадків) атоми елемента, який утворює оксид, безпосередньо між собою не зв'язані.

Враховуючи, що ступені окиснення хімічних елементів в оксидах можуть змінюватись в межах від +1 до +8, загальні формули оксидів можна записати так (E – елемент):



3.3.1 Структурні формули оксидів

Для кращого розуміння будови та властивостей хімічних сполук важливо вміти писати їх структурні формули, тобто формули будови, які показують порядок сполучення атомів у молекулах. У структурних формулах кожна риска вказує на валентний зв'язок між атомами (дві риски – подвійний зв'язок, три риски – потрійний).

Для написання структурної формули оксиду необхідно спочатку визначити ступінь окиснення елемента в оксиді. Після цього, якщо ступінь окиснення елемента

парний (+2, +4, +6 або +8), записують символ елемента і сполучають його з відповідною кількістю символів атомів Оксигену подвійними зв'язками.

Наприклад, в SO_2 ступінь окиснення Сульфуру дорівнює +4;
 =S= ; O=S=O

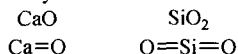
Якщо ступінь окиснення елемента в оксиді непарний (+1, +3, +5 або +7), то записаний двічі символ елемента сполучають одинарними зв'язками з одним атомом Оксигену, а решта атомів Оксигену (при ступенях окиснення +3, +5 та +7) дописують через подвійні зв'язки.

Наприклад: Al_2O_3 , ступінь окиснення алюмінію дорівнює +3:
 =Al- ; O=Al-O-Al=O

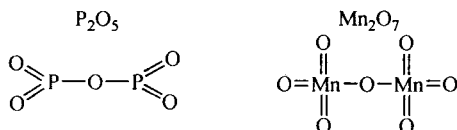
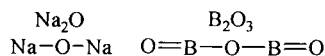
При написанні структурних формул оксидів слід пам'ятати, що в молекулі оксиду атоми Оксигену між собою безпосередньо не зв'язані, і атоми елемента, який утворює оксид, в більшості випадків також між собою безпосередньо не зв'язані.

Приклади структурних формул оксидів:

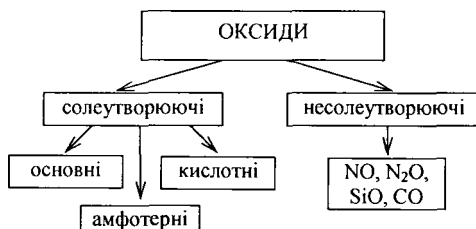
а) оксиди елементів з парним ступенем окиснення:



б) оксиди елементів з непарним ступенем окиснення:



3.3.2 Класифікація оксидів



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

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

3.3.3 Основні оксиди

Основними називаються оксиди, гідрати яких є основами

Основні оксиди можна визначити як оксиди, не здатні взаємодіяти між собою та з основами і можуть реагувати з речовинами кислотного характеру (кислотними оксидами та кислотами) та амфотерного характеру (останні поведуть себе в даному випадку як кислотні) з утворенням солей. Таке визначення є найбільш загальним. До *основних* оксидів відносять:

1. Оксиди елементів головних підгруп першої та другої груп за винятком BeO, Ti_2O_3 .

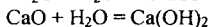
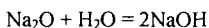
2. Переважна більшість оксидів елементів побічних підгруп, в яких елементи проявляють *нижчі* ступені окиснення (більшість елементів побічних підгруп здатна проявляти різні ступені окиснення). Наприклад: TiO, MnO, Mn_2O_3 , FeO, CoO, Cu_2O , Ag_2O , CdO, Hg_2O , HgO.

3. Більшість оксидів лантанодів загальної формули E_2O_3 (для церію CeO_2) і більшість оксидів актиноідів.

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

В *основних* оксидах метали проявляють звичайно *ступінь окиснення* +1, +2 або +3, рідше +4 (ThO_2).

Всі основні оксиди за звичайних умов – тверді речовини. З водою добре взаємодіють оксиди лужних металів та лужноземельних металів (лужноземельними називають метали Ca, Sr, Ba та Ra) з утворенням розчинних основ – лугів:



Не всі оксиди сполучаються з водою, є чимало оксидів, гідрати яких одержують посереднім шляхом, наприклад, взаємодією їх водорозчинних солей з лугами.

3.3.4 Кислотні оксиди

Кислотними називаються оксиди, гідрати яких є кислотами

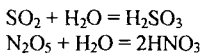
Кислотні оксиди можна визначити як оксиди, не здатні реагувати між собою та з кислотами, можуть взаємодіяти з речовинами основної природи (основними оксидами та основами) та амфотерної природи (останні поведуть себе в даному випадку як основні) з утворенням солей. Таке визначення більш загальне.

До *кислотних оксидів* належать:

1. Переважна більшість оксидів *неметалів* (за винятком несолетворюючих). Наприклад: B_2O_3 , CO_2 , SiO_2 , N_2O_5 , P_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_5 , SO_2 , SO_3 , SeO_2 , SeO_3 , TeO_2 , TeO_3 , Cl_2O , Cl_2O_7 .

2. Оксиди металів побічних підгруп, в яких метали проявляють *вищі* ступені окиснення (+5, +6, або +7). Наприклад: V_2O_5 , CrO_3 , Mn_2O_7 .

Більшість кислотних оксидів за звичайних умов – тверді речовини: B_2O_3 , SiO_2 , N_2O_5 , P_2O_5 , P_2O_3 , SeO_2 , TeO_2 , CrO_3 , V_2O_5 , деякі – рідини: N_2O_3 , SO_3 , C_2O_7 , Mn_2O_7 , деякі – гази: CO_2 , SO_2 , Cl_2O . Більшість кислотних оксидів добре розчиняється у воді з утворенням відповідних оксигеновмісних кислот.



Деякі кислотні оксиди у воді нерозчинні: SiO_2 , V_2O_5 і відповідні кислоти можна одержати непрямим шляхом, наприклад, взаємодія їх водорозчинних солей з кислотами.

3.3.5 Амфотерні оксиди

Амфотерними називаються оксиди, гідрати яких здатні проявляти як основні, так і кислотні властивості

Саме амфотерні оксиди, залежно від того, з якими речовинами вони взаємодіють, також здатні проявляти властивості як основних, так і кислотних оксидів.

До амфотерних оксидів відносять:

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

2. Оксиди металів побічних підгруп, частіше такі, в яких метали проявляють *проміжні* ступені окиснення, наприклад: Cr_2O_3 , MnO_2 , Fe_2O_3 , CuO , ZnO .

У переважній більшості амфотерних оксидів елементи проявляють ступені окиснення +2, +3, рідше вищий.

3.3.6 Номенклатура оксидів

Назви оксидів елементів утворюються переважно таким чином:

Назва елемента в називному відмінку + (ступінь окиснення) + оксид

Наприклад: Sb_2O_3 – стибій(III) оксид, чи стибій(+3) оксид, N_2O_5 – нітроген(V) оксид, чи нітроген(+5) оксид. Кислотні оксиди називають ще ангідридами відповідних кислот. Наприклад: CO_2 – карбонатний ангідрид, SO_3 – сульфатний ангідрид. Як синоніми для деяких оксидів ще зберігаються давно поширені назви: CO_2 – вуглекислий газ, SO_2 – сірчистий газ.

3.3.7 Хімічні властивості оксидів

Оксиди здатні взаємодіяти як між собою, так і з основами, амфотерними гідроксидами та кислотами за такими загальними правилами. Позначимо:

Основний оксид, основа – [o],

Кислотний оксид, кислота – [к],

Амфотерний оксид, амфотерний гідрат оксиду – [а],

несолетвірний оксид – [нсо].

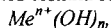
За кислотно-основною взаємодією реакція відбувається з утворенням солі та

3.4 Основи

Основи – це речовини, до складу яких входять позитивно заряджені йони металу або деякі складні катіони (наприклад, амоній-йон NH_4^+) та негативно заряджені гідроксид-йони OH^- і жодних інших аніонів.

Згідно з теорією електролітичної дисоціації *основи* – це електроліти, здатні дисоціювати на позитивно заряджені йони металу (або деякі складні катіони) та негативно заряджені йони OH^- (і жодні інші аніони).

У загальному вигляді формулу основ можна записати так:



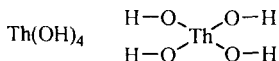
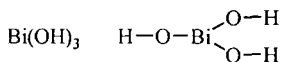
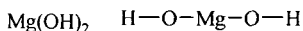
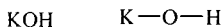
де Me^{n+} – катіон металу зі ступенем окиснення $+n$.

Число n може приймати значення 1, 2, 3, рідше 4. Число гідроксид-йонів OH^- визначає кислотність основи. За кислотністю основи поділяються на:

- однокислотні (наприклад, KOH , TiOH);
- двокислотні (наприклад, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$);
- трикислотні (наприклад, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Co}(\text{OH})_3$);
- чотирискислотні (наприклад, $\text{Th}(\text{OH})_4$).

3.4.1 Структурні формули основ

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



3.4.2 Номенклатура основ

Назви основ утворюються наступним чином:

Назва елемента в називному відмінку + (ступінь окиснення) + гідроксид

NaOH – натрій гідроксид

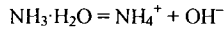
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ – кальцій гідроксид

$\text{Mn}(\text{OH})_2$ – манган (II) гідроксид

$\text{Mn}(\text{OH})_3$ – манган (III) гідроксид

Як виняток, розчин аміаку в воді не є гідроксидом, так як він практично не

дисоціює за схемою:



Тому в цьому випадку більш доцільно давати назву сполучі $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – аміак гідрат.

3.4.3 Властивості основ

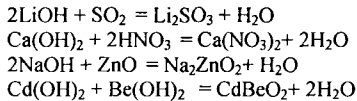
Основи за звичайних умов – тверді речовини (за винятком амоній гідроксиду, який існує тільки у водному розчині). У воді добре розчинні основи лужних металів (Rb, Cs, Fr), лужноземельних металів (Ca, Sr, Ba, Ra) а також талій (I) гідроксид ТІОН. Розчини цих основ у воді (а інколи самі основи) називають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

Надлишок гідроксид-йонів OH^- , який утворюється при розчиненні у воді основ, зумовлює лужне середовище і викликає зміну забарвлення деяких речовин – індикаторів.

Так, наприклад, лакмус у лужному середовищі забарвлюється в синій колір, фенолфталеїн – малиновий.

Для деяких основних оксидів відповідні основи не існують. Так, наприклад, невідомі: AgOH , AuOH , HgOH , $\text{Hg}(\text{OH})_2$.

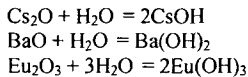
Основна загальна хімічна особливість усіх основ поляє в їх здатності реагувати з речовинами кислотної природи (кислотними оксидами, кислотами) та з речовинами амфотерної природи (останні поводять себе в даному випадку як кислотні) з утворенням солей. Наприклад:



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

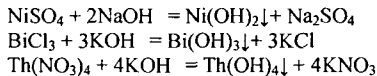
3.4.4 Одержання основ

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

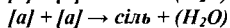
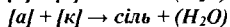
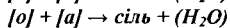
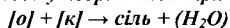


Так можна одержати луги та нерозчинні у воді гідроксиди лантану та лантанодів.

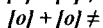
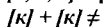
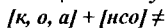
2 Найбільш загальний метод одержання нерозчинних у воді основ поляє у взаємодії розчинної солі металу, основу якого необхідно одержати, з розчином лугу. Наприклад:



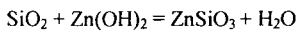
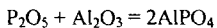
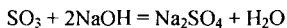
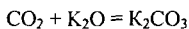
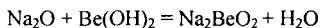
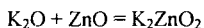
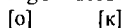
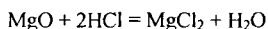
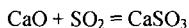
води (вода утворюється при використанні основи чи кислоти):



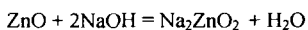
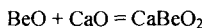
Реакція не відбувається, якщо:

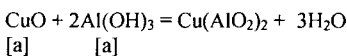
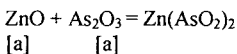
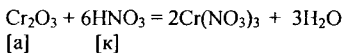
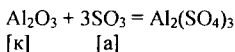


Наприклад:



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

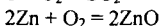
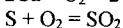
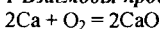




3.3.8 Одержання оксидів

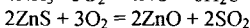
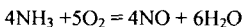
Найпоширенішими методами одержання оксидів є:

1 Взаємодія простих речовин з киснем

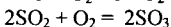
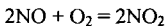


Безпосередньо здатні окиснюватись більшість простих речовин, за винятком благородних газів, галогенів та деяких металів (Au, Ag та ін.). Цим способом на практиці одержують ряд оксидів, наприклад: CuO, PbO, SnO₂, P₂O₅, SO₂, тощо.

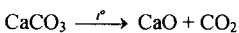
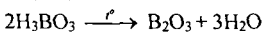
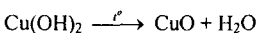
2 Окиснення складних речовин



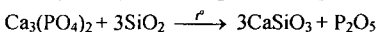
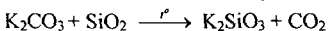
Часто таким чином одержують оксиди з вищим ступенем окиснення елемента з оксидів з нижчим ступенем окиснення:



3 Термічний розклад (тобто розклад при нагріванні) деяких основ, кислот, солей



4 Витіснення одного оксиду іншим, менш летким, при нагріванні.



3 Основи утворюються при взаємодії деяких металів з водою.



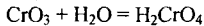
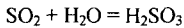
При кімнатній температурі з водою взаємодіють тільки найбільш активні метали (лужні та лужноземельні), при температурі кипіння води взаємодіють магній, лантан та лантаноїди. Деякі менш активні метали здатні взаємодіяти при високих температурах з водяною парою.

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

3.5 Кислоти

Кислотами називаються гідрати кислотних оксидів. Деякі кислоти можна одержати при безпосередній взаємодії відповідного оксиду з водою.

Наприклад:



Але не всі кислотні оксиди взаємодіють з водою (наприклад, нерозчинний і не взаємодіє з водою SiO_2), а також не всяку кислоту можна розглядати як гідрат кислотного оксиду (наприклад, не є гідратами кислотних оксидів хлоридна HCl та сульфідна H_2S кислоти).

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

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

Усі кислоти поділяються на два типи: безкисневі та кисневмісні.

3.5.1 Безкисневі кислоти

Безкисневі кислоти утворюються при взаємодії гідридних сполук неметалів з водою. Гідридні сполуки неметалів за звичайних умов є газами. Їх водні розчини проявляють кислотні властивості. Назви складаються з назви аніону з додаванням суфікса –ідн, –идн та слова кислота: H_2Se – селенідна кислота, H_2S – сульфідна кислота, H_2F_2 – флуоридна кислота. До безкисневих кислот належать також ціанідна HCN , роданідна HNCS та деякі інші.

3.5.2 Кисневмісні кислоти

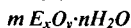
Як уже відмічалось, кисневмісні кислоти можна розглядати як продукт взаємодії кислотного оксиду з водою. При цьому слід пам'ятати, що деякі кислотні оксиди нерозчинні у воді, а для деяких кислот відповідного оксиду не одержано (див. табл. 3.1).



Таблиця 3.1 – Кисневмісні кислоти

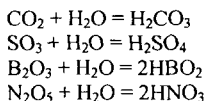
Елемент	Ангідрид	Кислоти	Назви кислот
B	B ₂ O ₃	HBO ₂ H ₂ B ₄ O ₇ H ₃ BO ₃	метаборатна тетраборатна ортоборатна
C	CO ₂	H ₂ CO ₃	карбонатна
Si	SiO ₂	H ₂ SiO ₃ H ₄ SiO ₄	метасилікатна ортосилікатна
N	N ₂ O ₃ N ₂ O ₅	HNO ₂ HNO ₃	нітритна нітратна
P	P ₂ O ₃ P ₂ O ₅	HPO ₂ H ₃ PO ₃ HPO ₃ H ₄ P ₂ O ₇ H ₃ PO ₄	метафосфітна ортофосфітна метафосфатна дифосфатна ортофосфатна
S	SO ₂ SO ₃	H ₂ SO ₃ H ₂ SO ₄	сульфітна сульфатна
Se	SeO ₂ SeO ₃	H ₂ SeO ₃ H ₂ SeO ₄	селенітна селенатна
Te	TeO ₂ TeO ₃	H ₂ TeO ₃ H ₆ TeO ₆	телуритна ортелуратна
Cl	– – – Cl ₂ O ₇	HClO HClO ₂ HClO ₃ HClO ₄	гіпохлоритна хлоритна хлоратна перхлоратна
Cr	CrO ₃	H ₂ CrO ₄ H ₂ Cr ₂ O ₇	хроматна дихроматна
Mn	– Mn ₂ O ₇	H ₂ MnO ₄ HMnO ₄	манганітна перманганатна
Fe	–	H ₂ FeO ₄	фератна

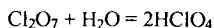
Загальна формула кисневмісних кислот:



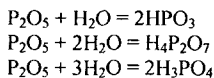
де $E_x O_y$ – кислотний оксид.

Для більшості кислот $m = 1$ і $n = 1$, рідше 2 або 3. При цьому, якщо кислотоутворюючий елемент має парний ступінь окиснення, в результаті реакції оксиду з водою утворюється одна молекула кислоти, а якщо непарний – дві. Наприклад:





Одному і тому ж кислотному оксидові часто відповідає не одна, а більше кислот. Наприклад:



3.5.3 Структурні формули кислот

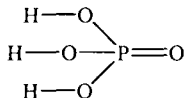
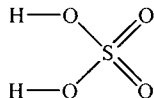
Для написання структурних формул більшості безкисневих кислот потрібно сполучити рисками відповідну кількість символів атому Гідрогену з символом атому кислотоутворюючого елемента.

Наприклад: HCl $\text{H}-\text{Cl}$

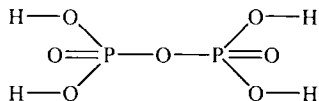
H_2Se $\text{H}-\text{Se}-\text{H}$

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

Наприклад:



Якщо до складу кислоти входить два атоми кислотоутворюючого елемента (а в деяких кислотах і більша їх кількість), то їх необхідно сполучити через атом Оксигену, далі до кожного з них приєднати атоми Гідрогену через атоми Оксигену і приписати решта атомів Оксигену через подвійні зв'язки. Наприклад:



3.5.4 Основність кислот

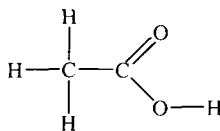
За кількістю атомів Гідрогену, що здатні заміщуватись на катіони металу, кислоти (як кисневмісні, так і безкисневі) поділяються на:

- одноосновні (наприклад, HNO_3 , HCl),
- двоосновні (наприклад, H_2SO_4 , H_2S),
- триосновні (наприклад, H_3PO_4),


та в рідкісних випадках більш багатосновні.

У деяких кислотах не всі атоми Гідрогену здатні заміщуватись на катіони

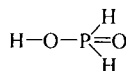
металу. Це стосується всіх органічних кислот. Наприклад, оцтова кислота CH_3COOH є одноосновною:



В органічних кислотах основність визначається не загальною кількістю атомів Гідрогену (в оцтовій кислоті їх чотири), а числом кислотних функціональних груп –

карбокільних груп  (в оцтовій кислоті – одна).

У переважній більшості неорганічних кислот усі катіони Гідрогену здатні замішуватись на катіони металу. Як приклад неорганічної кислоти, для якої основність не збігається з загальним числом атомів Гідрогену в молекулі, можна привести одноосновну гіпофосфітну кислоту H_3PO_2 :



Лише атом Гідрогену, зв'язаний з атомом Оксигену, здатний замішуватися на катіон металу.

3.5.5 Назви кисневмісних кислот

1 Якщо кислотоутворюючий елемент проявляє в кислотах тільки один ступінь окиснення, то у назвах кисневмісних кислот до кореня латинської назви відповідного елемента додають суфікс „ат“.

Наприклад: C^{+4} , H_2CO_3 – карбонатна кислота.

2 Якщо елемент здатний проявляти два ступені окиснення, то у вищому ступені окиснення в назві кислоти застосовується суфікс „ат“, а у нижчому – „ит“ або „іт“.

Наприклад: N^{+3} , HNO_2 – нітритна кислота,

N^{+5} , HNO_3 – нітратна кислота,

S^{+4} , H_2SO_3 – сульфїтна кислота,

S^{+6} , H_2SO_4 – сульфатна кислота;

3 Якщо елемент здатний проявляти більшу кількість ступенів окиснення, то до кореня латинської назви елемента додають:

- при *найнижчому* ступені окиснення – префікс „гіпо“ та суфікс „ит“ або „іт“,

- при *дещо вищому* ступені окиснення – суфікс „ит“ або „іт“,

- при *ще вищому* ступені окиснення – суфікс „ат“,

- при *найвищому* ступені окиснення – префікс „пер“ та суфікс „ат“.

Наприклад: Cl^{+1} , HClO – гіпохлоритна кислота,

Cl^{+3} , HClO_2 – хлоритна кислота,

Cl^{+5} , HClO_3 – хлоратна кислота,

Cl^{+7} , HClO_4 – перхлоратна кислота.

4 Якщо до складу кислоти входять два або більше атомів кислотоутворюючого

елемента, то для позначення їх кількості в назві кислоти застосовують префікс – відповідний грецький числівник.

Наприклад: $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – дихроматна кислота,

$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – дифосфатна кислота,

$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ – тетраборатна кислота.

Загальна назва таких кислот – *ізополікислоти* (від грецьких слів „ізо“ – однаковий та „полі“ – багато, тобто в кислоті є багато атомів кислотоутворюючого елемента).

Для H_2SO_4 , HNO_3 , HCl та деяких інших кислот поширені також давні назви – сірчана, азотна, соляна кислоти.

Назви кислотних оксидів часто утворюють від назв відповідних кислот і складають із двох слів: перше слово – назва аніону кислоти з суфіксом „н“, друге слово – ангідрид. Наприклад :

SO_3 – сульфатний ангідрид,

P_2O_5 – фосфатний ангідрид,

Cl_2O – гіпохлоритний ангідрид.

Слово „ангідрид“ походить від грецького „ангідріс“, що означає безводний: утворення кислотного оксиду можна уявити як процес відбирання води від відповідної кислоти.

Наприклад:

$\text{SO}_3 = \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

$\text{P}_2\text{O}_5 = 2\text{H}_3\text{PO}_4 - 3\text{H}_2\text{O}$

$\text{Cl}_2\text{O} = 2\text{HClO} - \text{H}_2\text{O}$

3.5.6 Мета- та ортокислоти

Для двох кислот того ж ангідриду, які відрізняються вмістом води, назви утворюють так: до назви аніону кислоти з меншим вмістом води додається префікс „мета“, з більшим вмістом води – префікс „орто“.

Наприклад:

HPO_3 – метафосфатна кислота,

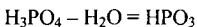
H_3PO_4 – ортофосфатна кислота,

HVO_2 – метаборатна кислота,

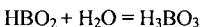
H_3BO_3 – ортоборатна кислота.

Ступінь окиснення кислотоутворюючого елемента в мета- та ортокислотах однаковий (вони походять від одного ангідриду).

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

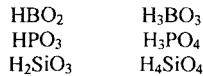


І, навпаки, щоб вивести формулу ортокислоти з формули метакислоти до останньої необхідно додати молекулу води



Метакислота завжди одноосновна для елементів у непарному ступені окиснення (наприклад, HVO_2 , HPO_3) та двоосновна для елементів у парному ступені окиснення

(наприклад, H_2SiO_3 , H_2TeO_4). Основність ортокислоти звичайно більша за основність метакислоти на дві одиниці, наприклад:

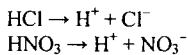


3.5.7 Властивості кислот

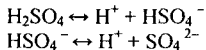
Деякі кислоти за звичайних умов є рідинами (наприклад, H_2SO_4 , HNO_3), інші – твердими речовинами (наприклад, H_3BO_3 , H_2SiO_3 , H_3PO_4). Багато кислот, наприклад, H_2CO_3 , H_2SO_3 , HMnO_4 існують тільки у водних розчинах і у вільному стані їх одержати не вдається.

Водні розчини кислот кислі на смак, змінюють колір деяких індикаторів (наприклад, лакмус у кислому розчині приймає червоне забарвлення, метилоранж – червоне).

За ступенем дисоціації кислоти можна умовно поділити на сильні (наприклад, HClO_4 , HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , H_2SeO_4), середньої сили (наприклад, H_3PO_4 , HF) та слабкі (наприклад, H_2CO_3 , H_2CO_3 , HClO , H_2S). Кислоти дисоціюють на Гідроген-йони та кислотний залишок, наприклад:



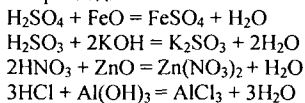
Багатоосновні кислоти дисоціюють ступінчато, наприклад:



Дисоціація легше відбувається за першим ступенем.

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

Наприклад:

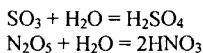


Кислоти не здатні вступати в реакції солеутворення з речовинами кислотної природи (кислотами і кислотними оксидами).

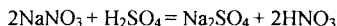
3.5.8 Одержання кислот

Найбільш загальними методами одержання кислот є:

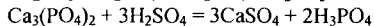
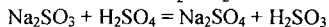
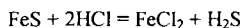
1 Безпосередня взаємодія ангідриду з водою:



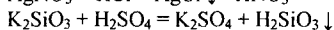
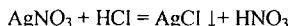
2 Витіснення більш легкої кислоти з солі менш легкою:



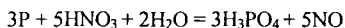
3 Витіснення більш слабшої кислоти сильнішою кислотою з розчину її солі:



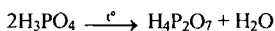
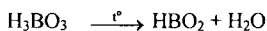
4 Реакції подвійного обміну в розчині солі з кислотою, якщо один з продуктів реакції (кислота або сіль) випадає в осад:



5 Окиснення деяких неметалів кислотами – сильними окисниками:



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

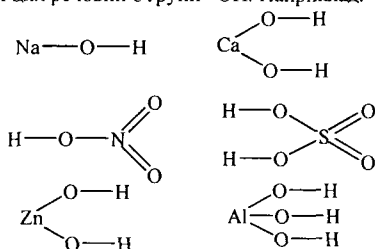


3.6 Амфотерні гідроксиди

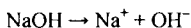
Амфотерні гідроксиди – це гідроксиди, утворені амфотерними оксидами, наприклад, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$

Як і амфотерні оксиди, амфотерні гідроксиди мають двоїсту природу, тобто здатні в хімічних реакціях виступати як основи (з речовинами кислотного характеру), або як кислоти (з речовинами основного характеру).

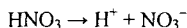
З порівняння структурних формул основ, кислот та амфотерних гідроксидів видно, що в молекулах усіх цих речовин є групи –ОН. Наприклад:



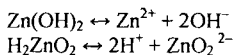
Різниця у властивостях обумовлена різною міцністю зв'язку між атомами Гідрогену та Оксигену в групі –ОН та атомом Оксигену цієї групи з атомами елементу, який утворив гідрат оксиду. В основах більш міцний зв'язок між Гідрогеном і Оксигеном і тому при їх дисоціації, а також в реакціях солеутворення, відщеплюється гідроксил-йон OH^- . Наприклад:



В кислотах міцніший зв'язок між атомом Оксигену та атомом кислотоутворюючого елемента і тому при їх дисоціації, а також в реакціях солеутворення, відщеплюється гідроген – йон H^+ . Наприклад:



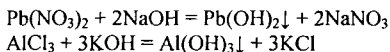
В молекулах амфотерних гідроксидів міцність цих зв'язків приблизно однакова, тому вони здатні дисоціювати як за основним, так і за кислотним типом, залежно від природи речовини, з якою вони взаємодіють. Наприклад:



Дисоціація амфотерних гідроксидів у водних розчинах практично не відбувається, тому що вони нерозчинні у воді. Такий розрив зв'язків має місце в реакціях солеутворення.

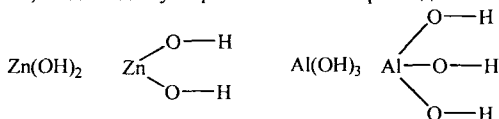
3.6.1 Одержання, хімічні формули та номенклатура амфотерних гідроксидів

Амфотерні гідроксиди можна одержувати дією лугів на розчини солей відповідних елементів. Наприклад:

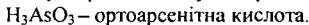


Так як амфотерні гідроксиди здатні взаємодіяти з лугами, при їх одержанні не слід застосовувати надлишок лугу.

Хімічні формули амфотерних гідроксидів та їх структурні формули записують так, як і формули основ, і відповідно утворюють назви. Наприклад:



Якщо кислотна функція амфотерного гідроксиду набагато сильніше виражена за основну, то хімічну формулу його звичайно записують так, як це прийнято для кислот і відповідно утворюють назву. Наприклад:

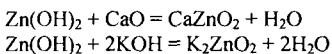


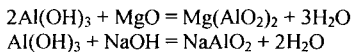
3.6.2 Властивості амфотерних гідроксидів

Амфотерні гідроксиди проявляють кислотну функцію при взаємодії з речовинами основної природи (основами та основними оксидами).

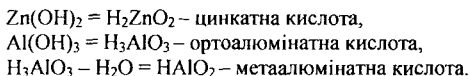
При нагріванні амфотерних гідроксидів з кристалічними основами або основними оксидами утворюються солі відповідних кислот.

Наприклад:

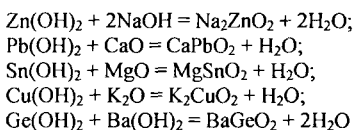




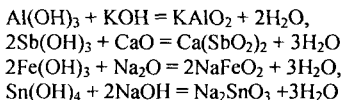
Для того, щоб навчитись писати рівняння реакцій амфотерних гідроксидів з речовинами основного характеру, слід записувати хімічні формули амфотерних гідроксидів так, як це прийнято для кислот. Наприклад:



При взаємодії амфотерного гідроксиду елемента зі ступенем окиснення +2 з речовинами основного характеру утворюється сіль відповідної кислоти. Наприклад:

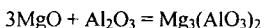


При взаємодії амфотерного гідроксиду елемента зі ступенем окиснення +3 або +4 з речовинами основної природи звичайно утворюються солі відповідних метакислот. Наприклад:

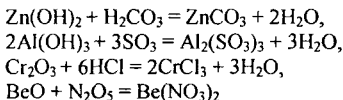


При нагріванні амфотерного гідроксиду або оксиду елемента зі ступенем окиснення +3 з надлишком основи або основного оксиду, можуть утворюватись солі відповідних ортокислот.

Наприклад:

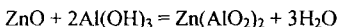


При взаємодії амфотерних гідроксидів та оксидів з речовинами кислотної природи (кислотами та кислотними оксидами) утворюються солі, при цьому амфотерні сполуки проявляють основні властивості. Наприклад:



При нагріванні двох амфотерних сполук (оксидів або гідроксидів) вони також взаємодіють з утворенням солі тієї кислоти, яка відповідає амфотерній сполуці з більш яскраво вираженою кислотною функцією.

Наприклад:



Контрольні питання

1 Визначте ступінь окиснення елементів у сполуках: $K_2Cr_2O_7$, $H_2B_4O_7$, $Fe_2(SO_4)_3$, HNO_3 , $Mg(HS)_2$, $[Cr(OH)_2]_2SO_4$.

2 За періодичною системою вкажіть, оксиди яких елементів є кислотними, яких – основними, яких – амфотерними.

3 Назвіть несолетворні оксиди.

4 Вкажіть, за яких умов проходять реакції кислотно-основної взаємодії?

5 Закінчіть рівняння реакцій, які відбуваються. Назвіть одержані сполуки.



6 Дайте визначення „кислоти“. Способи їх одержання.

7 Дайте визначення „основи“. Їх хімічні властивості.

8 Як взаємодіють амфотерні гідроксиди з речовинами кислотного та основного характеру. Навести приклади.

9 Назвіть кислоти: H_2Se , HBr , H_2CO_3 , $H_2B_4O_7$, H_2SO_3 , H_2SO_4 , $HClO$, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$, $HMnO_4$.

10 Назвіть солі: $K_2Cr_2O_7$, K_2MnO_4 , $[Al(OH)_2]_2SO_4$, $(AlOH)SO_4$, $(CoOH)Cl$, $Fe(HSO_4)_2$, $Fe(HSO_4)_3$.

ЛЕКЦІЯ 4

ОСНОВНІ КЛАСИ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК. СОЛІ. КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЗАЄМОДІЇ

Програмні питання:

- 4.1 Солі
 - 4.1.1 Середні солі
 - 4.1.2 Структурні формули середніх солей
 - 4.1.3 Номенклатура середніх солей
 - 4.1.4 Властивості середніх солей
 - 4.1.5 Одержання середніх солей
 - 4.1.6 Кислі солі
 - 4.1.7 Структурні формули кислих солей
 - 4.1.8 Номенклатура кислих солей
 - 4.1.9 Властивості кислих солей
 - 4.1.10 Одержання кислих солей
 - 4.1.11 Основні солі
 - 4.1.12 Структурні формули основних солей
 - 4.1.13 Номенклатура основних солей
 - 4.1.14 Властивості основних солей
 - 4.1.15 Одержання основних солей
 - 4.2 Кисотно-основні взаємодії
- Контрольні питання

4.1 Солі

Солями називаються речовини, до складу яких входять катіони металу або деякі складні катіони (наприклад, NH_4^+) та аніони кислот. До складу солей, крім катіонів металу, можуть входити ще Гідроген-йони, або, крім аніонів кислоти, – гідроксид-йони. Згідно з цим усі солі можна розділити на такі три групи: середні, кислі та основні.

4.1.1 Середні солі

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

Наприклад, сіль $CuSO_4$ можна розглядати як продукт заміщення двох Гідроген-йонів у сульфатній кислоті H_2SO_4 на один Cu^{2+} , або як продукт заміщення двох гідроксид-йонів OH^- в купрум (II) гідроксиді $Cu(OH)_2$ на один сульфат-йон SO_4^{2-} .

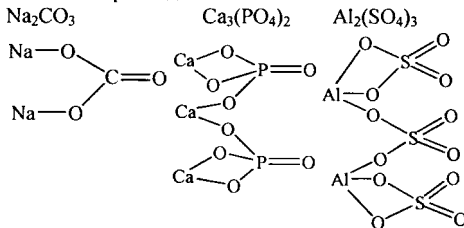
Для написання хімічних формул середніх солей потрібно катіони та аніони сполучати в молекулу згідно з їх валентностями, врахувавши, що молекули солей, як і інших сполук, електронейтральні. На першому місці в формулі молекули солі записують катіон, на другому – аніон.

Наприклад:

катіон	аніон	сіль
Na^+	NO_3^-	NaNO_3
Ca^{2+}	NO_3^-	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
Fe^{3+}	NO_3^-	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$
Na^+	SO_4^{2-}	Na_2SO_4
Ca^{2+}	SO_4^{2-}	CaSO_4
Fe^{3+}	SO_4^{2-}	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
Na^+	PO_4^{3-}	Na_3PO_4
Ca^{2+}	PO_4^{3-}	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Fe^{3+}	PO_4^{3-}	FePO_4

4.1.2 Структурні формули середніх солей

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



4.1.3 Номенклатура середніх солей

Назви середніх солей утворюють із двох слів в називному відмінку, з яких перше – назва катіону, а друге – назва аніону.

Наприклад:

Na_2S – натрій сульфід,

Na_2SO_3 – натрій сульфіт,

Na_2SO_4 – натрій сульфат,

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ – алюміній нітрат,

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – кальцій ортофосфат,

$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ – кальцій метафосфат,

KCl – калій хлорид,

KClO_3 – калій хлорат,

KClO_4 – калій перхлорат,

FeSO_4 – ферум(II) сульфат,

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – ферум(III) сульфат.

Для деяких солей вживають ще іноді тривіальні назви, наприклад: KClO_3 – бертолетова сіль, NaNO_3 – натрієва селітра тощо.

4.1.4 Властивості середніх солей

Солі за звичайних умов – це тверді речовини, для яких характерна йонна кристалічна ґратка. Розчинність солей у воді різноманітна: від дуже добре розчинних (KNO_3 , Na_2CO_3) до практично нерозчинних (AgCl , BaSO_4). Багато солей здатні кристалізуватись з певною кількістю молекул води, утворюючи *кристалогідрати*. Наприклад:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – купрум (II) сульфат пентагідрат,

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – натрій сульфат декагідрат.

В назвах кристалогідратів після назви солі, в якій обидва слова ставляться в називному відмінку, записують третє слово, складене з грецького числівника, який вказує кількість молекул води, та слова „гідрат“.

Деякі солі здатні сумісно кристалізуватись з водних розчинів, утворюючи подвійні солі, наприклад:

$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – калій-магній хлорид гексагідрат.

Для деяких кристалогідратів вживають іноді тривіальні назви. Так, наприклад, кристалогідрати загальної формули $\text{Me}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, де $\text{Me}^{2+} = \text{Zn}^{2+}$, Fe^{2+} , Ni^{2+} та інші називають купоросами (виняток: мідний купорос – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Кристалогідрати загальної формули

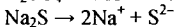
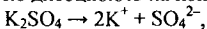
$\text{Me}^+\text{Me}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (або $\text{Me}_2^+\text{SO}_4 \cdot \text{Me}_2^{3+}(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$)

де $\text{Me}^+ = \text{K}^+$, Na^+ , NH_4^+ та $\text{Me}^{3+} = \text{Fe}^{3+}$, Al^{3+} , Cr^{3+} та інші називають *галунами*.

Наприклад:

$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – калій-хром (III) сульфат додекагідрат або калій-хромовий галун.

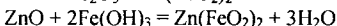
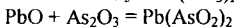
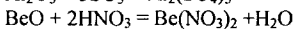
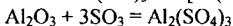
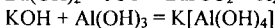
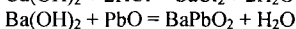
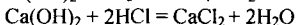
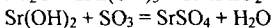
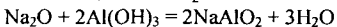
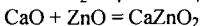
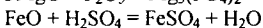
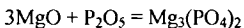
Переважаюча більшість солей є сильними електролітами, тобто практично повністю дисоціюють на йони у водному розчині. Наприклад:

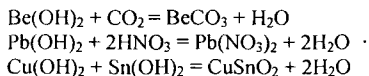


4.1.5 Одержання середніх солей

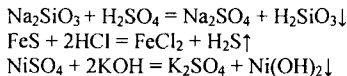
Найбільш загальними методами одержання середніх солей є:

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

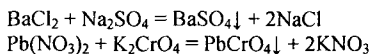




2) Взаємодія солей з кислотами та лугами

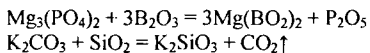


3) Реакції обміну в розчині між солями



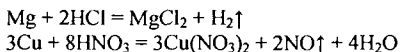
При одержанні солей цим та попереднім методами один з продуктів реакції повинен бути нерозчинним або газоподібним.

4) Взаємодія солей з кислотними оксидами

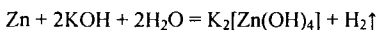


Реакція відбувається звичайно при нагріванні кристалічних речовин при високій температурі. Той ангідрид, який витісняється, повинен бути більш легким.

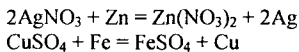
5) Взаємодія металів з кислотами



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



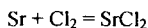
7) Взаємодія розчину солі з металом, більш активним за метал, що входить до складу солі (для визначення активності металів необхідно користуватися електрохімічним рядом металів):



8) Взаємодія деяких активних неметалів з лугами



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



4.1.6 Кислі солі

Кислі солі можна розглядати як продукти неповного заміщення Гідроген-катіонів в багатоосновній кислоті на катіони металу.

Іншими словами, кислі солі – це речовини, до складу молекул яких входять аніони кислоти та два різновиди позитивних йонів – катіони металу та Гідроген-катіон.

Наприклад:

кислота	середня сіль	кисла сіль
H_2SO_4	Na_2SO_4	$NaHSO_4$
H_2CO_3	$CaCO_3$	$Ca(HCO_3)_2$

В молекулах одноосновних кислот (HCl , HNO_3 та ін.) є тільки один атом Гідрогену здатний замішатися на катіон металу і тому *одноосновні кислоти кислих солей не утворюють*.

Для полегшення написання хімічних формул кислих солей необхідно пам'ятати, *що в складі кислої солі Гідроген- катіони та аніони кислоти складають єдине ціле – аніон кислої солі*. Валентність аніону кислої солі визначають як алгебраїчну суму валентностей аніону кислоти та Гідроген-катіонів.

Наприклад:

H_2SO_4	HSO_4^-	$-2 + 1 = -1$
H_2CO_3	HCO_3^-	$-2 + 1 = -1$
H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	$-3 + 2 = -1$
	HPO_4^{2-}	$-3 + 1 = -2$

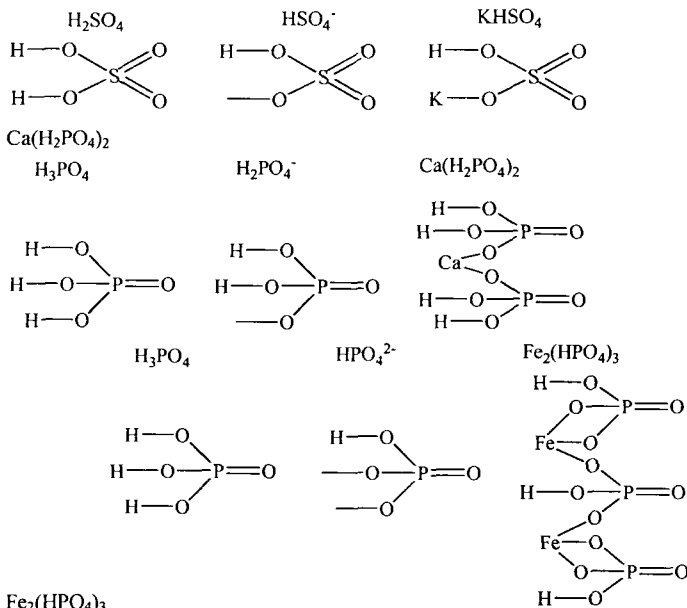
Знаючи валентність аніону кислої солі та катіону металу, легко написати хімічну формулу кислої солі. Наприклад:

катіон	аніон кислої солі	кисла сіль
Ca^{2+}	$H_2PO_4^-$	$Ca(H_2PO_4)_2$
Ca^{2+}	HPO_4^{2-}	$CaHPO_4$
Fe^{3+}	HSO_4^-	$Fe(HSO_4)_3$
Fe^{3+}	$H_2PO_4^-$	$Fe(H_2PO_4)_3$
Fe^{3+}	HPO_4^{2-}	$Fe_2(HPO_4)_3$

4.1.7 Структурні формули кислих солей

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

Наприклад: $KHSO_4$



$\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_3$
Тобто слід записати структурну формулу кислотного залишку стільки разів, скільки він міститься в формулі кислотої солі, і сполучити атоми металу з атомами Оксигену відповідним числом зв'язків у вигляді рисочок.

4.1.8 Номенклатура кислотних солей

Назви кислотних солей утворюються таким чином: назва металу + гідроген (дигідроген) (від гідрогеніум), якщо в аніоні кислотої солі міститься один атом Гідрогену, та дигідро, якщо їх є два

KHCO_3 – калій гідрогенкарбонат;

Na_2HPO_4 – натрій гідрогенортофосфат;

NaH_2PO_4 – натрій дигідрогенортофосфат;

CaHPO_4 – кальцій гідрогенортофосфат;

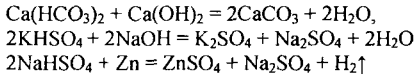
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ – кальцій дигідрогенортофосфат

$\text{Fe}(\text{HSO}_4)_3$ – ферум (III) гідрогенсульфат;

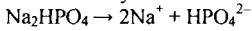
$\text{Mg}(\text{HS})_2$ – магній гідрогенсульфід.

4.1.9 Властивості кислотних солей

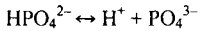
Кислі солі, завдяки наявності в їх молекулах Гідроген-йонів, проявляють деякі властивості кислот – здатні взаємодіяти з речовинами основного характеру з утворенням середніх солей, взаємодіяти з металами та ін. Наприклад:



У воді кислі солі практично повністю дисоціюють на катіони металу та аніони кислотного залишку.



Аніони кислотного залишку певною мірою здатні дисоціювати на Гідроген-катіон та аніони кислоти:



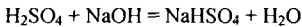
4.1.10 Одержання кислих солей

Кислі солі можна одержати:

1) При дії кислоти на середню сіль:



2) При неповній нейтралізації кислоти основою:

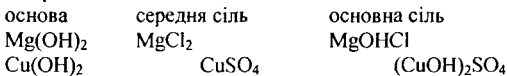


4.1.11 Основні солі

Основні солі можна розглядати як продукти неповного заміщення гідроксид-йонів багатокислотної основи або амфотерного гідроксиду на кислотні залишки

Іншими словами, основні солі – це речовини, до складу яких входять катіони металу та два різновиди аніонів – аніони кислотного залишку та гідроксид-йони.

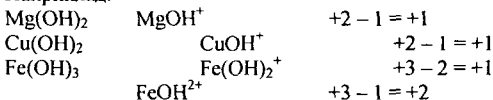
Наприклад:



В молекулах однокислотних основ (NaOH , TiOH та ін.) є тільки один гідроксид-йон і тому *однокислотні основи основних солей не утворюють*.

Для полегшення написання хімічних формул основних солей необхідно пам'ятати, що в складі основної солі гідроксид-йони та катіони металу складають єдине ціле – катіон основної солі, валентність якого визначають як алгебраїчну суму валентностей катіону металу та гідроксид-йонів.

Наприклад:



Знаючи валентність катіону основної солі та кислотного залишку, легко

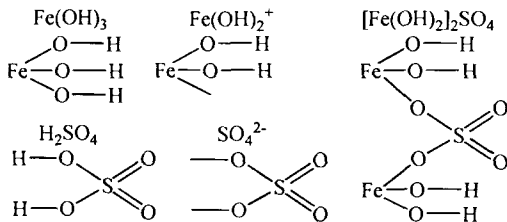
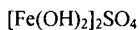
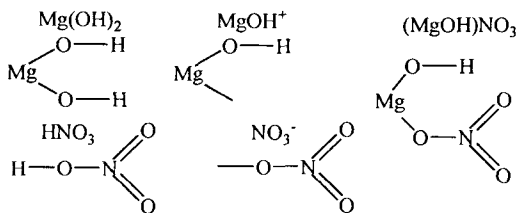
написати хімічну формулу основної солі.

Наприклад:

катион основної солі	кислотний залишок	основна сіль
MgOH ⁺	Cl ⁻	(MgOH)Cl
Fe(OH) ₂ ⁺	Cl ⁻	[Fe(OH) ₂]Cl
FeOH ²⁺	Cl ⁻	(FeOH)Cl ₂
MgOH ⁺	SO ₄ ²⁻	(MgOH) ₂ SO ₄
Fe(OH) ₂ ⁺	SO ₄ ²⁻	[Fe(OH) ₂] ₂ SO ₄
FeOH ²⁺	SO ₄ ²⁻	(FeOH)SO ₄

4.1.12 Структурні формули основних солей

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



4.1.13 Номенклатура основних солей

Назви основних солей утворюють, до назви катіону металу дописуючи слово гідроксо (від „гідрогеніум“ – водень, та „оксигеніум“ – кисень), якщо до складу основної солі входить одна група -OH, та дигідроксо, якщо їх є дві

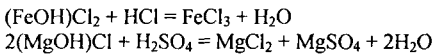
$(\text{MgOH})\text{Cl}$ – магнійгідроксо хлорид,

$\text{AlOH}(\text{NO}_3)_2$ – алюмінійгідроксо нітрат,
 $\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ – алюмінійдигідроксо нітрат;

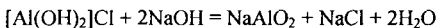
$(\text{FeOH})\text{SO}_4$ – ферум(III)гідроксо сульфат,
 $[\text{Fe}(\text{OH})_2]\text{SO}_4$ – ферум(III)дигідроксо сульфат.
Основні солі називають ще гідроксосолями.

4.1.14 Властивості основних солей

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

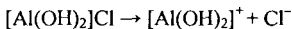


Якщо гідроксид амфотерний, то і основна сіль, яка походить від нього, проявляє амфотерні властивості



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

Наприклад:

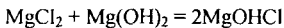


Дальша дисоціація катіону основної солі практично не відбувається.

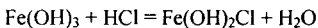
4.1.15 Одержання основних солей

Основні солі можна одержати:

1) При дії основи на середню сіль цієї ж основи



2) При неповній нейтралізації основи або амфотерного гідроксиду кислотою:



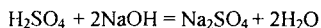
4.2 Кислотно-основні взаємодії

У попередніх розділах при огляді властивостей оксидів, основ, кислот і амфотерних гідроксидів, ми вже розглядали рівняння реакцій взаємодії речовин основної природи з речовинами кислотної природи, тобто *кислотно-основної взаємодії*. Зупинимось ще раз детальніше на складанні рівнянь таких реакцій.

Нагадаємо, що речовини основного характеру (основні оксиди, основи) не здатні взаємодіяти між собою; речовини кислотного характеру (кислотні оксиди, кислоти)

також між собою не взаємодіють. Речовини основної природи здатні взаємодіяти з речовинами кислотної природи і продуктом такої взаємодії завжди є солі.

Розглянемо, наприклад, взаємодію сульфатної кислоти H_2SO_4 з натрій гідроксидом NaOH :



Продуктом реакції є сіль – натрій сульфат і вода.

Аналогічно відбуваються реакції між кислотами та амфотерними гідроксидами, які у цьому випадку поведуть себе як основи.

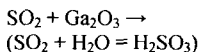
Для написання формули солі від речовини основного характеру на першому місці записуємо катіон металу, а від речовини кислотного характеру – аніон кислотного залишку і розставляємо індекси у сполуці згідно властивостей металу і кислотного залишку.

Подібно до кислот, взаємодіють з речовинами основного та амфотерного характеру кислотні оксиди.

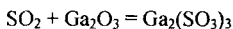
Наприклад:



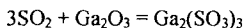
Для правильного написання формули продукту реакції слід визначити, сіль якої кислоти утворюється. Якщо вам важко відразу написати формулу солі, *виведіть під формулою кислотного оксиду формулу відповідної йому кислоти*. Для цього слід записати рівняння реакції взаємодії кислотного оксиду з водою



Отже, утворюється сіль сульфатної кислоти

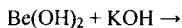


Розставляємо коефіцієнти в рівнянні реакції:

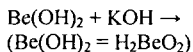


При взаємодії з речовинами основного характеру амфотерні сполуки, як відомо, виявляють свою кислотну функцію – поведуть себе як кислотні оксиди чи кислоти. При цьому здебільшого утворюються солі метакислот, і тільки при великому надлишкові основи – солі ортокислот.

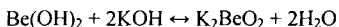
Пригадаємо спочатку рівняння реакцій для елементів, які виявляють у амфотерних гідроксидах ступінь окиснення +2. Наприклад:



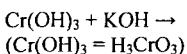
У цьому випадку амфотерний гідроксид $\text{Be}(\text{OH})_2$, взаємодіючи з основою, поводить себе як кислота. Тому запишемо його формулу у вигляді кислоти:



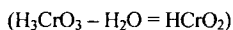
Далі, як звичайно, записуємо формули продуктів реакції – калій берилату та води і підбираємо коефіцієнти:



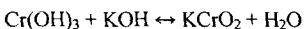
Аналогічно при написанні рівнянь реакцій з основами амфотерних гідроксидів, в яких елементи виявляють ступінь окиснення +3, слід спочатку формулу гідроксиду записати у формі кислоти. Наприклад:



враховуючи, що звичайно утворюються солі метаакислоти, слід записати її формулу

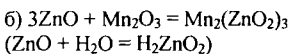
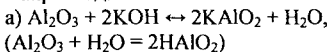


Далі, як звичайно, записуємо формули продуктів реакції – калій метакроміту та води і підбираємо коефіцієнти:



Подібно записуємо рівняння реакцій амфотерних оксидів з основами чи основними оксидами. Спочатку виводимо формулу кислоти, яка відповідає амфотерному оксидові, а потім записуємо формули продуктів реакції й підбираємо коефіцієнти.

Наприклад:

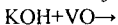
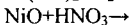
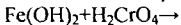


Контрольні питання

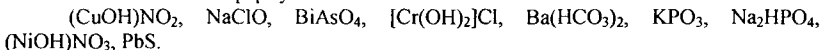
1 Що таке мета- та ортокислоти? Наведіть приклади.

2 Класифікація солей. Способи їх одержання.

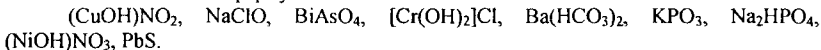
3 Закінчіть рівняння тих реакцій, які проходять:



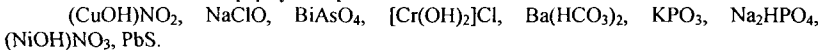
4 Випишіть формули кислих солей:



5 Випишіть формули основних солей:



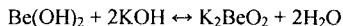
6 Випишіть формули середніх солей:



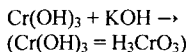
7 Напишіть хімічні формули солей:

амоній нітрит, берилійгідроксо хлорид, калій дигідрогенортоарсенат, ферум(II)

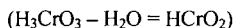
Далі, як звичайно, записуємо формули продуктів реакції – калій берилату та води і підбираємо коефіцієнти:



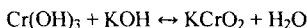
Аналогічно при написанні рівнянь реакцій з основами амфотерних гідроксидів, в яких елементи виявляють ступінь окиснення +3, слід спочатку формулу гідроксиду записати у формі кислоти. Наприклад:



враховуючи, що звичайно утворюються солі мета-кислоти, слід записати її формулу

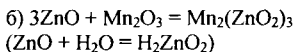
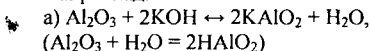


Далі, як звичайно, записуємо формули продуктів реакції – калій метакроміту та води і підбираємо коефіцієнти:



Подібно записуємо рівняння реакцій амфотерних оксидів з основами чи основними оксидами. Спочатку виводимо формулу кислоти, яка відповідає амфотерному оксидові, а потім записуємо формули продуктів реакції й підбираємо коефіцієнти.

Наприклад:



Контрольні питання

- 1 Що таке мета- та ортокислоти? Наведіть приклади.
- 2 Класифікація солей. Способи їх одержання.
- 3 Закінчіть рівняння тих реакцій, які проходять:
 $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{CrO}_4 \rightarrow$
 $\text{NiO} + \text{HNO}_3 \rightarrow$
 $\text{KOH} + \text{VO} \rightarrow$
- 4 Випишіть формули кислих солей:
 $(\text{CuOH})\text{NO}_2$, NaClO , BiAsO_4 , $[\text{Cr}(\text{OH})_2]\text{Cl}$, $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$, KPO_3 , Na_2HPO_4 ,
 $(\text{NiOH})\text{NO}_3$, PbS .
- 5 Випишіть формули основних солей:
 $(\text{CuOH})\text{NO}_2$, NaClO , BiAsO_4 , $[\text{Cr}(\text{OH})_2]\text{Cl}$, $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$, KPO_3 , Na_2HPO_4 ,
 $(\text{NiOH})\text{NO}_3$, PbS .
- 6 Випишіть формули середніх солей:
 $(\text{CuOH})\text{NO}_2$, NaClO , BiAsO_4 , $[\text{Cr}(\text{OH})_2]\text{Cl}$, $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$, KPO_3 , Na_2HPO_4 ,
 $(\text{NiOH})\text{NO}_3$, PbS .
- 7 Напишіть хімічні формули солей:
амоній нітрит, берилійгідроксо хлорид, калій дигідрогенортоарсенат, ферум(II)

гідрогенсульфат, натрій хлорат, берилійгідроксо сульфат, натрій гідрогенортофосфат, кальцій гіпохлорит, хром(III)дигідроксо нітрат.

8 Чи можуть утворювати основні солі однокислотні основи? Чому?

ЛЕКЦІЯ 5

ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК. БУДОВА МОЛЕКУЛ ТА КРИСТАЛІВ

Програмні питання:

- 5.1 Хімічний зв'язок за методом валентних зв'язків (МВЗ). σ - та π -зв'язки
- 5.2 Утворення хімічного зв'язку гібридними орбіталями
- 5.3 Донорно-акцепторний механізм утворення ковалентного зв'язку
- 5.4 Поляризація хімічного зв'язку та молекул. Диполі
- 5.5 Йонний зв'язок
- 5.6 Водневий зв'язок
- 5.7 Міжмолекулярна взаємодія
- 5.8 Будова твердого тіла. Агрегатні стани речовини
- 5.9 Тверді речовини. Кристалічний та аморфний стани
- 5.10 Будова кристалів. Кристалічні ґратки

5.1 Хімічний зв'язок за методом валентних зв'язків (МВЗ)

Проблема хімічного зв'язку є центральною в хімії, адже у природі та на практиці людина має справу не з окремими атомами, а з речовинами. Навіть зовсім прості речовини, як правило, складаються не менш як з двох атомів, хімічно зв'язаних між собою. Наприклад, прості речовини – газоподібні водень, кисень, азот та інші складаються із двоатомних молекул H_2 , O_2 , N_2 . Якщо ж взяти просту тверду речовину, то вона складається з великої кількості атомів, хімічно зв'язаних між собою. Наприклад, залізо масою 56 г містить $6,02 \cdot 10^{23}$ атомів, які утворюють кристалічну ґратку.

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

Вперше квантово-хімічний розрахунок утворення хімічного зв'язку проведений в 1927 р. В. Гейтлером та Ф. Лондоном для молекули водню з метою дослідження її будови. На рис. 5.1 показана залежність енергії двоатомної системи ($H + H$) від відстані між ними.

В результаті наукових досліджень одержано рівняння, що дозволяє знайти залежність потенціальної енергії E системи з двох атомів Гідрогену від віддалі r між ядрами цих атомів. При цьому виявилось, що результати розрахунку залежать від того, однакові чи протилежно направлені спіни взаємодіючих електронів. При однаково направлених спінах (рис. 5.1, крива *а*) зближення атомів приводить до зростання енергії системи. В цьому випадку для зближення атомів необхідна затрата енергії, так що цей процес є енергетично невигідним і хімічний зв'язок між атомами не утворюється. При протилежно направлених спінах (рис. 5.1, крива *б*) зближення атомів до деякої віддалі r_0 супроводжується зменшенням енергії системи. При $r = r_0$ система володіє найменшим запасом енергії, тобто знаходиться в найбільш стійкому стані; при подальшому зближенні атомів потенціальна енергія знову зростає. Це ж і означає, що у випадку протилежно направлених спінів електронів утворюється молекула H_2 – стійка система з двох атомів водню, що знаходяться на певній віддалі один від одного.

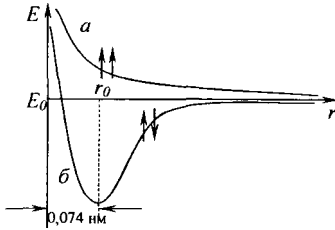


Рисунок 5.1 – Енергія системи, що складається з двох атомів Гідрогену:
a – при однаково направлених спінах електронів;
b – при протилежно направлених спінах;
 E_0 – енергія системи з двох атомів, що не взаємодіють між собою;
 r_0 – між’ядерна відстань в молекулі водню.

Мінімум енергії системи спостерігається на відстані 0,074 нм, тобто перекриття орбіталей відбувається на 0,016 нм, враховуючи, що радіус атома Гідрогену дорівнює 0,053 нм. Внаслідок такого взаємодіяння густина негативного електричного заряду в між’ядерній віддалі збільшується. Позитивно заряджені ядра атомів притягуються до області перекривання електронних хмар, в результаті чого утворюється стійка молекула (рис. 5.2). Таким чином, хімічний зв’язок здійснюється шляхом утворення пари електронів з протилежно направленими спінами, які належать обом атомам в однаковій мірі. Такий тип зв’язку називається *ковалентним неполярним* і є σ -зв’язком.

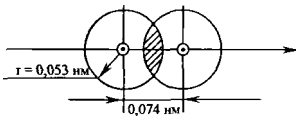
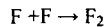
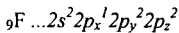


Рисунок 5.2 – Схема перекривання атомних орбіталей в молекулі водню

З позицій МВЗ розглянемо утворення молекули фтору F_2 . Умовно утворення хімічного зв’язку в молекулі фтору пояснюється зближенням двох атомів Фтору:



Електронна формула зовнішнього енергетичного рівня атома Фтору записується таким чином:



В молекулі F_2 хімічний зв’язок утворюється за рахунок $2p_x$ -орбіталей, що перекриваються, і містять по одному неспареному електрону, причому спіни їх протилежно напрямлені (рис. 5.3).

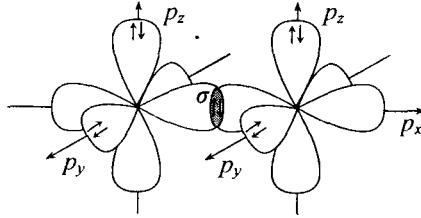
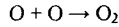


Рисунок 5.3 – Схема перекривання атомних орбіталей в молекулі флуору

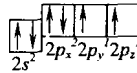
Даний тип зв'язку, утворений при перекриванні орбіталей p_x-p_x , які в однаковій мірі належать обидвом атомам, також є ковалентним неполярним зв'язком і є σ -зв'язком. Енергія зв'язку становить 0,151 кДж/моль, між'ядерна віддаль r рівна 0,142 нм.

Розглянемо схему утворення хімічних зв'язків у молекулі кисню O_2 .

Умовно утворення хімічного зв'язку в молекулі кисню пояснюється зближенням двох атомів Оксигену:



Електронна будова атома Оксигену має вигляд
 ${}_8O \dots 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$



Виходячи із формули, при зближенні атомів Оксигену утворюється один σ -зв'язок внаслідок перекриття p_x-p_x -орбіталей. Шляхом перекривання p_z-p_z орбіталей, напрямлених перпендикулярно осі зв'язку, утворюються дві області перекривання, розташовані по обидві сторони від цього зв'язку (рис. 5.4).

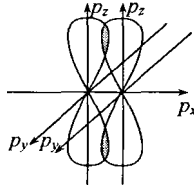


Рисунок 5.4 – Схема утворення π -зв'язку

Такий *ковалентний зв'язок*, утворений в площині, перпендикулярній до площини зближення атомів і має дві області перекривання, називається π -зв'язком. Схема утворення зв'язків в молекулі кисню представлена на рис. 5.5.

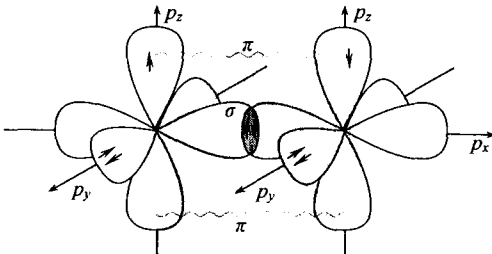
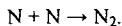


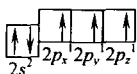
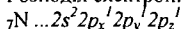
Рисунок 5.5 – Схема перекривання атомних орбіталей в молекулі кисню

В молекулі кисню утворюються дві спільні електронні пари з протилежно напрямленими спінами, внаслідок цього вона не повинна бути магнітною. Експериментально ж доведено, що молекула кисню має парамагнітні властивості, які можна пояснити тільки згідно методу молекулярних орбіталей. Енергія зв'язку становить 494 кДж/моль, між'ядерна віддаль – $r = 0,121$ нм.

З позиції МВЗ розглянемо утворення молекули азоту N_2 :



Розподіл електронів атома Нітрогену записується як:



На кожній із p -орбіталей знаходиться по одному електрону, тобто вони є валентними і при зближенні двох атомів Нітрогену утворюється один σ -зв'язок внаслідок перекривання атомних орбіталей p_x-p_x та два π -зв'язки внаслідок перекривання атомних орбіталей p_y-p_y та p_z-p_z (рис. 5.6.). Енергія зв'язку рівна 941 кДж/моль, віддаль між двома атомами азоту – 0,11 нм.

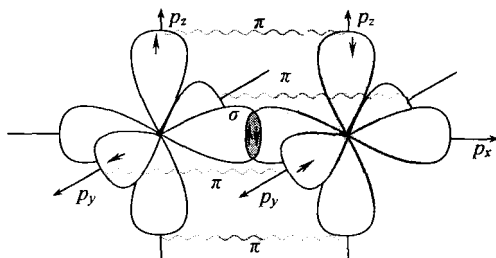
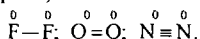
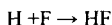


Рисунок 5.6 – Схема утворення хімічних зв'язків в молекулі азоту (N_2)

В методі валентних зв'язків одним із найголовніших питань є питання валентності. Остання, відповідно до цього методу, визначається кількістю атомних орбіталей, які приймають участь в утворенні хімічного зв'язку. В розглянутих нами випадках *валентність фтору дорівнює одиниці, кисню – двом, азоту – трьом. Ступінь окиснення, тобто умовна величина, що характеризує здатність атомів відштовхувати чи притягувати електрони, для даних елементів рівна нулю:*



З позиції МВЗ розглянемо утворення молекули флуороводню HF:



Розподіл електронів атомів Гідрогену і Фтору зазначено вище. В даному випадку хімічний зв'язок утворюється при перекриванні p_x -орбіталі атома Фтору і

s-орбіталі атома Гідрогену.

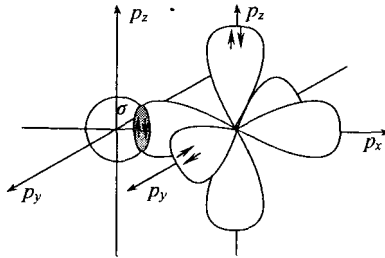


Рисунок 5.7 – Схема перекривання атомних орбіталей в молекулі HF

Він також є ковалентним зв'язком, але, внаслідок різного значення електронегативностей атомів, що утворюють молекулу, спільна електронна пара зміщена до атома Флуору як до атома з більшим значенням електронегативності: H→F.

Такий тип зв'язку є ковалентним полярним.

5.2 Утворення хімічного зв'язку гібридними орбіталями. Валентні електрони. Збудження атомів. Гібридизація орбіталей

Розглянемо валентність із позицій методу валентних зв'язків атомів елементів другого періоду.

Електронна формула літію – ${}_3\text{Li } 1s^2 2s^1$,

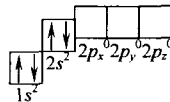
Схема будови атома:



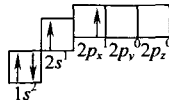
Валентність літію – одиниця, на s-орбіталі знаходиться один неспарений електрон.

Електронна формула берилію – ${}_4\text{Be } 1s^2 2s^2$,

Схема будови атома:



В даному стані, який називається **незбудженим**, валентність берилію рівна нулю, тобто немає неспарених електронів, здатних утворювати хімічні зв'язки. У сполуках берилій двовалентний внаслідок **можливості розпаровування** s-електронів зовнішнього енергетичного рівня і розміщення їх на p-орбіталі.



Розпаровування відбувається за рахунок енергії, яка виділяється при хімічній взаємодії берилію, атом останнього переходить в так званий „**збуджений стан**“. Отже, **збудження атомів** – це розпаровування електронів в межах одного енергетичного рівня. Встановлено, що хімічні зв'язки, які утворюються за рахунок цих двох електронів на відповідних орбіталах – рівноцінні. Це означає, що відбувається вирівнювання хвильових функцій 2s- і 2p-орбіталей. Замість індивідуальних s- та p-орбіталей виникають дві однакові орбіталі – **гібридні** орбіталі, які в просторі мають

форму несиметричних вісімок і розташовуються під кутом 180° одна відносно одної. Схематично процес sp -гібридизації показаний на рис. 5.8.

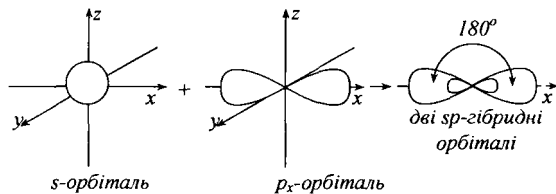


Рисунок 5.8 – sp -гібридизація валентних орбіталей

Цікаво, що гібридні орбіталі відрізняються від вихідних як за формою, так і за запасом енергії. Будова сполук берилію підтверджує таку модель. Наприклад, MB_3 із застосуванням гібридних орбіталей добре пояснює будову молекули $BeCl_2$ (рис. 5.9), де хімічний зв'язок утворюється за рахунок двох sp -гібридних орбіталей атома берилію та $3p_x$ -орбіталей атомів хлору.

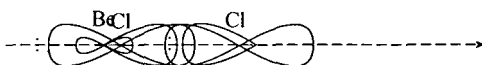
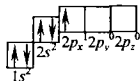


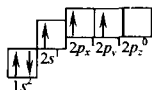
Рисунок 5.9 – Схема утворення зв'язків у молекулі $BeCl_2$

Розглянемо утворення зв'язків у молекулі BCl_3 .

Електронна формула бору – $1s^2 2s^2 2p^1$, схема будови атома:



Валентність атома Бору в незбудженому стані рівна одиниці (за кількістю неспарених електронів). Внаслідок розпаровування електронів схема будови атома Бору у збудженому стані записується так:



В результаті атом Бору стає тривалентним. Відомо, що валентні орбіталі є рівноцінними внаслідок процесу sp^2 -гібридизації, які умовно зображають у вигляді несиметричних вісімок, розміщених в просторі під кутом 120° (рис. 5.10).

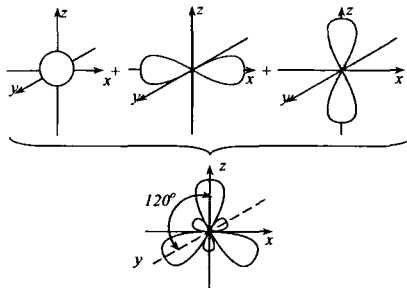


Рисунок 5.10 – sp^2 -гібридизація валентних орбіталей

На рисунку 5.11 показано схему утворення зв'язків у молекулі BCl_3 .

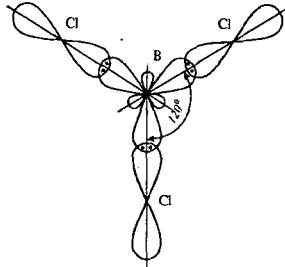


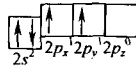
Рисунок 5.11 – Схема утворення зв'язків у молекулі BCl_3

Хімічні зв'язки утворюються внаслідок перекривання sp^2 -гібридних орбіталей атома бору та $2p_x$ -орбіталей атомів хлору. Будова молекули підтверджена експериментально.

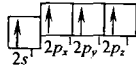
Розглянемо схему утворення зв'язків у молекулі метану CH_4 .

Скорочена електронна формула атома Карбону:

${}_6\text{C} \dots 2s^2 2p^2$, схема будови атому:



Валентність Карбону в такому стані рівна двом, але при збудженні атома відбувається розпаровування електронів згідно схеми:



і валентність його рівна чотирьом. На практиці встановлено, що всі чотири орбіталі є рівноцінними внаслідок їх гібридизації і утворення чотирьох нових sp^3 -гібридних орбіталей (рис. 5.12).

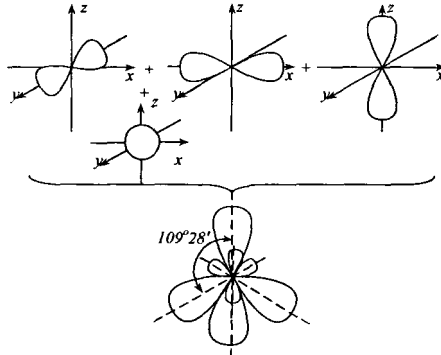


Рисунок 5.12 – sp^3 -гібридизація валентних орбіталей

В просторі вони розташовані в тетраедричній координації.

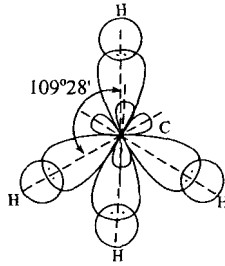
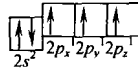


Рисунок 5.13 – Схема утворення зв'язків у молекулі CH_4
Хімічні зв'язки в CH_4 утворюються внаслідок перекривання sp^3 -гібридних орбіталей Карбону та s -орбіталей атомів Гідрогену (рис.5.13).

Розглянемо схему утворення зв'язків у молекулі амоніаку NH_3 .

Електронна формула атома Нітрогену ${}^7\text{N} \dots 2s^2 2p^3$, схема будови атома:



При утворенні сполук у атомі Нітрогену також можлива гібридизація орбіталей, але в цьому випадку на чотирьох sp^3 -гібридних орбіталях буде розташовано п'ять електронів, тобто на одній з орбіталей буде знаходитись два електрони, і вона не є валентною. Схема утворення зв'язків у молекулі NH_3 показана на рис. 5.14.

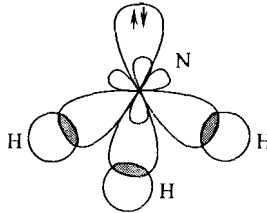
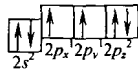


Рисунок 5.14 – Схема утворення зв'язків у молекулі амоніаку NH_3

Розглянемо схему утворення молекули води H_2O .

Електронна формула Оксигену ${}^8\text{O} \dots 2s^2 2p^4$, схема будови атома:



В атомі Оксигену також відбувається sp^3 -гібридизація, і тоді на чотирьох sp^3 -гібридних орбіталях розташовуються шість електронів, тобто дві орбіталі будуть валентними, а дві – невалентними (незв'язуючими) (рис. 5.15).

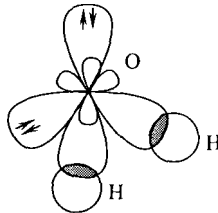


Рисунок 5.15 – Схема утворення зв'язків у молекулі H_2O

Розглянута будова молекул CH_4 , NH_3 , H_2O також підтверджується експериментально. Для молекули CH_4 кут $109^\circ 28'$ відповідає куту ідеального тетраедра. Але в молекулах амоніаку та води відбувається зменшення валентного кута відповідно до 107° та 105° . Це пояснюється тим, що молекула CH_4 є симетричною, а в молекулі NH_3 є одна незв'язуюча орбіталь, на якій міститься два електрони, в молекулі води таких орбіталей – дві. Наявність орбіталей, на яких містяться спарені електрони, що дещо відштовхуються, призводить до зменшення валентного кута.

5.3 Донорно-акцепторний механізм утворення ковалентного зв'язку

Утворення хімічного зв'язку можливе також внаслідок перекривання орбіталі одного з атомів, що має пару електронів з вільною (вакантною) орбіталлю іншого атома. Такий механізм виникнення ковалентного зв'язку називається донорно-акцепторним. Атом з неподіленою електронною парою є донором, атом, який надає вільну орбіталь – акцептором.

Класичним прикладом донорно-акцепторного механізму утворення ковалентного зв'язку є взаємодія амоніаку з протоном водню H^+ . Атом Нітрогену є донором електронів, оскільки в молекулі амоніаку він має невалентну орбіталь з двома електронами (рис.5.16). Протон водню H^+ , маючи вільну s-орбіталь, є акцептором.

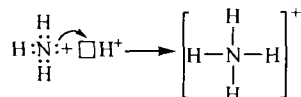


Рисунок 5.16 – Схема утворення NH_4^+

В катіоні амонію NH_4^+ Нітроген чотиривалентний, ступінь окиснення Нітрогену рівний -3 . Йон амонію – симетричний, один позитивний заряд рівномірно розподіляється на всі чотири атоми водню.

Утворення йону гідроксонію H_3O^+ також здійснюється за донорно-акцепторним механізмом.

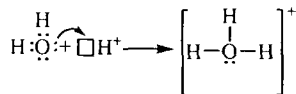


Рисунок 5.17 – Схема утворення H_3O^+

Зв'язок, утворений за донорно-акцепторним механізмом, не відрізняється за властивостями від ковалентного зв'язку, що утворюється за рахунок утворення спільних електронних пар взаємодіючих атомів.

Донорно-акцепторний механізм утворення ковалентного зв'язку має особливо велике значення при утворенні так званих координаційних сполук, в яких акцепторами найчастіше є йони металів (Zn^{2+} , Ag^+ , Au^+ , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} тощо) з вільними (вакантними) орбіталями. Акцепторами можуть бути також неметали, наприклад, бор в сполуці $\text{H}[\text{BF}_4]$ або кремній у сполуці $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$. Донорами електронів можуть бути нейтральні молекули (H_2O , NH_3) або негативно заряджені йони (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , тощо).

5.4 Поляризація хімічного зв'язку та молекул. Диполі

Розглядаючи хімічні зв'язки в молекулі метану (рис. 5.13) між атомом Карбону і атомами Гідрогену, зрозуміло, що електронна густина по лінії хімічного зв'язку збільшується в напрямку атома з більшим значенням

електронегативності, тобто Карбону, так як $\chi(\text{C}) = 2,5$; $\chi(\text{H}) = 2,1$ (за Полінгом).

Внаслідок цього, атом Карбону буде мати надлишок негативної електрики, а атом Гідрогену матиме надлишок позитивної електрики. Таким чином, по лінії хімічного зв'язку утворюється два полюси (диполь), тобто хімічний зв'язок володіє певною полярністю. Незважаючи на те, що сумарний заряд диполя рівний нулю, в просторі, що його оточує, утворюється електричне поле, показане на рис. 5.18.

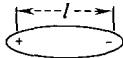


Рисунок 5.18 – Електричне поле диполя.

Якщо ж розглянути молекулу аміаку, то тут і окремі зв'язки, і молекула в цілому є полярною, бо вона є *несиметричною*.

Полярність молекули (або зв'язку) кількісно характеризується дипольним моментом μ , який у випадку двоатомної молекули дорівнює добутку довжини диполя l (відстань між зарядами) на величину заряду одного полюса $-q$:

$$\mu = q \cdot l$$

Порядок величини заряду такий, як і заряд електрона, тобто 10^{-19} Кл; довжина диполя має значення порядку діаметра атома, тобто 10^{-8} см (10^{-10} м). Тому дипольний момент виражається величиною порядку 10^{-29} Кл·м. Дипольний момент вимірюють у дебаях (D) на честь голандського фізика П. Дебая: $1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Значення дипольних моментів ковалентних молекул містяться в межах 0–4 D, а йонних 4–11 D. Наприклад, $\mu(\text{HCl})=1,11 \text{ D}$; $\mu(\text{NH}_3)=1,42 \text{ D}$; $\mu(\text{H}_2\text{O})=1,84 \text{ D}$; $\mu(\text{HF})=1,86 \text{ D}$. Найполярнішою серед вказаних є молекула HF.

При переході від неполярного хімічного зв'язку до максимальної поляризації фактично відбувається перехід від „чисто“ ковалентного зв'язку до йонного. Наприклад $\mu(\text{Cl}_2)=0,0 \text{ D}$; $\mu(\text{HCl})=1,11 \text{ D}$; $\mu(\text{KCl})=10,27 \text{ D}$. Калій хлорид вважається йонною сполукою, хоча, треба мати на увазі, що „чисто“ йонних сполук не буває.

Полярність зв'язку в молекулі може змінюватись під впливом зовнішнього електричного поля і молекул, з якими вона взаємодіє. Внаслідок поляризації зв'язку може відбуватися його розрив з переходом зв'язуючої електронної пари до одного з атомів і з утворенням негативно та позитивно заряджених йонів.

5.5 Причини полярності молекул

1. Для *двоатомних* молекул їх дипольний момент, тобто полярність залежить від того, з однакових чи різних атомів складається молекула. У випадку:

а) однакових атомів (молекул типу A_2) молекула є неполярною ($\mu = 0$, $\Delta\chi(\text{H}_2; \text{N}_2; \text{O}_2) = 0$)

б) різних атомів (молекул типу AB) полярність молекул залежить від різниці χ атомів ($\Delta\chi(\text{CsF}) = 3,3$, а $\mu(\text{CsF}) = 10,2 \text{ D}$; $\Delta\chi(\text{HCl}) = 1,4$, а $\mu(\text{HCl}) = 1,11 \text{ D}$).

2. Для *багатоатомних* молекул полярність μ залежить від χ складових та просторової будови даної молекули (у випадку симетричності будови $\mu = 0$).

Молекула типу AB_2

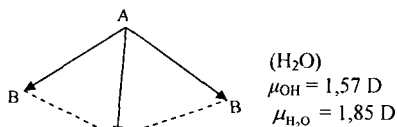
а) лінійної будови



$$\mu_{\text{CO}_2} = 0$$

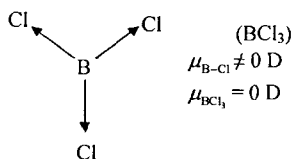
Молекула CO_2 є неполярною, бо вона симетрична, хоча зв'язки $\text{C}=\text{O}$ є полярними.

б) кутової будови



Зв'язки OH є полярними, молекула H_2O також є полярною, бо вона є несиметрична.

Молекула типу AB_3



Молекула BCl_3 є неполярною, бо вона симетрична, хоча зв'язки $\text{B}-\text{Cl}$ є полярними.

Молекула NH_3 (див. рис. 5.14) є полярною, бо вона несиметрична ($\mu_{\text{NH}_3} = 1,5 \text{ D}$).

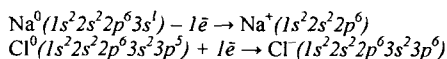
Молекула типу AB_4

Молекула CH_4 (див. рис. 5.13) є неполярною, бо вона є симетричною, хоча зв'язки $\text{C}-\text{H}$ є полярними ($\mu_{\text{CH}_4} = 0 \text{ D}$).

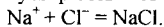
Молекула CH_3Cl вже полярна, бо вона має атом Хлору, який порушує симетрію молекули ($\mu_{\text{CH}_3\text{Cl}} \neq 0 \text{ D}$).

5.6 Йонний зв'язок

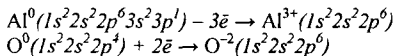
Зв'язок такого типу здійснюється між атомами з великою різницею в електронегативностях. Йонний зв'язок утворюється між активними металами та активними неметалами (наприклад катіони Na^+ , K^+ , аніони F^- , Cl^-), або складними частинками (наприклад, катіон NH_4^+ , аніони OH^- , NO_3^- , SO_4^{2-}). Йонний зв'язок треба розглядати як граничний випадок полярного ковалентного зв'язку, коли пара електронів, яка утворює зв'язок, настільки зміщена до одного з атомів, що практично вона належить тільки цьому атому. Розглянемо утворення йонного зв'язку на прикладі NaCl . При утворенні даного виду зв'язку атоми переходять в йони зі стійкими електронними конфігураціями:



За рахунок електростатичних сил притягання між протилежно зарядженими йонами утворюється зв'язок:



Згідно цього можна розглянути утворення будь-якої йонної сполуки, наприклад Al_2O_3 :



На два атоми алюмінію припадає три атоми кисню – Al_2O_3 .

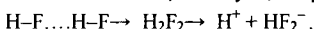
Характерною ознакою йонного зв'язку є його ненасиченість та ненапрявленість в просторі. Внаслідок цього енергетично найвигідніше, коли кожний йон оточений максимальним числом йонів протилежного знаку. При цьому утворюються не молекули, а великі агрегати – кристали.

Як вказувалось раніше, „чисто“ йонного зв'язку немає. Навіть в кристалі NaCl ні натрій, ні хлор не мають заряду плюс чи мінус один. Їх заряд дорівнює 0,94 заряду електрона.

5.7 Водневий зв'язок

Водневий зв'язок пояснюється здатністю атома Гідрогену, сполученого з атомом сильно електронегативного елемента (F, O, N, Cl, S, B та ін.), утворювати ще один хімічний зв'язок з електронегативним елементом. Суть утворення зв'язку полягає в тому, що атом Гідрогену, маючи малий розмір, здатний до сильної поляризованості, і його єдиний електрон зміщується до атома сильно електронегативного елемента. Перетворюючись в протон, ядро атома водню майже втрачає електронну хмару, атом же сильно електронегативного елемента набуває значного ефективного негативного заряду. Між протоном водню та негативно зарядженим атомом полярно-ковалентної молекули виникає електростатична взаємодія, яка призводить до утворення водневого зв'язку.

Виходячи з цього, молекули, наприклад, флуороводно подвоєні:



Молекули води утворюють полімери $(\text{H}_2\text{O})_n$ ажурної просторової структури, в якій кожний атом Оксигену розміщений у центрі тетраедра, у вершинах якого знаходяться атоми Гідрогену. Це призводить до аномально високих температур топлення льоду та кипіння води, великих значень теплоємності. Полярний зв'язок O–H у молекулі води має енергію 457 кДж/моль, а водневий зв'язок між молекулами води дорівнює лише 42 кДж/моль. Величина n залежить від температури, тому водяна пара за звичайних температур має $n > 1$ і молекулярна маса газуватої води становить 36,54 і т.д. В рідкому стані, а також в твердому $n \rightarrow \infty$, атом Оксигену кожної молекули бере участь в утворенні двох водневих зв'язків згідно схеми на рис. 5.19.

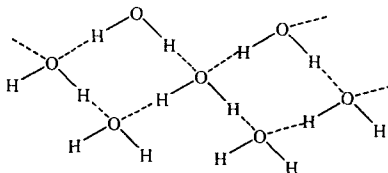


Рисунок 5.19 – Просторова структура льоду

Умовно виходить, що водневий зв'язок приводить до того, що кожний атом Оксигену в молекулі води зв'язується з чотирма атомами Гідрогену. Утворюються два валентні та два водневі або протонні зв'язки.

Енергія водневого зв'язку становить 8–40 кДж/моль і значно менша за енергію звичайного ковалентного зв'язку 150–400 кДж/моль. Наявність водневого зв'язку, який має значний вплив при асоціації молекул, кристалізації, розчиненні, електролітичній дисоціації, в хімії органічних сполук, полімерів, білків, часто визначає фізико-хімічні властивості речовин.

5.8 Міжмолекулярна взаємодія

Між молекулами може відбуватися як електростатична, так і донорно-акцепторна взаємодія. Сили електростатичної міжмолекулярної взаємодії, виникнення яких не супроводиться передачею атомами електронів, називаються *ван-дер-ваальсовими силами*. Коли речовина перебуває в газуватому стані, то молекули, що її утворюють, хаотично рухаються і переважну частину часу перебувають на великих відстанях одна від одної порівняно з власними розмірами. Внаслідок цього сили взаємодії між ними надзвичайно малі. Якщо речовина перебуває в конденсованому стані – рідкому чи твердому, то відстані між частинками речовини малі і сили взаємодії між ними великі, які і утримують частинки рідини або твердого тіла одну біля одної і мають електричну природу. Сили міжмолекулярної взаємодії слабші від ковалентних, але проявляються на більших відстанях. Електростатичну взаємодію між молекулами поділяють на орієнтаційну, індукційну та дисперсійну.

Орієнтаційна диполь-дипольна взаємодія виявляється між полярними молекулами. Якщо речовина складається з полярних молекул, наприклад H_2O , HCl , то в конденсованому стані молекули орієнтуються одна відносно одної своїми різноманітними зарядженими кінцями диполів і притягуються до стану зрівноваження сил притягання і сил відштовхування. Чим полярніші молекули, тим сильніше вони притягуються і тим сильніша орієнтаційна взаємодія (рис. 5.20, а).

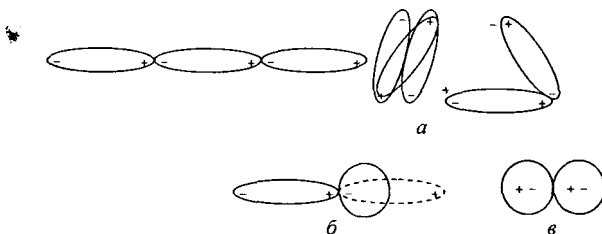


Рисунок 5.20 – Взаємодія молекул:

а – орієнтаційна; б – індукційна; в – дисперсійна.

Індукційна взаємодія молекул зумовлена дією їх індукованих диполів. У речовин з неполярними молекулами (наприклад CO_2) може виникати диполь під дією полярних молекул, наприклад, H_2O , тобто полярні молекули спричинюють поляризацію неполярних – індукцію диполів. Виникає індукційна взаємодія між постійним диполем полярної молекули та індуктованим диполем неполярної молекули (рис. 5.20, б). Деформація неполярної молекули залежить від дипольного моменту полярної молекули, поляризованості неполярної молекули і не залежить від температури.

Дисперсійна взаємодія характерна для двох неполярних молекул і виявляється на рахунок їх миттєвих мікродиполів (рис. 5.20, в). Рух електронів в атомах та молекулах, коливання ядер спричинює появу миттєвих диполів, які виникають та зникають. Синхронна поява та зникнення мікродиполів різних молекул супроводжується їх притяганням. Сили міжмолекулярної взаємодії слабкі, і тому вже

при низьких температурах такі речовини переходять в газуватий стан. Слід зазначити, що при взаємодії молекул певною мірою виявляються всі три види взаємодії і загальна енергія притягання між молекулами є сумою орієнтаційної, індукційної та дисперсійної взаємодії.

5.9 Будова твердого тіла. Агрегатні стани речовини

Речовини, залежно від зовнішніх умов, можуть перебувати в одному з чотирьох агрегатних станів: плазми, газуватому, рідкому або твердому. Стани відрізняються між собою характером взаємодії частинок і ступенем їх впорядкованості в системі.

Плазма утворюється при надвисоких температурах 10^5 – 10^7 °С, коли речовина за рахунок значної енергії зіткнення атомів та молекул перетворюється на суміш позитивних йонів, електронів та інших елементарних частинок. Характерною ознакою плазми є її електронейтральність в цілому, хоча можуть утворюватися зони зарядженості. Плазма є джерелом електромагнітного випромінювання; речовина у вигляді плазми існує на Сонці, зірках, її можна одержати в лабораторії.

Газуватий стан речовини характеризується наявністю молекул, що хаотично рухаються. Взаємодія між молекулами практично відсутня, тобто газ не має форми, як і плазма, і займає весь об'єм замкнутої системи. У газуватому стані знаходяться прості речовини, молекули яких складаються з одного (He, Ar, Ne) або двох атомів (H_2 , N_2 , O_2 , F_2). При зниженні температури кінетична енергія молекул зменшується, виникають сили міжмолекулярної взаємодії, і речовина переходить в рідкий і, в подальшому, в твердий стан. Рідкий та твердий стани об'єднують єдиним поняттям – **конденсований стан**, що характеризується значними силами взаємодії між частинками. При охолодженні рідина може переходити в твердий стан з упорядкуванням – кристалічний стан, або без упорядкування внутрішньої структури – аморфний стан.

5.10 Тверді речовини. Кристалічний та аморфний стани

З відомих на сьогодні 6 мільйонів хімічних сполук 95% – тверді речовини. Останні є основою не лише конструкційних, але й функціональних матеріалів.

Конструкційні матеріали – це тверді речовини або їх композиції – сталь, алюміній, полімери, кераміка, бетон тощо, які використовуються для виготовлення знарядь праці.

Функціональні матеріали – тверді речовини, використання яких зумовлено наявністю корисних фізичних або хімічних властивостей. Наприклад, напівпровідники – речовини, електропровідність яких займає проміжне положення між металами та ізоляторами.

Твердий стан речовини – стан, в якому відстані між частинками найменші, енергії взаємодії великі, і ці сили не дозволяють частинкам вільно рухатись. Частинки можуть коливатись біля рівноважних положень – вузлів кристалічної ґратки. Тому тверді частинки мають власну форму та об'єм. Здатність до стиснення незначна, густина їх висока, мало змінюється з температурою. Хімічні процеси відбуваються повільно.

Аморфний та кристалічний стан розрізняють залежно від характеру розміщення частинок у просторі. Кристалічна речовина має впорядковану періодичну структуру. Впорядкованість структури полягає в тому, що частинки речовини – атоми, молекули, йони закономірно розміщуються у просторах на певних відстанях і напрямках одна від одної. Ця впорядкованість зберігається у всьому об'ємі твердої речовини. В кристалічних речовинах атоми, йони або молекули знаходяться у вузлах кристалічної ґратки. Аморфна речовина не має періодичної структури.

Впорядкованість структури аморфних речовин виявляється в закономірному розміщенні навколо кожної частинки її ближніх сусідів, тобто нагадують цим рідини, точніше, переохолоджені рідини з дуже високою в'язкістю.

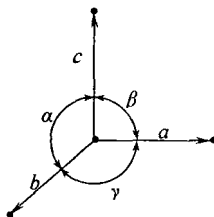
Характерною відмінністю кристалічних речовин від аморфних є **анізотропія** (неоднаковість у різних напрямках) їх властивостей. Зокрема, більшість фізичних властивостей кристалів, таких як електро- та теплопровідність, міцність, оптичні властивості, у різних напрямках неоднакові. Анізотропія зумовлена внутрішньою будовою кристалів. У різних напрямках відстань між частинками в кристалі різна, тому величина властивостей для цих напрямків різна. Аморфні тіла **ізотропні**, тобто їх властивості в будь-якому напрямку однакові. Перехід кристалічної речовини з твердого стану в рідкий супроводжується стрибкоподібною зміною її властивостей, в той час як аморфна речовина змінює свої властивості при нагріванні плавно. Аморфний стан речовин менш стабільний, ніж кристалічний. В аморфному стані існують такі речовини, як скло силікатне, боратне, смоли синтетичні та природні, воски, більшість гідроксидів перехідних металів.

Переважає більшість твердих речовин за звичайних умов існує в кристалічному стані.

5.11 Будова кристалів. Кристалічні ґратки

Кристалічні речовини можуть існувати у вигляді моно- або полікристалів. Монокристали характеризуються регулярністю розміщення атомів, йонів, молекул у всьому об'ємі зразка. В полікристалах регулярні ділянки структури існують у певних межах, після яких орієнтація регулярності змінюється. Поодинокі кристали правильної форми – монокристали, іноді трапляються у природі: алмаз, кварц, пірит; полікристали – агрегати значної кількості дрібних, по-різному орієнтованих кристалів неправильної форми. Певна зовнішня форма кристалів є наслідком їх внутрішньої періодичної структури. Для опису внутрішньої структури кристалів використовують поняття „кристалічна ґратка“.

Кристалічна ґратка – це просторова сітка вузлів, що регулярно повторюється та паралельно розміщується в просторі, і в яких можуть розмішуватися атоми, йони або молекули речовин. Основою кристалічної ґратки є **елементарна комірка**, яка є паралелепіпедом з характерним для даного типу ґратки розташуванням атомів. Грані цього паралелепіпеда a , b , c та кути між ними α , β , γ співпадають з кристалографічними осями даного типу кристалів.



Залежно від геометричної форми кристалів або форми елементарної комірки, кутів між її гранями та співвідношення довжин ребер розрізняють сім систем сингоній кристалів: кубічну, тетрагональну, ромбічну, моноклінну, триклінну, гексагональну, ромбодрічну. Для кристалів кубічної системи існують три ґратки: проста, об'ємно-центрована та гранецентрована. В кубічній системі кристалізується значна кількість металів (Li, Fe, Cu), деякі неметали – алмаз, кремній, та багато неорганічних сполук (NaCl, KCl, ZnS). В тетрагональній системі кристалізуються Sn, SnO₂; в гексагональній

– Zn, Hg, HgS, SiO₂, NaNO₃ тощо.

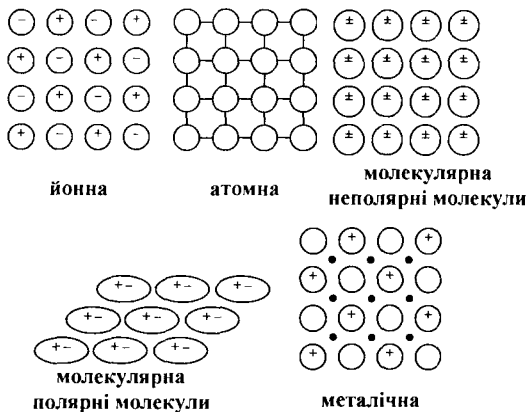


Рисунок 5.21 – Типи кристалічних ґраток

Залежно від природи частинок, що містяться у вузлах кристалічної ґратки, а також від характеру сил між ними, розрізняють такі основні типи кристалічних ґраток: йонні, атомні, молекулярні та металічні (рис. 5.21).

У вузлах йонних ґраток розміщені йони протилежного знаку, пов'язані силами електростатичного притягання. В йонних сполуках завжди є також ковалентний зв'язок, а частка йонного зв'язку не перевищує 90%, наприклад в кристалі NaCl частка йонного зв'язку – 82%, в CsF – 93%. До сполук з йонними ґратками належить більшість солей та невелика кількість оксидів. Йонні ґратки міцніші за молекулярні, проте слабші за атомні. Йонні сполуки характеризуються досить високими температурами топлення та кипіння; розчини та розплави їх електропровідні.

У вузлах атомних ґраток містяться атоми, пов'язані між собою ковалентним зв'язком (рис. 5.21). До речовин з атомними ґратками належить алмаз, кремній, бор та деякі неорганічні сполуки. Будова ковалентних кристалів визначається типом гібридизації орбіталей атомів, які входять до їх складу.

Речовини з атомними ґратками характеризуються високими температурами топлення, великою твердістю, вони є практично нерозчинними у розчинниках.

У вузлах молекулярних ґраток розміщені молекули, пов'язані між собою міжмолекулярними силами (рис. 5.21). До речовин з молекулярними ґратками належать неметали (крім вуглецю та кремнію), всі органічні сполуки з нейонним зв'язком і багато неорганічних сполук. Сполуки з молекулярними ґратками мають невелику твердість, легкоплавкі та леткі.

У вузлах металічних ґраток містяться атоми металів, між якими вільно рухаються електрони (рис. 5.21).

Є речовини, в кристалах яких значну роль відіграють два види взаємодії між складовими частинами. Так, у графіті атоми Карбону зв'язані між собою в одних напрямках ковалентним зв'язком, а в інших – металічним. У деяких неорганічних сполуках (BeO, ZnS, CuCl) зв'язок між частинками, що містяться у вузлах ґратки, частково йонний, а частково – ковалентний. Тому такі ґратки можна розглядати як проміжні між йонними та атомними.

Контрольні питання

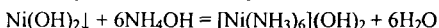
- 1 Як утворюються σ - та π -зв'язки за методом ВЗ?
- 2 Що таке гібридизація орбіталей? Типи гібридизації.
- 3 Скільки валентних електронів у атомів Be, Al, Cl, P, N у основному та збудженому станах?
- 4 Як утворюються молекули N_2 і CH_4 за МВЗ?
- 5 Як утворюються молекули NH_3 і HCl за МВЗ?
- 6 Причини полярності молекул. Які з вказаних молекул є полярними, які – ні? Чому?
 $N_2, CH_4, NH_3, HCl, CO_2, F_2, O_2$.
- 7 Що таке дипольний момент молекули?
- 8 Як утворюється йонний зв'язок?
- 9 Що таке водневий зв'язок? До яких фізичних змін він призводить?
- 10 Типи кристалічних ґраток.
- 11 Види міжмолекулярної взаємодії.

ЛЕКЦІЯ 6 КОМПЛЕКСНІ (КООРДИНАЦІЙНІ) СПОЛУКИ

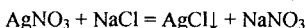
Програмні питання:

- 6.1 Будова комплексних сполук
 - 6.2 Номенклатура комплексних сполук
 - 6.3 Електролітична дисоціація та стійкість комплексних сполук
 - 6.4 Написання хімічних реакцій з участю комплексних сполук
 - 6.5 Хімічний зв'язок в комплексних сполуках
- Контрольні питання

При вивченні основних класів неорганічних сполук (оксидів, кислот, основ та солей), розглядалися і кислотно-основні взаємодії. Нагадаємо, що з точки зору кислотно-основної взаємодії речовини кислотного характеру не взаємодіють між собою, речовини основного характеру не реагують між собою, але відомі випадки, коли, наприклад, реагує основа з основою, тобто є реакції, які не повинні б перебігати відповідно до кислотно-основних взаємодій. Наприклад, нікол(II) гідроксид $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – основа, добре реагує з амоній гідратом $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ або NH_4OH :



Дана реакція відбувається за рахунок утворення більш складної (комплексної) сполуки. Відомо, що аргентум(I) хлорид є малорозчинною речовиною і випадає в осад при взаємодії розчинних солей аргентуму і хлоридів:



Але, якщо взяти надлишок NaCl , то осад розчиняється:



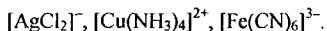
Розглянуті реакції не є реакціями кислотно-основних взаємодій, їх відносять до *реакцій комплексоутворення*, закономірності перебігу яких є іншими.

6.1 Будова комплексних сполук

Розглянемо комплексні сполуки: $\text{Na}[\text{AgCl}_2]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Вони у своєму складі містять частину, яка у формулі зазначена у квадратних дужках: $[\text{AgCl}_2]^-$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, а поза квадратними дужками містяться Na^+ , OH^- , K^+ , які визначають заряд йона в квадратних дужках. Таким чином, *комплексні сполуки складаються з двох частин, які називають координаційними сферами*.

Все те, що міститься у квадратних дужках, відноситься до *внутрішньої координаційної сфери*:



Все те, що знаходиться поза квадратними дужками відноситься до *зовнішньої координаційної сфери*: Na^+ , 2OH^- , 3K^+ , яка повністю визначає заряд комплексного йона.

Головною частиною комплексної сполуки є *внутрішня координаційна сфера*. В сполуках, які розглядаються, *внутрішня координаційна сфера* починається з металу: Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} , який називають *центральним атомом* або йоном-комплексоутворювачем.

Біля центрального йону розташовуються (координуються, об'єднуються) частинки, які називаються *адендами* (*to add* – додавати) або *лігандами* (ліга – об'єднання).

Лігандами можуть бути йони, а також нейтральні молекули. Наприклад: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , CN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- , SO_3^{2-} , H_2O^0 , NH_3^0 .

Якщо ліганд заряджений негативно то його називають, додаючи до кореня

латинської назви елемента чи до назви складного аніону сполучну голосну „о”: Cl⁻ – хлоро-, Br⁻ – бромо-, CN⁻ – ціано-, OH⁻ – гідроксо-, NO₃⁻ – ніtrato-, NO₂⁻ – нітрито-, S₂O₃²⁻ – тиосульфато-, S²⁻ – тіо-, NH₂⁻ – амідо-, H⁻ – гідридо-, SCN⁻ – тіоціанато-, NCS⁻ – ізоціанато-, C₂O₄²⁻ – оксалато.

Для молекулярних лігандів прийнята назва: NH₃ – амін, H₂O – аква.

Для внутрішніх сфер: [AgCl₂]⁻, [Cu(NH₃)₄]²⁺, [Fe(CN)₆]³⁻ лігандами відповідно є йони Cl⁻, молекули амоніаку NH₃ та йони CN⁻.

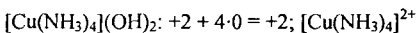
Число, яке показує скільки лігандів знаходиться біля йону комплексоутворювача, називається координаційним числом даного центрального йону

В наведених прикладах координаційні числа Ag⁺, Cu²⁺, Fe³⁺ відповідно дорівнюють 2, 4, 6.

Заряд комплексного йону дорівнює сумі зарядів комплексоутворювача і лігандів; з іншого боку, він дорівнює сумарному заряду зовнішньої сфери з протилежним знаком.

Наприклад:

K₃[Fe(CN)₆]: Заряд комплексоутворювача (Fe) рівний +3, лігандів (ціаногруп) –1, сума становить –3. Або заряд калію рівний +1, тоді заряд комплексного йону рівний 3–, тобто [Fe(CN)₆]³⁻.



Приклади комплексних сполук демонструють, що йонами комплексоутворювачами найчастіше є *метали побічних підгруп періодичної системи*. Це зовсім не виключає можливість утворення комплексних сполук елементами головних підгруп. Розглянемо комплексоутворювачі – метали побічних підгруп, які найчастіше зустрічаються (табл. 5.1).

Таблиця 5.1 – Йони-комплексоутворювачі та їх координаційні числа

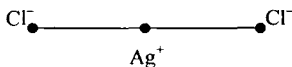
йон	Cu ²⁺	Ag ⁺	Au ⁺	Au ³⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Cr ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Co ³⁺	Pt ⁴⁺
к.ч.	4	2	2	4	4	4	6	6	6	6	6	6

З таблиці випливає, що в найчастіше *координаційне число вдвічі більше*, ніж ступінь окиснення комплексоутворювача. Це свідчить про те, по заряд комплексоутворювача є першою причиною, яка визначає координаційне число. *Чим більший позитивний заряд йона-комплексоутворювача, тим більше приєднується лігандів*. Але це правило виконується не завжди: Au³⁺ к.ч. = 4, Fe²⁺ к.ч. = 6, Pt⁴⁺ к.ч. = 6.

На значення координаційного числа впливають інші фактори:

- геометричне розташування лігандів навколо центрального йону;
- природа хімічного зв'язку.

Рентгеноструктурними дослідженнями доведено, що координаційні числа 2, 4, 6 відповідають лінійному, тетраедричному та октаедричному розташуванню лігандів (див. рис. 6.1.)



а) к.ч. = 2

латинської назви елемента чи до назви складного аніону сполучну голосну „о”: Cl⁻ – хлоро-, Br⁻ – бромо-, CN⁻ – ціано-, OH⁻ – гідроксо-, NO₃⁻ – нітрато-, NO₂⁻ – нітрито-, S₂O₃²⁻ – тіосульфато-, S²⁻ – тіо-, NH₂⁻ – амідо-, H⁻ – гідридо-, SCN⁻ – тиоціанато-, NCS⁻ – ізотіоціанато-, C₂O₄²⁻ – оксалато-.

Для молекулярних лігандів прийнята назва: NH₃ – амін, H₂O – аква.

Для внутрішніх сфер: [AgCl₂]⁻, [Cu(NH₃)₄]²⁺, [Fe(CN)₆]³⁻ лігандами відповідно є йони Cl⁻, молекули амоніаку NH₃ та йони CN⁻.

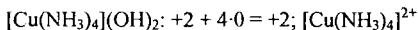
Число, яке показує скільки лігандів знаходиться біля йону комплексоутворювача, називається координаційним числом даного центрального йону

В наведених прикладах координаційні числа Ag⁺, Cu²⁺, Fe³⁺ відповідно дорівнюють 2, 4, 6.

Заряд комплексного йону дорівнює сумі зарядів комплексоутворювача і лігандів; з іншого боку, він дорівнює сумарному заряду зовнішньої сфери з протилежним знаком.

Наприклад:

K₃[Fe(CN)₆]: Заряд комплексоутворювача (Fe) рівний +3, лігандів (ціаногруп) –1, сума становить –3. Або заряд калію рівний +1, тоді заряд комплексного йону рівний 3–, тобто [Fe(CN)₆]³⁻.



Приклади комплексних сполук демонструють, що йонами комплексоутворювачами найчастіше є **метали побічних підгруп періодичної системи**. Це зовсім не виключає можливість утворення комплексних сполук елементами головних підгруп. Розглянемо комплексоутворювачі – метали побічних підгруп, які найчастіше зустрічаються (табл. 5.1).

Таблиця 5.1 – Йони-комплексоутворювачі та їх координаційні числа

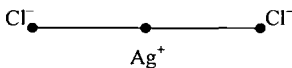
йон	Cu ²⁺	Ag ⁺	Au ⁺	Au ³⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Cr ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Co ³⁺	Pt ⁴⁺
к.ч.	4	2	2	4	4	4	6	6	6	6	6	6

З таблиці випливає, що в найчастіше **координаційне число одвічі більше**, ніж ступінь окиснення комплексоутворювача. Це свідчить про те, по заряд комплексоутворювача є першою причиною, яка визначає координаційне число. **Чим більший позитивний заряд йона-комплексоутворювача, тим більше приспонується лігандів**. Але це правило виконується не завжди: Au³⁺ к.ч. = 4, Fe²⁺ к.ч. = 6, Pt⁴⁺ к.ч. = 6.

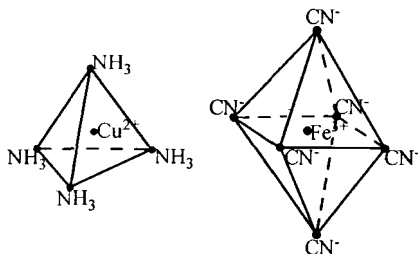
На значення координаційного числа впливають інші фактори:

- геометричне розташування лігандів навколо центрального йону;
- природа хімічного зв'язку.

Рентгеноструктурними дослідженнями доведено, що координаційні числа 2, 4, 6 відповідають лінійному, тетраедричному та октаедричному розташуванню лігандів (див. рис. 6.1.)



а) к.ч. = 2



б) тетраedr к.ч. = 4

в) октаedr к.ч. = 6

Рисунок 6.1 – Лінійне (а), тетраедричне (б) та октаедричне (в) розташування лігандів.

6.2 Номенклатура комплексних сполук

Комплексні сполуки можуть містити у своєму складі як комплексний аніон, так і комплексний катіон, і навіть бути в цілому комплексною незарядженою частинкою. Тому називають дані сполуки за відповідними правилами.

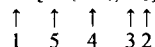
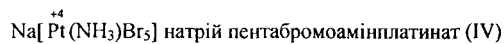
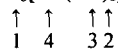
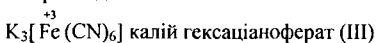
Назва комплексної сполуки, що містить комплексний аніон, складається із двох слів: перше – назва катіону в називному відмінку; друге – назва комплексного аніону в називному відмінку, в якому перелічуються координаційні числа і назви лігандів, назва комплексоутворювача (корінь латинської назви елемента з закінченням „ат”, ступінь окиснення комплексоутворювача (римською цифрою в дужках).

Координаційні числа в назвах комплексних сполук вказують грецькими числівниками:

2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса, (координаційне число 1 в назві не зазначається).

Назви лігандів перелічуються в алфавітному порядку і вважають єдиним цілим.

Наприклад:



де 1,2,...5 – порядок назв складових комплексної сполуки.

Назва комплексної сполуки, що містить комплексний катіон, також складається з двох слів: перше слово – назва комплексного катіону, в якій перелічуються координаційні числа, назви лігандів та комплексоутворювача (українська назва елемента)

Наприклад:

латинської назви елемента чи до назви складного аніону сполучну голосну „о”: Cl⁻ – хлоро-, Br⁻ – бромо-, CN⁻ – ціано-, OH⁻ – гідроксо-, NO₃⁻ – ніtrato-, NO₂⁻ – нітрито-, S₂O₃²⁻ – тиосульфато-, S²⁻ – тіо-, NH₂⁻ – амідо-, H⁻ – гідридо-, SCN⁻ – тиоціанато-, NCS⁻ – ізотиоціанато-, C₂O₄²⁻ – оксалато-

Для молекулярних лігандів прийнята назва: NH₃ – амін, H₂O – аква.

Для внутрішніх сфер: [AgCl₂]⁻, [Cu(NH₃)₄]²⁺, [Fe(CN)₆]³⁻ лігандами відповідно є йони Cl⁻, молекули амоніаку NH₃ та йони CN⁻.

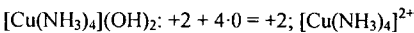
Число, яке показує скільки лігандів знаходиться біля йону комплексоутворювача, називається координаційним числом даного центрального йону

В наведених прикладах координаційні числа Ag⁺, Cu²⁺, Fe³⁺ відповідно дорівнюють 2, 4, 6.

Заряд комплексного йону дорівнює сумі зарядів комплексоутворювача і лігандів; з іншого боку, він дорівнює сумарному заряду зовнішньої сфери з протилежним знаком.

Наприклад:

K₃[Fe(CN)₆]: Заряд комплексоутворювача (Fe) рівний +3, лігандів (ціаногруп) –1, сума становить –3. Або заряд калію рівний +1, тоді заряд комплексного йону рівний 3–, тобто [Fe(CN)₆]³⁻.



Приклади комплексних сполук демонструють, що йонами комплексоутворювачами найчастіше є **метали побічних підгруп періодичної системи**. Це зовсім не виключає можливість утворення комплексних сполук елементами головних підгруп. Розглянемо комплексоутворювачі – метали побічних підгруп, які найчастіше зустрічаються (табл. 5.1).

Таблиця 5.1 – Йони-комплексоутворювачі та їх координаційні числа

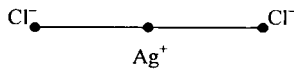
йон	Cu ²⁺	Ag ⁺	Au ⁺	Au ³⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Cr ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Co ³⁺	Pt ⁴⁺
к.ч.	4	2	2	4	4	4	6	6	6	6	6	6

З таблиці випливає, що в найчастіше **координаційне число вдвічі більше**, ніж ступінь окиснення комплексоутворювача. Це свідчить про те, по заряд комплексоутворювача є першою причиною, яка визначає координаційне число. **Чим більший позитивний заряд йона-комплексоутворювача, тим більше приєднується лігандів**. Але це правило виконується не завжди: Au³⁺ к.ч. = 4, Fe²⁺ к.ч. = 6, Pt⁴⁺ к.ч. = 6.

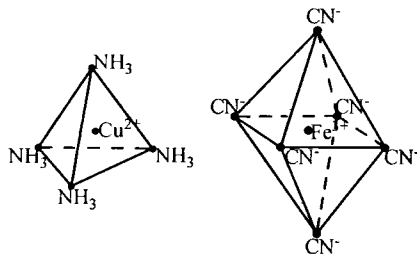
На значення координаційного числа впливають інші фактори:

- геометричне розташування лігандів навколо центрального йону;
- природа хімічного зв'язку.

Рентгеноструктурними дослідженнями доведено, що координаційні числа 2, 4, 6 відповідають лінійному, тетраедричному та октаедричному розташуванню лігандів (див. рис. 6.1.)



а) к.ч. = 2



б) тетраedr к.ч. = 4

в) октаedr к.ч. = 6

Рисунок 6.1 – Лінійне (а), тетраедричне (б) та октаедричне (в) розташування лігандів.

6.2 Номенклатура комплексних сполук

Комплексні сполуки можуть містити у своєму складі як комплексний аніон, так і комплексний катіон, і навіть бути в цілому комплексною незарядженою частинкою. Тому називають дані сполуки за відповідними правилами.

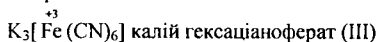
Назва комплексної сполуки, що містить комплексний аніон, складається із двох слів: перше – назва катіону в називному відмінку; друге – назва комплексного аніону в називному відмінку, в якому перелічуються координаційні числа і назви лігандів, назва комплексоутворювача (корінь латинської назви елемента з закінченням „ат”, ступінь окиснення комплексоутворювача (римською цифрою в дужках).

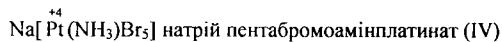
Координаційні числа в назвах комплексних сполук вказують грецькими числівниками:

2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса, (координаційне число 1 в назві не зазначається).

Назви лігандів перелічуються в алфавітному порядку і вважають єдиним цілим.

Наприклад:



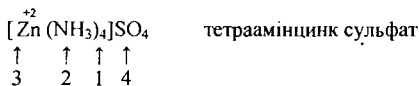
$$\begin{array}{ccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow \uparrow \\ 1 & 4 & 3\ 2 \end{array}$$


$$\begin{array}{cccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \uparrow \\ 1 & 5 & 4 & 3\ 2 \end{array}$$

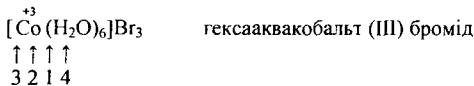
де 1,2,...5 – порядок назв складових комплексної сполуки.

Назва комплексної сполуки, що містить комплексний катіон, також складається з двох слів: перше слово – назва комплексного катіону, в якій перелічуються координаційні числа, назви лігандів та комплексоутворювача (українська назва елемента)

Наприклад:



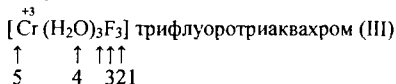
(так як цинк в сполуках проявляє лише один ступінь окиснення +2, то її в назві можна не наводити).



де 1,2,...4 – порядок назв складових комплексної сполуки.

Назва сполуки, яка немає зовнішньої сфери (комплексні неелектроліти), складається з одного слова, в якому перелічені координаційні числа, назви лігандів і назва комплексоутворювача, ступінь окиснення комплексоутворювача не вказується, так як вона визначається сумою зарядів лігандів

Наприклад:

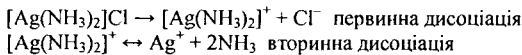
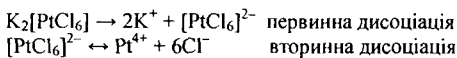


6.3 Електролітична дисоціація та стійкість комплексних сполук

Більшість комплексних сполук добре розчинні у воді і у розчині дисоціюють на йони. Частинки зовнішньої сфери, зв'язані з комплексними йонами електростатичними силами, легко відщеплюються в розчині. Така дисоціація називається *первинною*, під час якої відбувається повний розпад на йони внутрішньої і зовнішньої сфери.

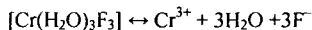
Ліганди, які знаходяться у внутрішній сфері, пов'язані з комплексоутворювачем дуже міцно і відщеплюються лише незначно. Ця дисоціація називається *вторинною*. Процес вторинної дисоціації зворотній і його рівновага зміщена в сторону утворення комплексного йону.

Наприклад:

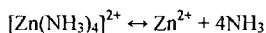


Комплексні неелектроліти не зазнають первинної дисоціації. Вторинна дисоціація цих сполук відбувається дуже слабо.

Наприклад:



Константа рівноваги процесу дисоціації комплексних йонів називається *константою нестійкості комплексної сполуки* $K_{\text{нест}}$. Для йону $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ сумарне рівняння дисоціації записується наступним чином:



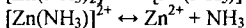
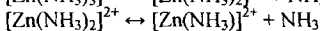
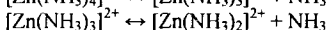
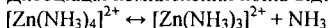
Вираз для константи нестійкості даного йону:

$$K_{\text{нест.}} [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}$$

де $[\text{Zn}^{2+}]$, $[\text{NH}_3]^4$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ – молярні концентрації відповідних йонів і молекул.

Величина константи нестійкості комплексної сполуки залежить від її природи і температури. За сталої температури ця величина стала для даної сполуки і не залежить від її концентрації. Чим менше значення $K_{\text{нест.}}$, тим стійкіший комплекс.

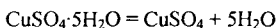
Дисоціація комплексних йонів відбувається поетапно:



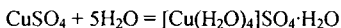
Кожному з рівнянь відповідає певна константа нестійкості (постадійна константа нестійкості). Значення цих констант нестійкості наводяться в довідниках з хімії, за їх значеннями можна передбачити перебіг реакції.

6.4 Написання хімічних реакцій з участю комплексних сполук

Мідний купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ блакитного кольору при прожарюванні втрачає властивий для нього колір і перетворюється в білий порошок. Це пояснюється утворенням середньої солі CuSO_4 :

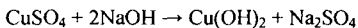


Якщо до безводного CuSO_4 додати води, то сіль набуває блакитного забарвлення внаслідок реакції:

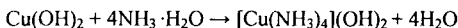


Мідний купорос є комплексною сполукою $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, де зовнішня координаційна сфера представлена йоном SO_4^{2-} та молекулою води – H_2O .

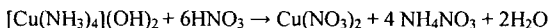
Якщо до розчину купрум(II) сульфату додати розчин натрій гідроксиду, то випадає осад:



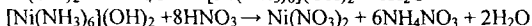
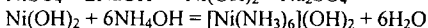
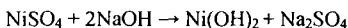
При додаванні до осаду концентрованого розчину амоніаку $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ осад розчиняється:



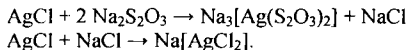
Утворюється комплексна сполука тетраамінокупрум(II) гідроксид, яка руйнується під дією концентрованої нітратної кислоти:



Аналогічно відбуваються реакції з нікол(II) сульфатом:

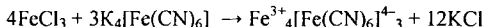


Комплексоутворення відбувається також і при додаванні до осаду AgCl натрій тіосульфату або надлишку концентрованого розчину NaCl. Надлишок NaCl зумовлює проходження процесу при нагріванні розчину.

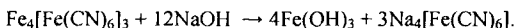


Жовта кров'яна сіль – $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ та червона кров'яна сіль $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ мають важливе значення в хімії комплексних сполук.

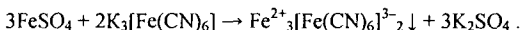
При взаємодії жовтої кров'яної солі $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ з солями тривалентного феруму утворюється берлінська блакить – ферум (III) гексаціаноферат(II).



Ця реакція є *якісною реакцією на йони Fe^{3+}* . Цікавим є те, що в даній солі ферум (+3) виступає в простій сполуці, а ферум (+2) в комплексній. Якщо до берлінської блакиті додати розведений розчин NaOH, то проходить реакція:



Сполуки феруму (+2) реагують з червоною кров'яною сіллю з утворенням турбулевої сині:



Ця реакція є *якісною реакцією на йони Fe^{2+}* .

Необхідно підкреслити, що в більшості випадків (крім руйнування комплексних сполук) комплексні йони переходять повністю з лівої частини в праву, не руйнуючись.

Реакції за участі комплексних сполук мають велике наукове та практичне значення в хімії та металургії, особливо для одержання кольорових та благородних металів.

6.5 Хімічний зв'язок в комплексних сполуках

Утворення багатьох комплексних сполук можна в першому наближенні пояснити електростатичним притяганням між центральним катіоном металу та аніонами або полярними молекулами лігандів. Поряд з силами притягання діють і сили електростатичного відштовхування між однойменно зарядженими (або, у випадку полярних молекул NH_3 , H_2O , однаково орієнтованими) лігандами. В результаті утворюється найбільш стійке угруповання лігандів, що має мінімальну енергію.

Кількісні розрахунки на основі електростатичної моделі задовільно передають залежність координаційного числа від заряду центрального йону. Недоліком цієї моделі є те, що вона, враховуючи величину зарядів, не бере до уваги природу центрального атома і лігандів, особливо будови їх електронних оболонок. Щоб врахувати ці фактори, електростатичну теорію доповнено поляризаційними уявленнями, згідно яких комплексоутворенню сприяє поляризуюча дія центральних йонів та здатність лігандів поляризуватися. У цьому випадку відбувається деформація електронних структур центрального атома і лігандів, що приводить до їх взаємопроникнення. Поляризаційні уявлення доповнили електростатичну теорію, але залишалося ще багато не зрозумілого, зокрема колір, магнітні властивості комплексних сполук. Більш точну і повну характеристику властивостей і будови комплексних сполук можна мати лише на основі квантово-хімічних уявлень. Тепер існує кілька підходів до квантово-хімічного опису будови комплексних сполук.

Теорія кристалічного поля (ТКП) враховує дію лігандів на орбіталі центрального йону. Найближче до лігандів підходять d_{z^2} - та $d_{x^2-y^2}$ -орбіталі, і тому енергія цих

орбіталей зростає. На орбіталі d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} ліганди не мають такого впливу, тому їх енергія зменшується. Відбувається розщеплення d -підрівня центрального йона на два d підрівня (d_t - та e_g -підрівні) (рис. 6.2).

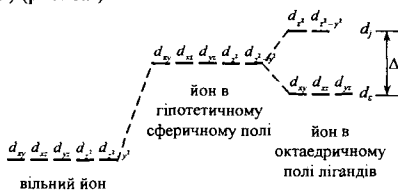


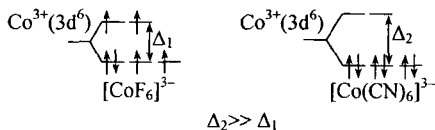
Рисунок 6.2 – Схема енергетичних рівнів d -орбіталей центрального йону

Різниця в енергіях називається енергією розщеплення, яка позначається Δ , її можна експериментально визначити за спектрами поглинання комплексних сполук. Значення Δ залежить від природи центрального атома і лігандів: ліганди, що створюють так зване сильне поле, спричиняють більше розщеплення. За величиною енергії розщеплення ліганди можна розмістити в спектрохімічний ряд:

CN ⁻	NH ₃	H ₂ O > OH ⁻ > F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻
сильне поле	середнє поле	слабке поле

Електрони центрального йона розподіляються на d -орбіталах так, щоб утворилася система з мінімальною енергією. Цього можна досягти двома способами: розміщенням електронів на d -орбіталах, що відповідають нижчій енергії, або рівномірним розподілом їх по всіх d -орбіталах згідно з правилом Гунда. Якщо загальне число електронів, розміщених на d -орбіталах центрального йона, не перевищує трьох, то вони розміщуються на e_g -орбіталах за правилом Гунда. Так, в йона Cr^{3+} $3d^3$ -електрони розміщуються по одному на e_g -орбіталах.

У випадку слабкого поля (Δ – мале) вигіднішим є розміщення по одному електрону на всіх d -орбіталах (d_t та e_g), що характеризує високоспіновий стан (загальна кількість неспарених електронів). У випадку ж сильного поля вигідним є розміщення електронів на e_g -орбіталах; при цьому утворюється низькоспіновий стан. З цього погляду зрозуміло, чому, наприклад, комплекс $[CoF_6]^{3-}$ – парамагнітний, а комплекс $[Co(CN)_6]^{3-}$ – діамагнітний. Йони флуору F⁻ створюють слабе поле – високоспіновий стан, а ціанід-йони CN⁻ створюють сильне поле – низькоспіновий стан (див. нижчезначену схему):



Досі ми розглядали застосування ТКП до комплексів з октаедричною координацією лігандів. З аналогічних позицій можна розглянути і властивості комплексів з іншою, наприклад, тетраедричною координацією.

На основі ТКП вдається пояснити не тільки магнітні властивості комплексних сполук (КС), а і їх специфічне забарвлення. Так, у комплексі $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ йон Ti^{3+} має один

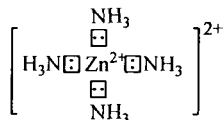
d -електрон на e_g -орбіталі, але при затраті деякої енергії ($\Delta = 238$ кДж/моль) цей електрон може переходити на d_t -орбіталь. При зворотньому переході енергія, яка виділяється у вигляді хвилі світла, відповідає довжині хвилі 500 нм, що і зумовлює

фіолетове забарвлення комплексу $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. При такому розгляді стає зрозумілим, чому комплекси, утворені йонами Cu^+ , Ag^+ , Zn^{2+} та Cd^{2+} , як правило, безбарвні; ці йони мають електронну конфігурацію d^0 ; перехід з d_e - на d_f -орбітали неможливий.

Йон же Cu^{2+} утворює забарвлені комплекси, бо він має електронну конфігурацію d^9 , так що один з d_e -електронів може при збудженні переходити на d_f -орбіталь.

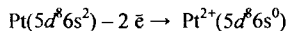
Хоч ТКП виявилася плідною в трактуванні магнітних, оптичних властивостей КС, вона не змогла пояснити положення лігандів у спектроскопічному ряду, а також факт утворення деяких комплексів. Справа в тому, що ТКП враховує вплив лігандів на центральний йон, але не бере до уваги участі електронів лігандів в утворенні хімічних зв'язків з центральним йоном. Тому застосування ТКП обмежене, головним чином аналізують КС переважно з йонним характером зв'язку між центральним атомом та лігандами.

В цьому відношенні більш сприятливою є модель методу валентних зв'язків (МВЗ), коли хімічний зв'язок утворюється за донорно-акцепторним (координаційним) механізмом. Наприклад, комплекс $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ утворюється за допомогою $4sp^3$ -гібридних орбіталей йону Zn^{2+} та чотирьох молекул NH_3 , які є донорами ($2 \cdot 4 = 8$) восьми електронів.



Аналогічно утворюється хімічний зв'язок в комплексі $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ – за рахунок чотирьох $5sp^3$ вільних гібридних орбіталей кадмію та восьми електронів амоніаку. В комплексі $[\text{HgI}_4]^{2-}$ ртуті Hg^{2+} має чотири вільні, $6sp^2$ -гібридні орбіталі, а 4Γ (донор) віддають вісім електронів.

Йони d -елементів з чотирма зайнятими d -орбіталами (Pt^{2+} , Pd^{2+} , Au^{3+}) з координаційним числом 4 надають для електронних пар лігандів одну $(n-1)d$ -, одну ns - і дві np -орбіталі.



Тут відбувається $5d6sp^2$ -гібридизація. Аналогічно для йона паладію Pd^{2+} $4d5sp^2$ -гібридизація, для йона аурому Au^{3+} $5d6sp^2$ -гібридизація.

Розглянуті приклади показують, що метод ВЗ успішно пояснює координаційні числа і геометричні форми розташування лігандів. Цим методом правильно описуються і відмінності в магнітних властивостях (діамагнітність або парамагнітність) КС. Але деякі їхні властивості (наприклад, спектри поглинання) методом ВЗ не можуть бути задовільно пояснені. Крім того, взаємодія між центральним атомом і лігандами в КС не зводиться лише до передачі електронів від ліганду.

Існують ліганди, здатні приймати електрони металу на вакантні орбіталі. Не можна пояснити методом ВЗ і будову деяких КС, особливо відкритих останнім часом. Вирішити ці проблеми в значній мірі можна за допомогою методу молекулярних орбіталей, застосування якого розглядається у спеціальних посібниках.

Контрольні питання

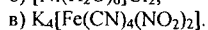
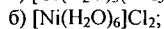
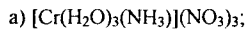
1 Визначте заряди комплексних йонів у сполуках:

- $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_5]$;
- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$;
- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$.

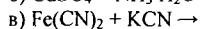
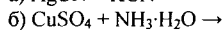
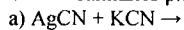
2 Визначте ступінь окиснення комплексоутворювачів у сполуках:

- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_3$;
- $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$;
- $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

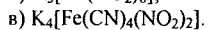
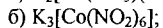
3 Чому дорівнюють координаційні числа комплексо-утворювачів у сполуках:



4 Запишіть рівняння реакцій комплексоутворення:



5 Назвіть комплексні сполуки:



6 Запишіть вирази $K_{\text{нест}}$ для йону $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

7 Запишіть вирази $K_{\text{нест}}$ для йону $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

8 Поясніть утворення хімічного зв'язку методом ТКП для $[\text{CoF}_6]^{3-}$ та $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$.

9 Чим пояснити забарвлення комплексних сполук з йонами Cu^{2+} , Ni^{2+} ?

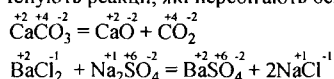
ЛЕКЦІЯ 7

ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

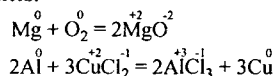
Програмні питання:

- 7.1 Сучасна теорія окисно-відновних процесів
 - 7.2 Відновники
 - 7.3 Окисники
 - 7.4 Класифікація окисно-відновних реакцій
 - 7.5 Складання рівнянь окисно-відновних реакцій
 - 7.6 Залежність окисно-відновних реакцій від характеру середовища
 - 7.7 Складання рівнянь окисно-відновних реакцій у випадку одного відомого продукту реакції
 - 7.8 Деякі випадки окисно-відновних реакцій
- Контрольні питання

Існують реакції, які перебігають без зміни ступеня окиснення елементів:



Є велика кількість реакцій, які проходять зі зміною ступеня окиснення елементів:



Такі реакції називаються окисно-відновними.

Окисно-відновні реакції належать до числа найбільш поширених хімічних процесів і мають важливе значення для теорії і практики хімічної науки. Спалювання палива, електролітичне осадження металів, процеси, що мають місце в гальванічних елементах та акумуляторах, одержання простих речовин (заліза, хрому, марганцю, нікелю, вольфраму, міді, сірки, хлору, йоду і т.д.), складних речовин – аміаку, лугів, сульфур (IV) оксиду, нітратної, сульфатної та інших кислот базуються на окисно-відновних процесах.

Окиснення-відновлення – один із найважливіших процесів природи. В основі таких процесів як дихання, засвоєння вуглекислого газу рослинами з виділенням кисню, обміну речовин і ряду інших біологічних процесів є окисно-відновні процеси.

При вивченні окисно-відновних процесів необхідно усвідомити, які з речовин можуть бути окисниками, які – відновниками, вяснити, як впливає ступінь окиснення атому елемента на його окисно-відновні властивості, а також, від яких факторів залежить перебіг процесу, щоб розуміти, які продукти реакцій можуть утворюватися. Слід звернути увагу на зміну окисно-відновних властивостей елементів у періодах і групах періодичної системи елементів.

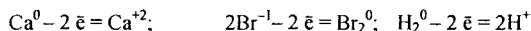
7.1 Сучасна теорія окисно-відновних процесів

Сучасна теорія окиснення-відновлення базується на наступних положеннях:

а) при окисно-відновних процесах відбувається перерозподіл електронної густини навколо ядер взаємодіючих атомів, в результаті чого утворюються сполуки з ковалентним полярним і лише в деяких випадках з йонним зв'язком;

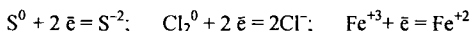
б) процес окиснення полягає в зменшенні електронної густини в навколоядерному просторі атома-відновника, тобто речовина (атом, йон чи молекула) віддає електрони, що супроводжується збільшенням ступеня окиснення.

Наприклад:



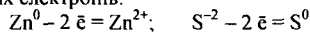
в) процес відновлення супроводжується збільшенням електронної густини в навколоядерному просторі атома-окисника, тобто речовина приймає електрони, що супроводжується зменшенням ступеня окиснення.

Наприклад:

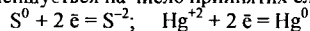


Атоми, йони чи молекули, що віддають електрони, називаються відновниками.

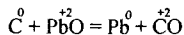
Відновники, віддаючи електрони, окиснюються, при цьому їх ступінь окиснення збільшується на число відданих електронів:



Атоми, йони чи молекули, що приймають електрони від відновника, називаються окисниками. Окисники, приймаючи електрони, відновлюються, при цьому їх ступінь окиснення зменшується на число прийнятих електронів:

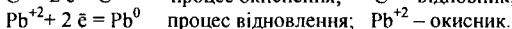
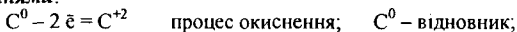


Розглянемо процес:



В даному випадку атом Карбону (відновник), віддаючи два електрони, окиснюється до ступеня окиснення +2, а атом Плюмбуму в ступені окиснення +2 (окисник), приймаючи два електрони, відновлюється до елементарного стану.

Процеси окиснення та відновлення можна виразити окремими *електронними рівняннями*:



Кількість електронів, відданих відновником рівна числу електронів, прийнятих окисником.

Для складання рівнянь окисно-відновних реакцій необхідно знати, від яких атомів, молекул чи йонів і до яких атомів, молекул чи йонів переходять електрони і в якій кількості.

7.2 Відновники

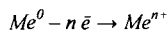
Відновниками можуть бути нейтральні атоми, негативно заряджені йони неметалів, позитивно заряджені йони металів в нижчому ступені окиснення, складні йони і молекули, що містять атоми в проміжному ступені окиснення, електричний струм на катоді.

а) нейтральні атоми

Із електронейтральних атомів типовими відновниками є метали. До металів відносяться всі *s*- (крім Н і He), *d*-, *f*-елементи і десять *p*- елементів.

Відновні властивості проявляють і деякі неметали, зокрема, водень і вуглець (відповідно, *s*- і *p*-елементи).

В хімічних реакціях *метали віддають* електрони згідно схеми:



Відновні властивості металів, в основному, залежать від агрегатного стану, середовища, радіуса атома і кількості валентних електронів.

Найбільш сильними відновниками є атоми елементів головних підгруп двох перших груп періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва – лужні і лужно-земельні метали, а також лантаноїди та актиноїди. Такі метали, як Au, Ag, Pt, Ir, Os, Pd, Ru, Rh – хімічно малоактивні, важко окиснюються і мають значні потенціали йонізації.

В головних підгрупах відновна здатність нейтральних атомів збільшується з збільшенням порядкового номеру.

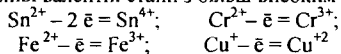
б) негативно заряджені йони неметалів

Негативно заряджені йони (наприклад, Cl⁻, I⁻, S²⁻, Se²⁻, Te²⁻, N³⁻, Sb³⁻, As³⁻, P³⁻) є сильними відновниками, оскільки вони можуть віддавати надлишкові електрони, що слабо втримуються ядром. При цьому чим активніший неметал як окисник, тим слабша його відновна здатність в стані негативного йону. І навпаки, чим менш активний неметал як окисник, тим активніший він в стані негативного йону як відновник.

Відновна здатність негативно заряджених йонів при однаковому заряді зростає зі збільшенням радіусу атома. Наприклад, в групі галогенів йон Br⁻ володіє більшою відновною здатністю, ніж Cl⁻-йони. Відновниками можуть бути йони S²⁻, Se²⁻, Te²⁻, I⁻, Br⁻ тощо в сполуках, таких як H₂S, H₂Se, H₂Te, HI, HBr (та в їх солях), а також N³⁻H₃, Sb³⁻H₃, As³⁻H₃, P³⁻H₃, тощо.

в) позитивно заряджені йони металів в нижчому ступені окиснення

Йони металів в нижчому ступені окиснення можуть проявляти відновні властивості, якщо у них можливі валентні стани з більш високим ступенем окиснення:

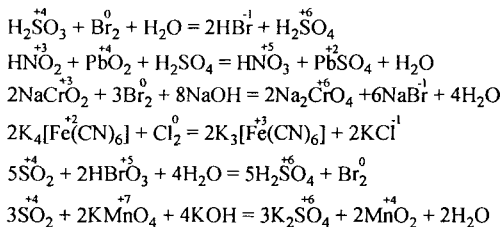


Йони Cr³⁺ можуть віддати ще 3 e і перейти в CrO₄²⁻ в лужному розчині або в Cr₂O₇²⁻ в кислому розчині; йон Fe³⁺ може віддати 3e і перейти у FeO₄²⁻. Йони металів в нижчому ступені окиснення можуть проявляти і окисні властивості, але вони виражені значно слабше, ніж відновні.

г) складні йони і молекули, що містять атоми в проміжному валентному стані

Складні йони (або комплексні аніони), наприклад SO₃²⁻, NO₂⁻, AsO₃³⁻, CrO₂⁻, [Fe(CN)₆]⁴⁻ проявляють відновні властивості, оскільки в них атоми S, N, As, Cr, Fe знаходяться в стані з проміжним ступенем окиснення. Аналогічними властивостями володіють і деякі молекули, наприклад S⁺⁴O₂, C⁺²O, N⁺²O тощо, у яких відповідні атоми знаходяться також в проміжному ступені окиснення.

В реакціях окиснення-відновлення такі йони і молекули можуть віддавати електрони окисникам і переходити в стан з більш високим ступенем окиснення:

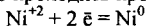


Таким чином, в техніці і лабораторному практикумі мають важливе значення **відновники**:

Атоми металів, водень (молекулярний і атомарний) C^0 , C^{+2}O , H_2S^{+2} , S^{+4}O_2 , $\text{H}_2\text{S}^{+4}\text{O}_3$, Hf^1 , HBr^{-1} , HCl^1 , $\text{Sn}^{+2}\text{Cl}_2$, $\text{Fe}^{+2}\text{SO}_4$, $\text{Mn}^{+2}\text{SO}_4$, $\text{Cr}^{+3}\text{Cl}_3$, N^{+2}O , $\text{H}_3\text{P}^{+3}\text{O}_3$, HN^{+3}O_2 , та її солі, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, щавлева кислота – $\text{H}_2\text{C}_2^{+3}\text{O}_4$, мурашина – $\text{HC}^{+2}\text{O}_2\text{OH}$, спирти, зокрема, етиловий $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, альдегіди, зокрема, оцтовий CH_3COH , деякі сполуки неметалів і металів, зокрема Si^{-4}H_4 , P^{-3}H_3 , N^{-3}H_3 , NaH^{-1} , LiH^{-1} , CaH_2^{-1}

Найсильнішим відновником слід вважати електричний струм на катоді.

Наприклад, під впливом електричного струму на катоді у водному розчині солі нікелю проходить процес

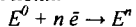


7.3 Окисники

Окисниками можуть бути нейтральні атоми і молекули, позитивно заряджені йони металів; складні йони і молекули, що містять атоми металів у найвищому ступені окиснення; складні йони і молекули, що містять атоми неметалів у позитивному ступені окиснення.

а) нейтральні атоми

Окисниками є атоми елементів, які мають на зовнішньому рівні 7, 6, 5 або 4 електрони, тобто p – елементи ($s^2p^2 - s^2p^5$). Типові окисники – неметали – це флуор, кисень, хлор, які мають велику спорідненість до електрона. Окисники приймають електрони, перетворюючись в негативні йони:

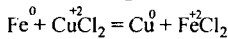
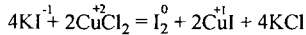


У неметалів електронегативність, а отже, і здатність приєднувати електрони, зменшуються в послідовності: F, O, Cl, N, Br, S, I, At, Se, P, Te, H, C, As, Si, B. Найсильніші окисники – атоми галогенів і кисень – приймають один або два електрони, найслабші – атоми елементів четвертої групи – приймають чотири електрони. В головних підгрупах VII, VI, V і IV груп окисна здатність знижується з збільшенням радіусу атома, тобто зверху вниз. У неметалів окисні властивості виражені сильніше, ніж відновні.

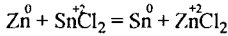
б) позитивно заряджені йони металів

Всі позитивно заряджені йони металів в тій чи іншій мірі проявляють окисні властивості. Із них найбільш сильними окисниками є позитивно заряджені йони у високому ступені окиснення. Так, для йонів Sn^{2+} , Fe^{2+} , Ce^{3+} , Cu^+ характерні відновні властивості, а для Sn^{4+} , Fe^{3+} , Ce^{4+} , Cu^{2+} – окисні. Останні залежно від умов реакції

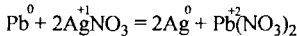
можуть відновлюватися як до йонів в нижчому ступені окиснення, так і до нейтральних атомів, наприклад:



Проте і катіони в низькому ступені окиснення можуть проявляти окисні властивості при взаємодії з типовими відновниками, наприклад:



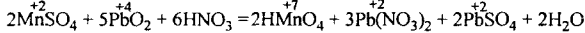
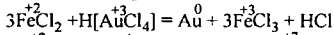
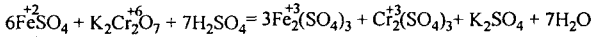
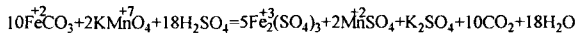
Йони благородних металів (Au, Ag, Pt, Os, Ir, Pd, Ru, Rh) навіть в низькому ступені окиснення є сильними окисниками:



Необхідно зрозуміти, що, чим більш активний метал як відновник, тим менш він хімічно активний в йонному стані як окисник і навпаки.

в) складні йони і молекули, що містять атоми металів у найвищому ступені окиснення

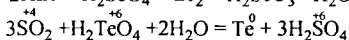
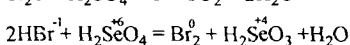
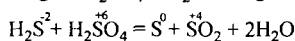
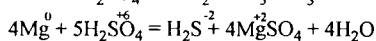
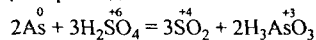
Типовими окисниками є речовини, що містять атоми металів у найвищому ступені окиснення, зокрема $\text{KMn}^{+7}\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{Cr}_2^{+6}\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Cr}^{+6}\text{O}_4$, $\text{Pb}^{+4}(\text{CH}_3\text{COO})_4$, $\text{HAu}^{+3}\text{Cl}_4$, із яких вони намагаються перейти в стан з нижчим або нульовим ступенем окиснення (Mn^{+2} , Cr^{+3} , Pb^{+2} , Au^0). Наприклад:



г) складні йони і

молекули, що містять атоми неметалів у позитивному ступені окиснення

До цих окисників належать кисневмісні кислоти, оксиди, що їх утворюють, а також солі, наприклад HNO_3 , конц. $\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$, S^{+6}O_3 , $\text{HCl}^{+5}\text{O}_3$, NaOBr^{+1} , $\text{KCl}^{+5}\text{O}_3$ і ін. З цього стану вказані неметали намагаються перейти в стан з більш низьким ступенем окиснення. Сильними окисниками є конц. H_2SeO_4 і H_2TeO_4 . При цьому залежно від активності відновника вони можуть відновлюватися до: S^{+4} , Se^{+4} , Te^{+4} , S^0 , Se^0 , Te^0 , Se^{-2} , Te^{-2} , S^{-2} . Наприклад:

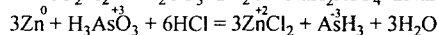
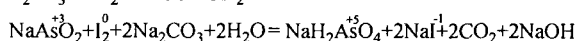
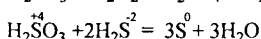
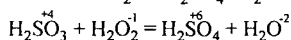
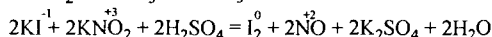
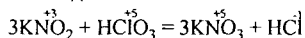


Таким чином, якщо атоми знаходяться в стані з найменшим ступенем окиснення (наприклад, азот, арсен, сірка, селен і телур в сполуках N^{-3}H_3 , As^{-3}H_3 , H_2S^{-2} , H_2Se^{-2} , H_2Te^{-2} , тобто N^{-3} , As^{-3} , S^{-2} , Se^{-2} , Te^{-2}), то вони можуть бути тільки відновниками, так як на їх зовнішньому рівні знаходиться по вісім електронів і приймати електрони вони не можуть.

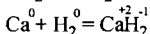
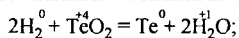
Азот, арсен, сірка, селен, телур, марганець і хром в кислотах HN^{+5}O_3 , $\text{H}_3\text{As}^{+5}\text{O}_4$, $\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$, $\text{H}_2\text{Se}^{+6}\text{O}_4$, $\text{H}_6\text{Te}^{+6}\text{O}_6$ і їх солях, а також в $\text{KMn}^{+7}\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{Cr}^{+6}\text{O}_7$, знаходяться в найвищому позитивному ступені окиснення (N^{+5} , As^{+5} , S^{+6} , Se^{+6} , Te^{+6} , Mn^{+7} і Cr^{+6}) і внаслідок цього можуть проявляти тільки окисні властивості. В кислотах HN^{+3}O_2 ,

$\text{H}_3\text{As}^{+3}\text{O}_3$, $\text{H}_2\text{S}^{+4}\text{O}_3$, $\text{H}_2\text{Se}^{+4}\text{O}_3$, $\text{H}_2\text{Te}^{+4}\text{O}_3$, і їх солях, а також в Mn^{+4}O_2 , $\text{K}_2\text{Mn}^{+6}\text{O}_4$, азот, арсен, сірка, селен, телур і марганець знаходяться в проміжному ступені окиснення N^{+3} , As^{+3} , S^{+4} , Se^{+4} , Te^{+4} і Mn^{+6} . Ці речовини залежно від реакційної здатності компонентів і умов реакцій можуть проявляти як відновні, так і окисні властивості.

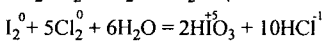
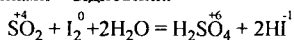
Наведемо приклади реакцій, в яких речовини з проміжним ступенем окиснення проявляють відновні і окисні властивості:



Водень, як правило, є відновником, але при взаємодії з лужними і лужноземельними металами він стає окисником:



Йод при взаємодії з сильнішими відновниками є окисником, а з сильнішими окисниками – відновник:



Таким чином, в техніці і лабораторній практиці мають важливе значення **окисники**:

кисень O_2^0 , озон O_3^0 , галогени (F_2^0 , Cl_2^0 , Br_2^0 , I_2^0); KMnO_4 ; MnO_2 ; Pb^{+4}O_2 ; $\text{K}_2\text{Cr}^{+6}_2\text{O}_7$; $\text{K}_2\text{Cr}^{+6}\text{O}_4$; хром(VI) оксид Cr^{+6}O_3 ; HN^{+3}O_3 (і її солі); $\text{H}_2\text{O}_2^{-1}$; NaOCl^1 і ін.; $\text{CaCl}(\text{OCl}^1)$; NaOBr^{+1} і ін.; $\text{NaCl}^{+3}\text{O}_2$ і ін.; $\text{KCl}^{+5}\text{O}_3$ і ін.; „царська горілка“; конц. $\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$; Se^{+4}O_2 ; Cu^{+2}O , Ag^{+1}_2O , $\text{NaVi}^{+5}\text{O}_3$, $\text{K}_3[\text{Fe}^{+3}(\text{CN})_6]$, електричний струм на аноді тощо

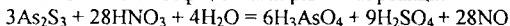
Кількісною характеристикою окисно-відновної активності є електродні потенціали. Чим менша алгебраїчна величина електродного потенціалу, тим легше речовина окиснюється, тобто є більш активним відновником і навпаки, чим більша алгебраїчна величина електродного потенціалу, тим сильніше виражені окисні властивості речовини.

7.4 Класифікація окисно-відновних реакцій

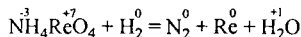
Всі окисно-відновні реакції можна розділити на чотири групи:

$2As^{-3} - 4e = 2As^{+5}$	}	28	3 – процес окиснення
$3S^{-2} - 24e = 3S^{+6}$			
$N^{+5} + 3e = N^{+2}$		3	28 – процес відновлення

Числа 3 та 28 є коефіцієнтами рівняння реакції:

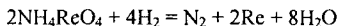


Відновлення амоній перенату воднем проходить з виділенням азоту, ренію і води:

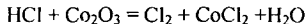


В цій реакції змінили ступені окиснення атоми Нітрогену, Ренію і Гідрогену. Одним з коефіцієнтів рівняння є алгебраїчна сума кількості електронів, відданих N і приєднаних Re , а іншим – кількість електронів, прийнятих атомом гідрогену:

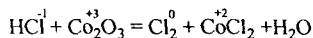
$2N^{+3} - 6e = N^0$	}	8	1 – процес відновлення
$2Re^{+7} + 14e = Re^0$			
$2H^0 - 2e = 2H^{+1}$		2	4 – процес окиснення



В деяких реакціях частина окисника або відновника додатково витрачається на утворення продуктів реакції, перexoдячи без зміни ступенів окиснення його атомів. Наприклад, реакція окиснення хлоридної кислоти кобальт(III) оксидом проходить за схемою:



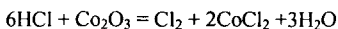
В цій реакції змінюють ступені окиснення атоми кобальту і йони хлору:



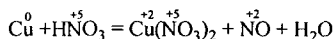
Електронний баланс даної реакції:

$2Co^{+3} + 2e = 2Co^{+2}$	2	1 – процес відновлення
$2Cl^{-1} - 2e = 2Cl^0$	2	1 – процес окиснення

Деяка частина йонів хлору переходить до $CoCl_2$ без зміни ступеня окиснення. Тому коефіцієнти починають розставляти у продуктах реакції. Після того, як поставили коефіцієнти біля кобальт(II) хлориду і хлору, підраховують кількість всіх атомів хлору, що є в правій частині рівняння реакції, і виставляють відповідний коефіцієнт біля хлоридної кислоти в лівій частині:



При окисненні металічної міді нітратною кислотою HNO_3 частина кислоти витрачається на зв'язування йонів купрум у сіль:

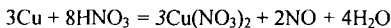


Отже, Нітроген часково переходить у продукти реакції без зміни ступеня окиснення.

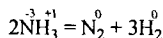
Записуємо рівняння електронного балансу:

$N^{+5} + 3e = N^{+2}$	3	2 – процес відновлення
$Cu^0 - 2e = Cu^{+2}$	2	3 – процес окиснення

Після розстановки коефіцієнтів у правій частині рівняння, підраховують кількість атомів Нітрогену у правій частині рівняння, а тоді виставляють коефіцієнт у лівій частині рівняння перед нітратною кислотою і, нарешті, коефіцієнт біля води:

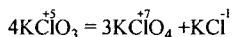


Для реакції окисно-відновного розкладу:



$2N^{-3} - 6e = 2N^0$	6	1 – процес окиснення
$2H^+ + 2e = 2H^0$	2	3 – процес відновлення

Реакція окисно-відновного диспропорціонування:



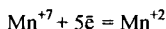
$Cl^{+5} + 6e = Cl^{-1}$	6	1 – процес відновлення
$Cl^{+5} - 2e = Cl^{+7}$	2	3 – процес окиснення

Для визначення продуктів окисно-відновних реакцій проводять експеримент або встановлюють їх на основі відомих окисних чи відновних властивостей елементів. В лівій і правій частинах рівняння повинно бути однакове число одних і тих же атомів. Правильно записане рівняння реакції є виразом закону збереження маси речовин, масові співвідношення відповідають їх еквівалентам. Для проходження окисно-відновної реакції необхідна наявність речовин, взаємно протилежних за своєю здатністю віддавати чи приймати електрони, а також повинні бути відповідні умови: реакція середовища, температура, тиск і т.д.

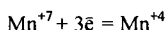
Мірою окисно-відновної здатності речовин є окисно-відновні потенціали, різниця яких може характеризувати можливість (неможливість) перебігу окисно-відновного процесу. Значення окисно-відновних потенціалів деяких систем занесені у довідники.

6.6 Залежність окисно-відновних реакцій від характеру середовища

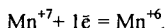
Важливим фактором, що визначає перебіг окисно-відновних реакцій, є середовище. Так, наприклад, в *кислому* середовищі $KMnO_4$ відновлюється до солей $Mn(II)$, тобто відбувається процес:



В *нейтральному* середовищі $KMnO_4$ відновлюється до MnO_2 – нерозчинної у воді речовини бурого кольору, тобто



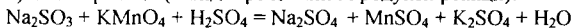
В *лужному* середовищі утворюється K_2MnO_4 – розчинна у воді сполука зеленого кольору:



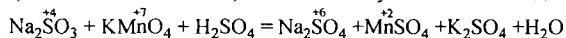
Складемо рівняння реакції взаємодії натрій сульфїту з калїй перманганатом залежно від характеру середовища.

Середовище кисле

1) Схема реакції (вихідні речовини і продукти реакції):



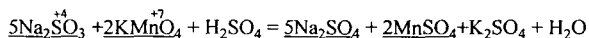
2) Визначимо відновник, окисник і їх ступені окиснення до і після реакції:



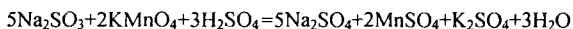
3) Складемо електронні рівняння і знайдемо коефіцієнти при відновнику та окиснику:

$\text{S}^{+4} - 2\bar{e} = \text{S}^{+6}$	2	5 – процес окиснення
$\text{Mn}^{+7} + 5\bar{e} = \text{Mn}^{+2}$	5	2 – процес відновлення

Проставляємо в рівнянні реакції коефіцієнти 5 і 2 перед відновником і окисником:



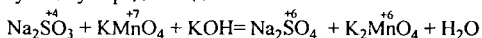
4) Далі урівнюємо кількість атомів Калїю, потім Сульфору, Гїдрогену і Оксигену:



Ознакою правильності підбору коефіцієнтів є однакове число атомів кожного елемента в обох частинах рівняння.

Середовище лужне

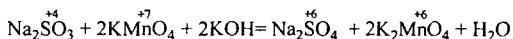
1) Схема реакції взаємодії натрій сульфїту з калїй перманганатом в сильнолужному середовищі:



2) Запишемо електронний баланс:

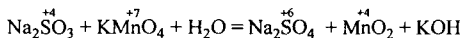
$\text{S}^{+4} - 2\bar{e} = \text{S}^{+6}$	2	1 – процес окиснення
$\text{Mn}^{+7} + 1\bar{e} = \text{Mn}^{+6}$	1	2 – процес відновлення

Проставляємо в рівнянні реакції коефіцієнти 1 і 2 перед відновником і окисником:



Середовище нейтральне

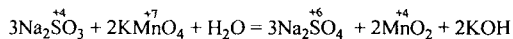
1) Схема реакції взаємодії натрій сульфїту з калїй перманганатом в нейтральному середовищі:



2) Запишемо електронні схеми процесу:

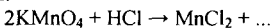
$\text{S}^{+4} - 2\bar{e} = \text{S}^{+6}$	2	3 – процес окиснення
$\text{Mn}^{+7} + 3\bar{e} = \text{Mn}^{+4}$	3	2 – процес відновлення

3) Розставимо коефіцієнти в рівнянні реакції:

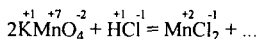


7.7 Складання рівнянь окисно-відновних реакцій у випадку одного відомого продукту реакції

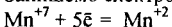
Запишемо окисно-відновні реакції у випадку, якщо вказаний лише один продукт реакції:



Визначасмо ступені окиснення всіх елементів:



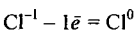
Запишемо електронну схему з участю елемента, який змінив ступінь окиснення:



Отже, Mn^{+7} – окисник.

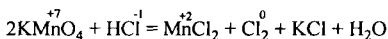
Необхідно визначити, який елемент в реакції може бути відновником (Mn^{+7} , K^{+1} , H^{+1} можуть бути лише окисниками, бо не здатні віддавати електрони).

Серед O^{-2} і Cl^{-1} активнішим відновником є йони хлору (Оксиген є одним з найсильніших окисників, тоді O^{-2} є слабким відновником). Cl^{-1} , віддаючи електрони, може перейти до Cl^0



і виділяється у вигляді Cl_2 . Для зв'язування атомів K^{+1} використовується наявність HCl , в присутності якої утворюється KCl .

Для зв'язування H^{+} скористаємось правилом: якщо в лівій частині рівняння середовище кисле, то в правій – нейтральне; лужне \rightarrow нейтральне; нейтральне \rightarrow кисле або лужне. В даному випадку $\text{H}^{+} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$. Отже, сумарний процес:



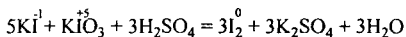
$2\text{Cl}^{-1} - 2\bar{e} = \text{Cl}_2^0$	2	5 – процес окиснення
$\text{Mn}^{+7} + 5\bar{e} = \text{Mn}^{+2}$	5	2 – процес відновлення

В даній реакції частина HCl використовується для утворення MnCl_2 , тому виставляти коефіцієнт 10 перед HCl не можна. Спочатку розставляють коефіцієнти в правій частині рівняння, підраховують загальну кількість атомів хлору, і потім виставляють коефіцієнт в лівій частині рівняння.



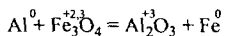
7.8 Деякі випадки складання окисно-відновних реакцій

Відновником і окисником можуть бути атоми одного і того ж елемента в різних валентних станах, які входять в склад різних речовин. Наприклад, реакція між калій йодидом і калій йодатом, що проходить в кислому середовищі:



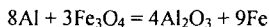
$2\text{I}^{-1} - 2\bar{e} \rightarrow \text{I}_2^0$	2	5 – процес окиснення
$2\text{I}^{+5} + 10\bar{e} \rightarrow \text{I}_2^0$	10	1 – процес відновлення

Іноколи рівняння реакцій окиснення–відновлення звичайним шляхом скласти неможливо. Наприклад:

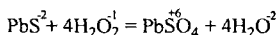


$\text{Al}^0 - 3\bar{e} \rightarrow \text{Al}^{+3}$	}	3	8 – процес окиснення
$\text{Fe}^{+2} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^0$		8	3 – процес відновлення
$2\text{Fe}^{+3} + 6\bar{e} \rightarrow 2\text{Fe}^0$			

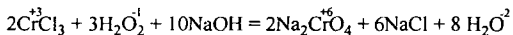
Відновник – Al, віддає 3e, окисник – ферум (у Fe₃O₄). Сполуку Fe₃O₄ слід розглядати як Fe⁺²O · Fe⁺³O₃, в якій FeO приймає 2e, а Fe₂O₃ приймає 6e. Отже, Fe₃O₄ приймає вісім електронів. Коефіцієнт при відновнику буде 8, а при окиснику 3. Рівняння приймає вигляд:



Часто окисником або відновником є пероксид водню або його похідні. Пероксиди характеризуються наявністю пероксидного йону [O–O]²⁻. Наприклад:



$\text{S}^{+2} - 8\bar{e} \rightarrow \text{S}^{+6}$	8	1 – процес окиснення
$2\text{O}^{-1} + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{O}^{-2}$	2	4 – процес відновлення



$\text{Cr}^{+3} - 3\bar{e} \rightarrow \text{Cr}^{+6}$	3	2 – процес окиснення
$2\text{O}^{-1} + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{O}^{-2}$	2	3 – процес відновлення

Відновником або окисником можуть бути комплексні сполуки, при цьому проходить зміна зарядності йону комплексоутворювача:

Атоми азоту в ступені окиснення –2 (N₂H₄ – гідразин) і –1 (NH₂OH – гідроксиламін) проявляють відновні і окисні властивості. Наприклад:

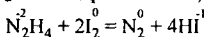


Схема електронного балансу:

$2\text{N}^{-2} - 4\bar{e} \rightarrow \text{N}_2^0$	4	1 – процес окиснення
$\text{I}_2^0 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{I}^{-1}$	2	2 – процес відновлення

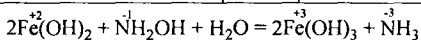


Схема електронного балансу:

$\text{Fe}^{+2} - \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{+3}$	1	2 – процес окиснення
$\text{N}^{-1} + 2\bar{e} \rightarrow \text{N}^{-3}$	2	1 – процес відновлення

Окисно-відновні реакції з участю органічних речовин

Приведемо рівняння реакції горіння метану:

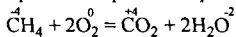
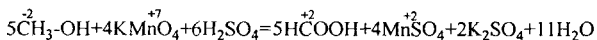


Схема електронного балансу:

$\text{C}^{-4} - 8\bar{e} \rightarrow \text{C}^{+4}$	8	1 – процес окиснення
$\text{O}_2^0 + 4\bar{e} \rightarrow 2\text{O}^{-2}$	4	2 – процес відновлення

Реакція окиснення спирту калій перманганатом в кислому середовищі:



$\text{C}^{-2} - 4\text{e}^- \rightarrow \text{C}^{+2}$	5	5 – процес окиснення
$\text{Mn}^{+7} + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{+2}$	4	4 – процес відновлення

Реакції диспропорціонування і реакції внутрішньо-молекулярного окиснення-відновлення

У вказаних реакціях диспропорціонування приймають участь молекули, атоми або йони однієї і тієї ж речовини, здатні проявляти окисні і відновні властивості. Рівняння таких реакцій складаються за аналогічними правилами. Наприклад:



$\text{Cl}^{+1} - 4\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^{+5}$	4	1 – процес окиснення
$\text{Cl}^{+1} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^{-1}$	2	2 – процес відновлення

Головні коефіцієнти можна додати і виставити зліва перед Cl^{+1} сумарний коефіцієнт 3.

Контрольні питання

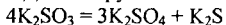
1 Які з вказаних реакцій є окисно-відновними?

- a) $2\text{Al} + 3\text{CuO} \rightarrow 3\text{Cu} + \text{Al}_2\text{O}_3$;
- б) $\text{KOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$;
- в) $5\text{Zn} + 12\text{HNO}_3 \rightarrow 5\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$;
- г) $\text{FeS} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$.

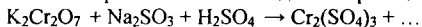
2 Які з перерахованих сполук можуть бути окисниками, а які відновниками?

Zn, Cl₂, NH₃, K₂Cr₂O₇, KMnO₄, O₃, CO, HI.

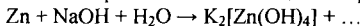
3 До якої групи окисно-відновних реакцій можна віднести реакцію:



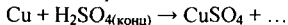
4 Скласти рівняння окисно-відновної реакції:



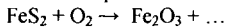
5 Скласти рівняння окисно-відновної реакції:



6 Скласти рівняння окисно-відновних реакцій:



7 Скласти рівняння окисно-відновної реакції:



8 Скласти рівняння окисно-відновної реакції:



ЛЕКЦІЯ 8

ХІМІЧНА КІНЕТИКА

Програмні питання:

- 8.1 Закон діючих мас
- 8.2 Залежність швидкості реакції від температури
- 8.3 Гомогенний і гетерогенний каталіз
- 8.4 Оборотно-хімічні процеси. Хімічна рівновага
- 8.5 Зміщення рівноваги. Принцип Ле Шательє
- 8.5.1 Вплив зміни концентрації на рівновагу
- 8.5.2 Вплив зміни тиску на рівновагу
- 8.5.3 Вплив зміни температури на рівновагу

Хімічна кінетика – вчення про швидкість хімічних реакцій та про вплив на них різних факторів.

Швидкість хімічної реакції вимірюється зміною концентрації однієї з реагуючих речовин ΔC за одиницю часу Δt

$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} \left[\text{моль} / \text{дм}^3 \cdot \text{с} \right]$$

знак "+" для продуктів реакції;

знак "-" для вихідних речовин.

Треба розрізнити реакції, що відбуваються в гомогенній системі і реакції, що відбуваються в гетерогенній системі.

Системою в хімії називають тіло або сукупність тіл, відокремлених від навколишнього середовища фізичними або уявними межами розділу.

Гомогенні системи – однорідні, тобто такі, що складаються з однієї фази (суміш газів, розчини кількох речовин в одному розчиннику).

* **Гетерогенні системи** – системи, що складаються з кількох фаз (вода з льодом, вугілля в атмосфері повітря).

Фаза – частина системи, відокремлена від інших її частин поверхнею розділу (наприклад, в системі вугілля – повітря є дві фази: тверда фаза – це вугілля і газувата фаза – це повітря).

Швидкість хімічних реакцій залежить від ряду факторів:

- природи реагуючих речовин,
- концентрації реагуючих речовин,
- тиску (якщо в реакції беруть участь газоподібні речовини),
- температури,
- величини поверхні реагуючих речовин,
- каталізатора

Найважливішим фактором є природа реагуючих речовин.

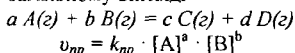
8.1 Закон діючих мас

Необхідною умовою хімічної взаємодії є зіткнення частинок (атомів, молекул, йонів). Швидкість реакції пропорційна до числа зіткнень, а число зіткнень тим більше, чим вища концентрація кожної із реагуючих речовин.

Залежність швидкості хімічної реакції від концентрації реагуючих речовин визначається **законом діючих мас (концентрацій)** (К.Гульдберг та П.Вааге, 1867 р.):

При сталій температурі швидкість хімічної реакції прямо пропорційна добутковій концентрації реагуючих речовин, взятих у степенях, які дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам у відповідному рівнянні реакції

Для гомогенної реакції в загальному вигляді

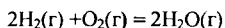


(z) – газуватий стан речовини.

k_{np} – коефіцієнт пропорційності, чисельно рівний швидкості реакції, якщо концентрації реагуючих речовин рівні 1 моль/дм³.

Концентрації реагуючих речовин інколи називають діючими масами. У гомогенній системі реакція відбувається у всьому об'ємі цієї системи. Наприклад, при перемішуванні розчинів AgNO₃ та NaCl помутніння від утворення AgCl спостерігається у всьому об'ємі розчину.

У гетерогенній системі реакція відбувається *тільки на поверхні поділу фаз*, що утворюють систему. Наприклад, реакція горіння вугілля проходить на поверхні шматка вугілля, тому що тільки тут відбувається зіткнення молекул реагуючих речовин. Такого типу реакції можна прискорювати, якщо збільшити площу стикування реагуючих речовин (подрібнити тверду фазу). Тому швидкість хімічної реакції в гомогенній системі та в гетерогенній системі визначається різними способами. Так, для реакції



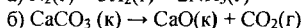
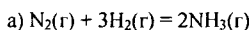
закон діючих мас можна записати :

$$v_{np} = k_{np} [H_2]^2 \cdot [O_2]$$

[H₂], [O₂] – концентрація водню та кисню в даний момент.

В гетерогенній реакції концентрації твердої фази, як правило, не змінюється і тому у виразі швидкості реакції не враховується.

Приклад 1. Записати вираз рівняння швидкості для прямої реакції :

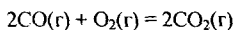


Розв'язок:

а) $v_{np} = k_{np} [N_2] \cdot [H_2]^3$

б) оскільки кальцій карбонат тверда речовина і концентрація її в процесі реакції не змінюється, вираз рівняння швидкості матиме вигляд: $v_{np} = k_{np}$, тобто швидкість деякої реакції за певної температури є величиною сталою.

Приклад 2. Як зміниться швидкість прямої реакції



якщо об'єм, в якому відбувається реакція, збільшити вдвічі?

Розв'язок: Згідно з законом діючих мас швидкість v прямої реакції до зміни об'єму:

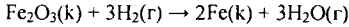
$$v = k_{np} [CO]^2 [O_2]$$

Якщо збільшити об'єм вдвічі, то концентрація *кожної* із реагуючих речовин зменшиться у два рази. При нових концентраціях швидкість прямої реакції (v):

$$v' = k_{np} [1/2 \text{CO}]^2 \cdot [1/2 \text{O}_2] = 1/8 k_{np} [\text{CO}]^2 [\text{O}_2]$$

Отже, швидкість прямої реакції зменшиться у 8 разів.

Приклад 3. Як зміниться швидкість реакції:



якщо початковий тиск в системі збільшити втричі?

Розв'язок. До зміни тиску в системі швидкість реакції:

$$v_{np} = k[\text{H}_2]^3$$

(Від концентрації твердої речовини швидкість реакції не залежить).

При збільшенні тиску втричі збільшиться концентрація реагуючих речовин втричі. При нових концентраціях швидкість реакції (v'):

$$v' = k [3\text{H}_2]^3 = 27 [\text{H}_2]^3$$

Отже, швидкість реакції зросте у 27 разів.

8.2 Залежність швидкості реакції від температури

Основний закон хімічної кінетики (закон діючих мас) залишається справедливим при будь-якій температурі, однак константа швидкості, а, отже, і швидкість реакції, як правило, збільшується з підвищенням температури.

Підвищення температури на кожні 10 K спричиняє збільшення швидкості будь-якої хімічної реакції в 2-3 рази. Число, яке показує, у скільки разів збільшується швидкість реакції при підвищенні температури на 10 K, називається температурним коефіцієнтом реакції γ

Якщо в даний момент швидкість реакції виражалась якоюсь величиною v_1 , то при підвищенні температури на ΔT швидкість стає більшою.

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}$$

де γ – температурний коефіцієнт швидкості реакції. Температурний коефіцієнт різних реакцій різний.

Цю залежність вперше встановив Вант-Гофф і тому її називають **правилом Вант-Гоффа**.

Приклад 4. Користуючись рівнянням Вант-Гоффа, розрахувати, за який час закінчиться хімічна реакція при 100°C, якщо при 0°C вона закінчилась за 10 хв. Температурний коефіцієнт даної реакції дорівнює 3.

Розв'язок. Залежність швидкості реакції визначається за правилом Вант-Гоффа:

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}$$

$$v_2 = v_1 \cdot 3^{\frac{100-0}{10}} = v_1 \cdot 59000$$

Зі збільшенням температури на 100° С хімічна реакція прискориться в 59000 раз. Якщо при 0°С вона закінчилась за 10 хв., то при 100°С вона закінчиться за $600 / 59000 = 0,01$ сек.

Приклад 5. Розрахувати, у скільки разів збільшиться швидкість хімічної реакції, що проходить в газовій фазі, за умови збільшення температури від 30°С до 70°С. Температурний коефіцієнт реакції дорівнює 2.

Розв'язок. Залежність швидкості реакції визначається за правилом Вант-Гоффа:

$$v_{T_2} = v_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}; \quad v_{T_2} = v_{T_1} \cdot 2^{\frac{70 - 30}{10}}; \quad v_{T_2} = v_{T_1} \cdot 2^4 = 16v_{T_1}$$

Отже, швидкість хімічної реакції збільшиться в 16 разів.

Приклад 6. Як зміниться швидкість реакції, що проходить у газовій фазі, при зменшенні температури на 30°C, якщо температурний коефіцієнт швидкості для даної реакції дорівнює 3?

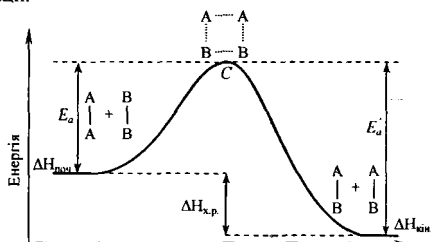
Розв'язок. Залежність швидкості реакції визначається за правилом Вант-Гоффа:

$$v_{T_2} = v_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{\Delta t}{10}} = v_{T_1} \cdot 3^{-3} = \frac{1}{27} v_{T_1}$$

Отже, швидкість хімічної реакції зменшиться у 27 разів.

На перший погляд, збільшення швидкості реакції з підвищенням температури легко пояснити зростанням кількості зіткнень частинок в результаті зростання швидкості їх руху. Однак швидкість реакції із збільшенням температури зростає значно швидше, ніж зростає частота молекулярних зіткнень.

Отже, швидкість реакції залежить не лише від зіткнень молекул. Щоб відбулася взаємодія, молекули повинні мати певну енергію. Ця енергія називається **енергією активації**, а молекули, які володіють цією енергією, називаються **активними молекулами**. Підвищення температури спричинює різке збільшення кількості активних молекул, чим і пояснюється сильний вплив температури на швидкість хімічної реакції.



$\overset{A}{\vdots} \overset{A}{\vdots}$ – активований комплекс
 $\overset{B}{\vdots} \overset{B}{\vdots}$

E_a – енергія активації прямої реакції,

E_a' – енергія активації зворотної реакції,

$\Delta H_{\text{поч}}$ – енергія вихідного стану,

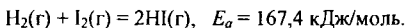
$\Delta H_{\text{кін}}$ – енергія кінцевого стану,

$\Delta H_{x.p.}$ – енергетичний ефект хімічної реакції

Рисунок 8.1 – Енергетичний профіль хімічної реакції

Енергія, яку необхідно надати молекулам (частинкам) реагуючих речовин, щоб вони перетворилися в активні, називається **енергією активації**.

Її визначають дослідним шляхом, позначають символом E_a та виражають в кДж/моль. Так, наприклад, для реакції водню з йодом



Енергія активації E_a залежить від природи реагуючих речовин та служить характеристикою кожної реакції.

На рис. 8.1 зазначено проходження реакції $A_2 + B_2 = 2AB$ з точки зору теорії активації. Вісь ординат характеризує потенціальну енергію системи, вісь абсцис – хід реакції. Щоб реагуючі речовини A_2 і B_2 утворили продукт реакції AB , вони повинні подолати енергетичний бар'єр C (рис. 8.1). На це затрачається енергія активації E_a , на

значення якої збільшується енергія системи. При цьому в ході реакції з частинок реагуючих речовин утворюється нестійкий комплекс, що називається перехідним станом або активованим комплексом (в точці C), наступний розпад якого приводить до утворення кінцевого продукту AB .

Якщо при розпаді активованого комплексу виділяється енергія більша, ніж необхідно для активації частинок, така реакція є *екзотермічною*. Якщо навпаки – *ендотермічною*. На рис. 8.1 показано профіль екзотермічної реакції ($E_a < E_a^\ddagger$).

Прикладом ендотермічної реакції може служити зворотній процес – утворення з речовини AB речовин A_2 і B_2 : $2AB = A_2 + B_2$. В цьому випадку процес проходить через також через утворення активованого комплексу, але енергія активації більша, ніж для першого процесу: $E_a' = E_a + \Delta H$ (ΔH – тепловий ефект реакції). Для проходження ендотермічної реакції необхідний підвід енергії ззовні.

Швидкість реакції безпосередньо залежить від значення енергії активації: якщо вона мала, то за певний проміжок часу проходження реакції енергетичний бар'єр долає більша кількість частинок, і швидкість реакції висока. Якщо енергія активації велика, тоді реакція проходить повільно.

При взаємодії йонів енергія активації мала, і йонні реакції проходять з великою швидкістю (практично зразу). Саме енергія активації затримує або робить неможливими багато реакцій, які можуть відбуватись самочинно з погляду термодинаміки.

Якби енергія активації була б рівна нулю ($E_a = 0$), то в природі відбувалося б безліч реакцій. Так, вугілля і нафта при контакті з повітрям загорілися б, азот повітря та вода утворили б розчин нітратної кислоти, живі клітини зруйнувалися б внаслідок гідролізу.

Отже, існування багатьох молекул кристалічних речовин і навіть живих клітин можливе лише тому, що процеси їхнього перетворення та руйнування пов'язані з подоланням значного енергетичного бар'єру.

8.3 Гомогенний і гетерогенний каталіз

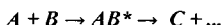
Існують речовини, при введенні яких в реакцію вона прискорюється. Після закінчення реакції такі речовини вивільняються кількісно, але якісний склад їх не змінюється. Речовини, які прискорюють хімічні процеси, називаються *каталізаторами*, а явище – *каталізом*.

Каталіз відіграє дуже велику роль у природі і техніці. Підбираючи відповідним чином каталізатори, можна вести процеси в потрібному напрямку з бажаною швидкістю. Розрізняють *гомогенні (однорідні) каталітичні процеси*, в яких і каталізатор і реагуючі речовини утворюють однорідні системи і *гетерогенні* – якщо каталізатор і реагуючі речовини розділяються поверхнею поділу.

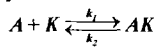
Прикладом гомогенних каталітичних реакцій є омилення естерів, які прискорюються кислотами, розкладання пероксиду водню під дією йонів важких металів (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} тощо) у розчині. Синтез білків і обмін речовин у біологічних об'єктах відбуваються в присутності біокаталізаторів, що одержали назву *ферментів*, або *ензимів*.

Хімічні процеси зазвичай відбуваються через *проміжний активний стан*. У випадку гомогенних каталітичних реакцій таким перехідним станом є утворення проміжного комплексу, найчастіше – сполуки одної з вихідних речовин з каталізатором.

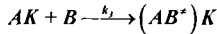
Розглянемо для прикладу зміну потенційної енергії реакції, що проходить за схемою:



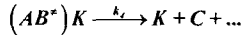
У присутності катализатора K реакцію можна представити у вигляді послідовності стадій, перша з яких полягає у взаємодії між катализатором і одним з реагентів з утворенням проміжної сполуки AK :



Далі сполука AK , що утворилася, взаємодіє з другим компонентом реакції B , утворюючи активований комплекс $(AB^*)K$:



Нарешті, в останній стадії відбувається розпад активованого комплексу з утворенням кінцевих продуктів і регенерацією катализатора:



Згідно з теорією активованого комплексу швидкість реакції визначається швидкістю реакції розпаду активованого комплексу на продукти реакції.

Для некаталітичного процесу зміна потенційної енергії в ході реакції має вигляд, представлений кривою 1 (рис. 8.2).

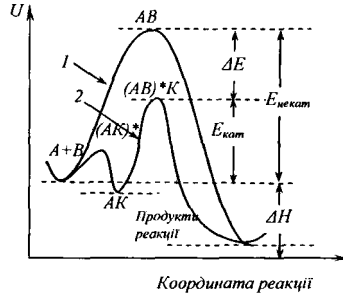


Рисунок 8.2 – Потенціальні криві для некаталітичного (1) та каталітичного (2) процесів

У каталітичному процесі спочатку відбувається утворення проміжної речовини, в результаті чого потенційна енергія системи буде відірватися від вихідного стану на теплоту утворення речовини AK ; потім утвориться *активованій комплекс* $(AB^*)K$ (крива 2), енергія якого відповідає висоті потенційного бар'єра, після чого розпад $(AB^*)K$ приводить до кінцевого стану по енергії, що збігається з таким для некаталітичного процесу.

Енергія активації при використанні активних катализаторів знижується в порівнянні з енергією активації процесу, що протікає у відсутності катализатора, приблизно на 40 кДж/моль і більше. Наприклад, при температурі 573 К швидкість каталітичної реакції перевищує швидкість реакції у відсутності катализатора приблизно у $\approx 2,5$ рази.

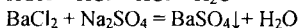
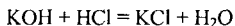
Для пояснення *гетерогенного каталізу* використовують *адсорбційну теорію каталізу*. Згідно цієї теорії хімічні реакції відбуваються, коли молекули реагуючих речовин адсорбуються (поглинаються) поверхню катализатора. Через адсорбцію концентрація реагуючих речовин на поверхні катализатора значно зростає, що приводить до збільшення числа зіткнень між молекулами, а отже, і до збільшення швидкості реакції. Однак саме по собі підвищення концентрації компонентів хімічної реакції на сильно розвиненій поверхні катализатора ще не може пояснити його більшу ефективність. Тому вважають, що адсорбція на поверхні катализатора молекул реагуючих речовин приводить до підвищення їхньої активності. Катализатор послабляє зв'язки між атомами молекул, що вступають в реакцію, відстані між атомами

збільшуються, молекули деформуються, а іноді навіть дисоціюють на окремі атоми.

Застосування каталізаторів дозволяє інтенсифікувати багато технологічних процесів, здійснювати їх при нижчих температурах. Тому значення каталізу для хімічної промисловості є дуже важливим.

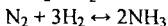
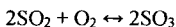
8.4 Оборотні хімічні процеси. Хімічна рівновага

Є реакції, які відбуваються практично до кінця.



Хімічні реакції не завжди відбуваються до кінця, тобто вихідні речовини не завжди повністю перетворюються в продукти реакції.

Більшість реакцій є оборотними (відбуваються в двох протилежних напрямках), в хімічних рівняннях позначаються стрілкою: \leftrightarrow



Розглянемо, як зміняться швидкості реакцій для оборотних хімічних реакцій.

Спочатку система складається з чистих реагентів, іде пряма реакція зі швидкістю v_{np} . Продукти, що утворюються в результаті прямої реакції, створюють можливість для перебігу зворотної реакції, швидкість якої поступово зростає (v_{zv}), у той же час із зменшенням концентрації вихідних речовин швидкість прямої реакції зменшується. Врешті настає момент ($\tau_{рин}$), коли швидкість прямої реакції v_{np} та швидкість зворотної реакції v_{zv} стають *однаковими*. Такий стан називається *хімічною рівновагою* (див. рис. 8.3).

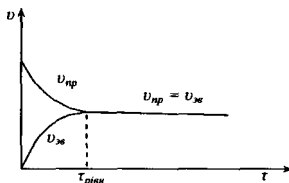


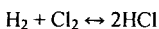
Рисунок 8.3 – Залежність v_{np} і v_{zv} від часу t для оборотного процесу

Хімічна рівновага є *динамічною*, тобто реакція не припиняється, але, оскільки пряма та зворотня реакції проходять з однаковими швидкостями, змін у системі не помітно.

Реакції, які за даних умов відбуваються в двох протилежних напрямках, називаються оборотними

Оборотні реакції позначаються двома протилежно напрямленими стрілками.

Кількісною характеристикою стану хімічної рівноваги є величина, що називається *константою хімічної рівноваги*. Так, для реакції:



згідно з законом діючих мас швидкість прямої v_{np} та зворотної реакції v_{zv} відповідно дорівнюють :

$$v_{np} = k_1[\text{H}_2][\text{Cl}_2];$$

$$v_{\text{пр}} = k_2[\text{HCl}]^2$$

в умовах рівноваги ($v_{\text{пр}} = v_{\text{зв}}$) можна записати:

$$k_1[\text{H}_2]_{\text{р}}[\text{Cl}_2]_{\text{р}} = k_2[\text{HCl}]_{\text{р}}^2$$

або

$$k_1/k_2 = [\text{HCl}]_{\text{р}}^2/[\text{H}_2]_{\text{р}}[\text{Cl}_2]_{\text{р}}$$

де $[\text{H}_2]_{\text{р}}$, $[\text{Cl}_2]_{\text{р}}$ і $[\text{HCl}]_{\text{р}}$ – рівноважні концентрації відповідних сполук, моль/дм³.

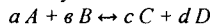
Відношення константи швидкості прямої та зворотної реакції називається **константою рівноваги** даної реакції ($K_{\text{ривн}}$):

$$K_{\text{ривн}} = \frac{k_1}{k_2}$$

звідси

$$K_{\text{ривн}} = [\text{HCl}]_{\text{р}}^2/[\text{H}_2]_{\text{р}}[\text{Cl}_2]_{\text{р}}$$

Для гомогенної реакції в загальному вигляді

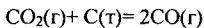


$$K_{\text{ривн}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Константа рівноваги реакції $K_{\text{ривн}}$ рівна відношенню добутку концентрацій продуктів реакції до добутку концентрацій вихідних речовин, взятих у степенях, що відповідають стехіометричним коефіцієнтам реакції

Відомо, що швидкість хімічної реакції не залежить від концентрації твердої речовини, тому концентрація твердої речовини не входить у вираз константи рівноваги.

Наприклад, для гетерогенної реакції

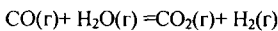


константа рівноваги матиме вигляд:

$$K_{\text{ривн}} = \frac{[\text{CO}]_{\text{р}}^2}{[\text{CO}_2]_{\text{р}}}$$

Для кожної оборотної реакції за даних умов константа рівноваги $K_{\text{ривн}}$ є **величина стала**, вона **не залежить** від концентрації реагуючих речовин і змінюється тільки зі зміною температури. Якщо відомі концентрації вихідних речовин і величина константи рівноваги, можна обчислити рівноважні концентрації всіх речовин, і, навпаки, за рівноважними концентраціями легко обчислити константу рівноваги та вихідні концентрації реагуючих речовин.

Приклад 7. Константа рівноваги гомогенної системи



при 850°C дорівнює одиниці. Розрахувати рівноважні концентрації всіх речовин, якщо відомо, що вихідні концентрації:

$$[\text{CO}]_{\text{вих}} = 3 \text{ моль/дм}^3,$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{вих}} = 2 \text{ моль/дм}^3.$$

Розв'язок.

$$K_{\text{ривн}} = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{р}} [\text{H}_2]_{\text{р}}}{[\text{CO}]_{\text{р}} [\text{H}_2\text{O}]_{\text{р}}}$$

В умові задачі дано вихідні концентрації, а у вираз константи рівноваги входять тільки рівноважні концентрації всіх речовин. Нехай в момент рівноваги

$$[\text{CO}_2]_{\text{рівн.}} = x \text{ моль/дм}^3.$$

Число моль водню в момент рівноваги також буде x моль. $[\text{CO}]$ буде $(3-x)$ моль/дм³, а $[\text{H}_2\text{O}]$ буде $(2-x)$ моль/дм³. Підставивши ці значення концентрацій в рівняння константи рівноваги, одержимо :

$$1 = \frac{x^2}{(3-x)(2-x)}$$

$$x^2 = 6 - 2x - 3x + x^2$$

$$5x = 6; \quad x = 1,2 \text{ моль/дм}^3$$

Таким чином, шукані рівноважні концентрації будуть рівні:

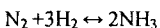
$$[\text{CO}_2]_{\text{рівн.}} = 1,2 \text{ моль/дм}^3$$

$$[\text{H}_2]_{\text{рівн.}} = 1,2 \text{ моль/дм}^3$$

$$[\text{CO}]_{\text{рівн.}} = 3 - 1,2 = 1,8 \text{ моль/дм}^3$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{рівн.}} = 2 - 1,2 = 0,8 \text{ моль/дм}^3$$

Приклад 8. Реакція перебігає за рівнянням



Концентрації реагуючих речовин:

$$[\text{N}_2]_{\text{вих.}} = 0,8 \text{ моль/дм}^3$$

$$[\text{H}_2]_{\text{вих.}} = 1,5 \text{ моль/дм}^3$$

$$[\text{NH}_3]_{\text{вих.}} = 0,1 \text{ моль/дм}^3$$

Обчислити концентрацію водню та амоніаку в момент, коли $[\text{N}_2] = 0,5 \text{ моль/дм}^3$.

Розв'язок. Концентрація азоту зменшилась на $0,8 - 0,5 = 0,3 \text{ моль/дм}^3$. З рівняння видно, що з одного моля N_2 утворюється 2 моля NH_3 :

з 1 моля N_2 утворюється 2 моля NH_3

з 0,3 моля N_2 —//— x моль NH_3

$$x = (0,3 \cdot 2) / 1 = 0,6 \text{ моль/дм}^3$$

Отже, $\text{NH}_3 = 0,1 + 0,6 = 0,7 \text{ моль/дм}^3$.

Якщо прореагує 1 моль N_2 , то водню прореагує 3 моля

якщо —//— 0,3 моль N_2 , то водню —//— x моль

звідси

$$x = 0,9 \text{ моль}$$

Концентрація водню зменшиться на $0,9 \text{ моль/дм}^3$. Отже, H_2 залишиться

$$1,5 - 0,9 = 0,6 \text{ моль/дм}^3.$$

8.5 Зміщення рівноваги. Принцип Ле Шательє

Хімічна рівновага може зберігатися як завгодно довго, якщо не змінювати умов (концентрації, температури, тиску), які впливають на стан хімічної рівноваги. Якщо умови змінюються, то рівновага порушиться – швидкості прямої та зворотної реакції стануть неоднаковими, в системі починає переважати процес (реакція), який знову приведе систему до стану рівноваги, але вже за інших умов.

Найбільший вплив на рівновагу мають зміни концентрацій речовин, температури та тиску. Змінюючи концентрації однієї із реагуючих речовин, змінюються концентрації усіх інших речовин реакції, але так, що величина константи рівноваги залишається незмінною. Зміна рівноважних концентрацій реагуючих речовин під впливом зовнішніх умов називається **зміщенням хімічної рівноваги**.

Зміщення хімічної рівноваги, тобто перехід від одного рівноважного стану до іншого, яке відповідає зміненим умовам, підпорядковується правилу, яке одержало назву принципу Ле Шательє (1834р.).

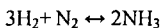
Якщо змінити одну із умов, при яких система перебуває у рівновазі (температуру, тиск або концентрацію), то рівновага зміщується в напрямку тієї реакції, яка протидіє цій зміні.

Розглянемо окремо кожен з цих випадків.

8.5.1 Вплив зміни концентрації на рівновагу

Якщо в реакції, що перебуває в стані рівноваги, збільшити концентрацію однієї із реагуючих речовин, то зросте швидкість тієї реакції, яка приведе до зменшення концентрації цієї речовини. І – навпаки.

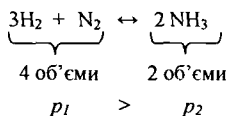
Приклад 9. Якщо під час реакції синтезу амоніаку



вести додаткову кількість азоту (збільшити концентрацію азоту), то рівновага зміститься вправо – в напрямку зменшення концентрації азоту і утворення більшої кількості амоніаку.

8.5.2 Вплив зміни тиску на рівновагу

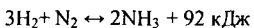
Синтез амоніаку із водню та азоту супроводиться зменшенням об'єму, а значить – зменшенням тиску в системі, оскільки із чотирьох об'ємів газів (три об'єми водню та один об'єм азоту) утворюється два об'єми газу – амоніаку.



Очевидно, у закритій посудині перебіг прямої реакції (синтезу амоніаку) веде до зменшення тиску, а перебіг зворотної реакції (розкладу амоніаку) веде до збільшення тиску. Тому при стисканні реагуючої суміші рівновага зміщується вправо – в бік утворення амоніаку, оскільки цей процес приводить до зменшення тиску і, отже, протидіє зовнішньому впливу. Навпаки, зменшуючи тиск, реакція зміщується вліво – в напрямку збільшення кількості молекул.

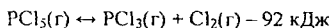
8.5.3 Вплив зміни температури на рівновагу

Розглянемо на прикладі тієї ж реакції



З рівняння реакції видно, що в результаті прямої реакції (утворення амоніаку) виділяється тепло (збільшується температура в системі). В результаті зворотної реакції поглинається тепло (система охолоджується). Згідно з принципом Ле Шательє, при підвищенні температури в системі рівновага зміщується в бік розкладу амоніаку, тобто в сторону зменшення температури в системі, і навпаки, при охолодженні системи рівновага зміщується в сторону прямої реакції, оскільки в процесі прямої реакції виділяється тепло, що протидіє охолодженню.

Приклад 10. Реакція розкладу пентахлориду фосфору перебігає за рівнянням :



Як треба змінити:

- а) температуру;
 - б) тиск;
 - в) концентрацію реагентів,
- щоб змістити рівновагу реакції в сторону розкладу PCl_5 (вправо).

Розв'язок. Напрямок зміщення рівноваги реакції визначається за правилом Ле

Шательє:

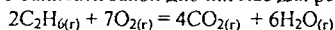
а) оскільки реакція розкладу PCl_5 ендотермічна, то для зміщення рівноваги в сторону прямої реакції (\rightarrow) потрібно підвищити температуру $- T \uparrow$;

б) у зв'язку з тим, що пряма реакція веде до збільшення об'єму в системі (із однієї молекули газу утворюється дві газуваті молекули), то для зміщення рівноваги вправо (\rightarrow) треба зменшити тиск $p \downarrow$;

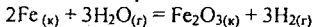
в) змістити рівновагу вправо (\rightarrow) можна як збільшенням концентрації PCl_5 ($[\text{PCl}_5] \uparrow$), так і зменшенням концентрації PCl_3 ($[\text{PCl}_3] \downarrow$) або Cl_2 ($[\text{Cl}_2] \downarrow$).

Контрольні питання

1 Записати закон діючих мас для реакції:

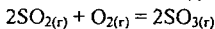


2 Записати вираз для швидкості прямої реакції:



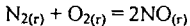
3 Як зміниться швидкість реакції синтезу амоніаку, якщо збільшити концентрацію водню втричі?

4 Як зміниться швидкість прямої та зворотної реакції



якщо збільшити тиск у системі в 4 рази?

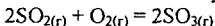
5 Як зміниться швидкість прямої та зворотної реакції



якщо об'єм системи збільшити вдвічі?

6 Записати вираз для константи рівноваги реакції синтезу амоніаку.

7 Визначити константу рівноваги реакції



якщо рівноважні концентрації SO_2 і SO_3 становлять $0,2 \text{ моль/дм}^3$, а O_2 – $0,5 \text{ моль/дм}^3$.

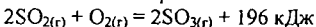
8 За який час закінчиться реакція при 100°C , якщо при $t = 20^\circ\text{C}$ вона завершиться за 2 год. Температурний коефіцієнт реакції 2.

9 Як зміниться рівновага в системі $2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$, якщо:

а) збільшити концентрацію Cl_2 ,

б) зменшити тиск в системі.

10 Як зміниться рівновага в системі



якщо:

а) збільшити концентрацію SO_3 ,

б) зменшити температуру.

ЛЕКЦІЯ 9

РОЗЧИНИ. СПОСОБИ ВИРАЖЕННЯ СКЛАДУ РОЗЧИНІВ

Програмні питання:

- 9.1 Вода. Діаграму стану води
 - 9.2 Загальні поняття про розчини
 - 9.3 Розчини неелектролітів
 - 9.3.1 Дифузія і осмос
 - 9.3.2 Зниження тиску парів розчинника над розчином
 - 9.3.3 Підвищення температури кипіння і пониження температури замерзання розчинів
 - 9.4 Розчини електролітів
- Контрольні питання

9.1 Вода. Діаграму стану води

Найпоширенішою речовиною на землі є вода. Майже $\frac{1}{4}$ поверхні земної кулі покриті водою, яка утворює океани, річки, моря і озера. У вигляді пари в атмосфері існує вода в газуватому стані, у вигляді снігу і льоду – в твердому.

Чиста вода – безбарвна прозора рідина без запаху і смаку. При $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($277,15\text{ K}$) вода має найбільшу густину ($\rho = 1000\text{ кг/м}^3$). З усіх твердих і рідких речовин вода має найбільшу теплосмітність, тому гаряча вода повільно остигає, а холодна – повільно нагрівається.

Молекули води асоційовані за рахунок водневих зв'язків (див. розділ „Типи зв'язків. Водневий зв'язок”).

Вода, як і будь-яка рідина у відкритому посуді випаровується. У закритому посуді процес випаровування відбуватиметься доти, доки між нею і паром не встановиться динамічна рівновага.

Пара, що перебуває в динамічній рівновазі з рідиною, з якої вона утворилася, називається *насиченою*. При температурі $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ $p_{н,о} = 17,4\text{ мм рт.ст.}$, при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $149,2\text{ мм.рт.ст.}$, при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 760 мм.рт.ст. при досягненні тиску пари рідини величини зовнішнього тиску рідина закипає. Температура кипіння води при нормальному атмосферному тиску рівна $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, оскільки при цій температурі $p_{н,о} = 760\text{ мм рт.ст.}$

Перехід води у лід супроводиться збільшенням об'єму. За нормального атмосферного тиску (10^5 Па) перехід „вода \rightarrow лід“ відбувається за температури 273 K ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$). Зі збільшенням тиску точка переходу води в лід спочатку знижується ($\rho = 615 \cdot 10^3\text{ Па}$), $T_{\text{льоду}} = 268\text{ K}$ ($-5\text{ }^{\circ}\text{C}$) але потім ($p > 2 \cdot 10^8\text{ Па}$) починає підвищуватися і за дуже високих тисків стає вищою 273 K .

Під тиском понад $2 \cdot 10^8\text{ Па}$, крім звичайного льоду, можуть існувати ще п'ять різних модифікацій (I, II, III, IV, V, VI). Для льоду VI, що утворюється при тиску $2,076 \cdot 10^8\text{ Па}$ запропоновано назву „гарячий лід“, який топиться при $T = 349\text{ K}$ ($+76\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Залежність між тиском водяної пари і умов існування води у різних фазах можуть бути представлені за допомогою діаграми стану води (рис. 9.1).

На діаграмі лінія ОВ – це крива одночасно існування в рівновазі води і пари; ОА – льоду і води; ОД – льоду і пари.

Пунктирна лінія ОЕ, яка є продовженням кривої ОВ, показує тиск пари переохолодженої води і відповідає метастабільній рівновазі: переохолоджена вода \rightarrow насичена пара.

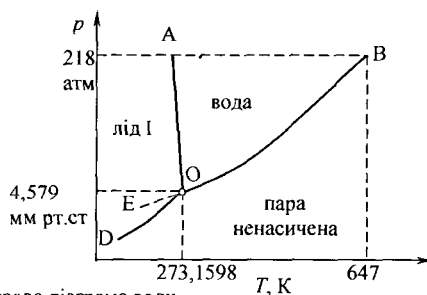


Рисунок 9.1 – Фазова діаграма води

Тиск пари метастабільної фази (OE) завжди більший, ніж стабільної (льоду I) (OD) при однаковій температурі – тому лід і вода не можуть знаходитися в стабільній рівновазі при $t < 0^\circ\text{C}$. Якщо в переохолоджену воду внести кристалик льоду то негайно відбувається кристалізація.

Ці криві перетинаються в точці O, що вказує температуру і тиск, при яких можуть перебувати в рівновазі всі три фази. Точка O називається потрійною точкою. Їй відповідає тиск 4,579 мм рт.ст. і температура 273,1598 К (0,0098 $^\circ\text{C}$).

Криві OA, OB, OD поділяють всю площу діаграми на три ділянки, з яких кожна відповідає стійкості лише одного з трьох агрегатних станів води. При температурах і тисках, які відповідають точкам, що лежать в ділянці AOB, вода може існувати лише в рідинному стані.

Крива випаровування OB обривається при тиску 218 атм і температурі 374 $^\circ\text{C}$, в критичній точці (B). Вище цієї точки пароподібна й рідка вода не відрізняються між собою.

9.2 Загальні поняття про розчини

Гомогенні (однорідні) суміші називають розчинами. Наприклад, при змішуванні кухонної солі і води утворюється гомогенна суміш – розчин. Однією з головних умов, коли систему називають розчином, є її стійкість, тобто неможливість розділення на складові компоненти при довгому стоянні. Іншою ознакою розчинів є можливість змінювати в широких межах їх хімічний склад, не змінюючи агрегатного стану.

Розчин – це гомогенна система з молекул, йонів чи інших частинок, що утворена з двох і більше компонентів, кількісні співвідношення яких можуть змінюватись в широких межах

Згідно з визначенням розчини займають проміжне положення між механічними сумішами та індивідуальними хімічними сполуками. Від сумішей розчини відрізняються тим, що будь-який макроскопічний об'єм розчину має такий же склад, як і весь об'єм розчину. На відміну від хімічних сполук розчини можуть мати змінний склад і не підпорядковуються закону кратних відношень.

Розчини, як мінімум, утворені двома складовими. Один з них називається розчинником, інший – розчиненою речовиною, причому, якщо розчинником є одна речовина, то розчинених речовин в розчині може бути як загодно багато. Як правило, розчинником умовно вважають компонент, агрегатний стан якого не змінюється при утворенні розчину і вміст якого переважає в даній системі.

Наприклад, повітря – це розчин кисню, вуглекислого газу, водяної пари,

інертних та інших газів в азоті. Азот в даному випадку є розчинником, так як вміст його в повітрі складає 78%.

Залежно від агрегатного стану розчинника розрізняють *тверді, рідкі і газуваті* розчини. Найчастіше зустрічаються рідкі розчини. Серед них найбільше значення мають розчини, в яких розчинником є вода. Вона відіграє важливу роль в природі і в житті людини, тому її вважають розчинником навіть тоді, коли її вміст в системі значно менший від вмісту інших компонентів. Наприклад, говорять про 96 %–ий розчин сульфатної кислоти в воді, хоча води там всього 4 %, чи 60 %–ий розчин сахарози (цукру), води, відповідно, 40 %. Отже, для більшості випадків процес утворення розчину слід розглядати як утворення рідкої однорідної системи при взаємодії твердих, рідких і газуватих речовин з водою.

До кінця минулого століття сформувались дві діаметральні точки зору на природу розчинів – *фізична і хімічна* теорії. Прихильники фізичної теорії (Рауль, Вант-Гофф, Арреніус) розглядали розчини як механічні суміші, утворені при подрібненні розчиненої речовини в середовищі розчинника. Процес розчинення нагадує при цьому змішування газів і властивості розчинів характеризується числом молекул розчиненої речовини в певному об'ємі. Це і підтверджувалось законами Рауля і Вант-Гоффа. Однак ці закони були справедливими лише для дуже розведених розчинів таких речовин як цукор, сечовина і не справджувались без введення певних поправок для більшості реальних розчинів. Прихильники цієї точки зору нехтували взаємодією між розчиненою речовиною і розчинником. Такі розчини називаються ідеальними, але їх відомо дуже мало (наприклад, розчин гелію в рідкому аргоні).

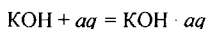
Частіше при утворенні розчинів відбуваються зміни, характерні для *хімічних процесів*, а саме:

– невідповідність сумарного об'єму розчину сумі об'ємів розчинника і розчиненої речовини;

– виділення або поглинання тепла при розчиненні;

– зміна забарвлення при утворенні розчину.

На ці факти звернув увагу Д. Менделєєв і сформулював *хімічну теорію* розчинів. Процес розчинення розглядається як хімічна взаємодія і утворення асоціації молекул – сольватів. У водних розчинах ці асоціації називають гідратами. Наприклад, при розчиненні калій гідроксиду у воді спостерігається виділення тепла:



$$\Delta H = -54 \text{ кДж/моль}$$

aq – вода;

KOH · aq – гідратований калій гідроксид.

Теплота розчинення залежить і від концентрації утвореного розчину. Так при співвідношенні між HCl і H₂O

$$(1:1) \Delta H = -26,2 \text{ кДж/моль}$$

$$(1:100) \Delta H = -69,5 \text{ кДж/моль.}$$

Згідно сучасних уявлень утворення розчинів може відбуватися на основі фізичної та хімічної взаємодій. Фізична взаємодія здійснюється на відстанях, що значно перевищують розміри молекул. Хімічна взаємодія здійснюється на близьких відстанях при участі молекулярних (атомних) орбіталей, утворюючи водневі, донорно-акцепторні зв'язки між частинками. Залежно від природи сил продукти взаємодії, які утворились в розчинах, мають різну стійкість: від миттєвих до сполук, які можна виділити з розчину.

Отже, розчини якісно відрізняються і від хімічних сполук, і від механічних сумішей. Властивості розчинів не можуть бути зведені ні до чисто хімічних закономірностей, ні до фізичних законів.

В природі немає абсолютно нерозчинних речовин. Властивість речовини розчинятись в даному розчиннику при заданих умовах (температурі, тиску) чисельно

характеризується *розчинністю* – максимальною масою речовини, яка може розчинитись в 100 г розчинника.

За розчинністю всі речовини ділять на три групи. Якщо в 100 г води розчиняється більше 10 г, то така речовина називається добре розчинною (р). Якщо в 100 г води розчиняється менше 1 г речовини – малорозчинною (м), а коли розчиняється менше 0,01 г речовини – нерозчинною (н).

Розчин, в якому на 100 г розчинника припадає маса розчиненої речовини, рівна її розчинності, називається *насиченим*. Наприклад, розчинність натрій хлориду у воді при 20°C рівна 36 г, що є максимальною масою солі, яка може розчинитись в 100 г води. Коли ж до даного розчину додати ще трохи солі, то добавлений надлишок солі не розчиниться і залишиться у вигляді осаду. З насиченими розчинами в практиці зустрічаються значно рідше, ніж з ненасиченими. Такі розчини, які містять значно менше від можливої кількості розчиненої речовини, називають *розведеними*, а з високою (близькою до максимальної) кількістю розчиненої речовини – *концентрованими*.

Часто властивості розчину залежать не тільки від концентрації розчиненої в ньому речовини, але і від природи цієї речовини. За електричною провідністю розчини ділять на дві групи: розчини *неелектролітів*, не здатні проводити електричний струм і розчини *електролітів* – які проводять електричний струм. Однак деякі фізичні властивості рідких розчинів не залежать від індивідуальних властивостей розчиненої речовини, а лише від концентрації її частинок. До таких властивостей відносяться *осмотичний тиск*, тиск (пружність) пари розчинника над розчином, температури кипіння і замерзання. Розглянемо їх в розчинах неелектролітів.

9.3 Розчини неелектролітів

9.3.1 Дифузія і осмос

Якщо в циліндр чи колбу з водою помістити краплю чорнила, то через деякий час ми помітимо, що концентрація барвника буде однакою в різних місцях розчину. Таке вирівнювання концентрацій пов'язано з тепловим рухом частинок і називається *дифузією*.

Розглянемо випадок, коли на межі між розчином і розчинником, чи між двома розчинами різної концентрації знаходиться напівпроникна перегородка (мембрана), через яку проникають молекули розчинника, але затримуються частинки розчиненої речовини (рис. 9.2).

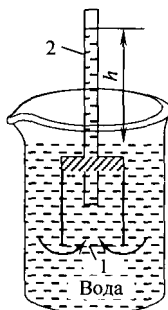


Рисунок 9.2 – Явище осмосу і осмотичного тиску розчину ($p_{осм.} = \rho h$): 1 – мембрана, 2 – манометрична трубка

Тоді перехід молекул розчинника відбуватиметься більш інтенсивно, так як концентрації молекул розчинника в самому розчиннику більша, ніж в розчині. Швидкості вказаних протилежних процесів можна зрівняти, приклавши до розчину деякий тиск, наприклад, гідростатичний, (коли рівень розчину в системі перевищуватиме рівень розчинника). Таким чином можна скомпенсувати надлишковий тиск, який називають *осмотичним*.

Слід підкреслити, що осмотичний тиск проявляється в системі, що складається із розчинника, розчину і напівпроникної мембрани, що їх розділяє (рис. 9.2).

Згідно закону Вант-Гоффа між осмотичним тиском розчину ($p_{осм}$) і концентрацією розчиненої речовини (C) існує залежність. Скористаємося рівнянням стану ідеального газу:

$$pV = \nu RT$$

де ν – число молей розчиненої речовини;

R – універсальна газова стала;

V – об'єм;

T – абсолютна температура.

Замінюючи величину $\frac{\nu}{V} = C$, одержимо:

$$p_{осм} = CRT$$

Звідси виходить, що *осмотичний тиск рівний тиску*, який би створювала вся розчинена речовина, перебуваючи в газуватому стані і займаючи за даної температури об'єм, рівний об'єму розчину. Розчини з однаковим осмотичним тиском називаються *ізотонічними*. Розчини, які мають менший осмотичний тиск в порівнянні з більш концентрованими, називають *гіпотонічними*, а другі, більш концентровані – *гіпертонічними*.

9.3.2 Зниження тиску парів розчинника над розчином

Наявність як в об'ємі, так і на поверхні розчину частинок розчиненої речовини утруднює випаровування розчинника. Тому тиск його насиченої пари над розчином завжди нижчий, ніж над чистим розчинником при цій же температурі.

Для досить розведених розчинів тиск пари пропорційний мольній долі розчинника в розчині (закон Рауля):

$$p_1 = p_0 \cdot N_1$$

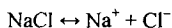
де p_1 і p_0 – тиск насиченої пари відповідно над розчином і чистим розчинником; N_1 – мольна частка розчинника, яка рівна відношенню числа молей розчинника до суми числа молей розчинника і розчиненої речовини.

$$N_1 = \frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2}$$

Враховуючи, що сума мольних часток речовини і розчинника рівна 1 ($N_1 + N_2 = 1$) можна одержати такий вираз:

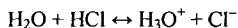
$$p_0 - p_1 = \Delta p = p_0 N_2;$$

залишку і число позитивних зарядів рівне числу негативних;
в) дисоціація – процес зворотній і його часто зображають у вигляді:



Базуючись на цих положеннях можна пояснити багато явищ, пов'язаних з властивостями розчинів електролітів, але вони не враховують взаємодії між молекулами розчиненої речовини і розчинником. Проте, у водних розчинах містяться не вільні, а гідратовані йони, причому саме гідратація є основною причиною йонізації (дисоціації) молекул.

Дипольна будова молекул води, які мають неподілену пару електронів, обумовлюють їх здатність утворювати гідратовані йони за принципом донорно-акцепторної взаємодії. Наприклад, HCl, розчинений в бензолі – неелектроліт, а у воді – електроліт:



Йони, що перейшли в розчин, можна розглядати як сполуки йонів з молекулами розчинника. Координаційні числа деяких йонів приведені нижче:

Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻
6	8	8	6	8	8

Здатність до гідратації залежить від природи йону, його заряду, розмірів, будови електронної оболонки йону і концентрації розчинів. Гідратація йонів відбувається часто з значним виділенням тепла. Нижче приведені величини теплоти гідратації для деяких йонів:

Йони	H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	OH ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻
Теплота гідратації (кДж/моль)	1101	507	410	335	486	473	331	301

Гідратація катіонів найчастіше відбувається завдяки донорно-акцепторним зв'язкам між катіоном металу та молекулами води, а гідратація аніонів обумовлена менш міцним водневим зв'язком.

10.1.1 Ступінь дисоціації. Сильні і слабкі електроліти

При повній дисоціації електролітів значення ізотонічного коефіцієнту є цілими числами. Проте, як показали експерименти, ці значення можуть бути дробовими числами. С.Арреніус пояснив це тим, що лише частина електроліту дисоціює в розчині на йони і ввів поняття ступеня дисоціації. Якщо кількість продисоційованих молекул рівна a (що відповідає концентрації C_1 , моль/дм³), а загальна кількість молекул N (з концентрацією C , моль/дм³), то ступінь дисоціації (α) визначатиметься із співвідношення:

$$\alpha = \frac{a}{N} = \frac{C_1}{C}$$

Ступінь дисоціації α визначається відношенням концентрації тієї частки електроліту, що зазнала розпаду на йони, до загальної його концентрації.

Ступінь дисоціації виражається у відсотках або числом від нуля до одиниці. Наприклад, для 0,001 М водних розчинів кислот α має такі значення:

Відносне пониження тиску насиченої пари розчинника над розчином рівне мольній частці розчиненої речовини:

$$N_2 = \frac{\Delta p}{P_0}$$

Дане твердження відоме як закон Рауля.

9.3.3 Підвищення температури кипіння і пониження температури замерзання розчинів

Кипіння рідини відбувається тоді, коли тиск її насичених парів рівний атмосферному тиску. При температурі кипіння розчинника тиск пари над розчином менший, ніж над чистим розчинником. Відповідно, розчин при цих умовах не закипає, кипіння починається за температури, яка дещо перевищує температуру кипіння розчинника (коли тиск пари над розчином зростає до атмосферного). Отже, $T_{\text{кип}}$ розчину \sim кількості розчиненої речовини.

Температура замерзання розчину теж відрізняється від такої ж величини для чистого розчинника: вона нижча, ніж температура замерзання розчинника. Наявність розчиненої речовини перешкоджає зближенню молекул рідини для формування кристалів розчинника. *Підвищення температури кипіння розчину і пониження температури його замерзання в порівнянні з чистим розчинником, як було доведено експериментально, пропорційні так званій молярній концентрації розчинів (m), яка визначається вмістом кількості речовини в молях на 1000 г розчинника:*

$$\Delta t_{\text{кип}} = k_{\text{еб}} \cdot m;$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = k_{\text{кр}} \cdot m$$

Коефіцієнти пропорційності $k_{\text{еб}}$ і $k_{\text{кр}}$ називаються відповідно *ебуліоскопічною* і *криоскопічною константами* і для кожного розчинника мають певні значення, які не залежать від природи розчиненої речовини і концентрації розчину.

Контрольні питання

- 1 Чи можлива сублімація води? За яких умов вона може відбутись?
- 2 Сформулюйте закони Рауля та Вант-Гоффа.
- 3 Що таке ізотонічний коефіцієнт?
- 4 Посніть суть явища дифузії та осмосу.
- 5 Визначте молярність 40% розчину HNO_3 густиною 1020 кг/м^3 .
- 6 Визначте молярність 50% розчину NaOH густиною 1525 кг/м^3 .
- 7 Скільки 10%-го і 40%-го розчинів солі необхідно взяти для приготування 1000 г 25% розчину?
- 8 Який об'єм води і 10 М розчину солі необхідно взяти для приготування 20 л 2 М розчину солі?

ЛЕКЦІЯ 10

РОЗЧИНИ. СИЛЬНІ І СЛАБКІ ЕЛЕКТРОЛІТИ. ВОДНЕВИЙ ПОКАЗНИК. ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ

Програмні питання:

- 10.1 Розчини електролітів
 - 10.1.1 Ступінь дисоціації. Сильні і слабкі електроліти
 - 10.1.2 Константа дисоціації
 - 10.1.3 Дисоціація кислот, основ, солей
 - 10.1.4 Реакції обміну у розчинах електролітів (йонно-молекулярні рівняння)
 - 10.2 Способи виразу складу розчинів
 - 10.3 Приготування розчинів методом розведення
 - 10.4 Хімічні взаємодії в розчинах
 - 10.5 Титрування
 - 10.6 Дисоціація води. Водневий показник (рН)
 - 10.7 Добуток розчинності
 - 10.8 Гідроліз солей
- Контрольні питання

10.1 Розчини електролітів

При вивченні властивостей розчинів кислот, основ і солей, які відносяться до електролітів, було встановлено, що їх осмотичний тиск, пониження тиску пари, зміна температур кипіння і замерзання мають більші значення відповідних величин в порівнянні з величинами, які характеризують розчини неелектролітів тієї ж концентрації. Наприклад, пониження температури замерзання 1%-го розчину натрій хлориду майже вдвічі перевищує $\Delta t_{зам}$, обчислену згідно другого закону Рауля.

Щоб поширити закони і співвідношення, які характеризують розчини неелектролітів, на розчини електролітів, Вант-Гофф ввів поправочний коефіцієнт, позначивши його буквою i і назвав його *ізотонічним коефіцієнтом*. Цей коефіцієнт визначався для кожного розчину експериментально

$$\frac{p_{осм.}^{експ.}}{p_{осм.}^{розн.}} = \frac{\Delta p^{експ.}}{\Delta p^{розн.}} = \frac{\Delta t_{кип.}^{експ.}}{\Delta t_{кип.}^{розн.}} = \frac{\Delta t_{зам.}^{експ.}}{\Delta t_{зам.}^{розн.}} = i$$

При його введенні закони Вант-Гоффа і Рауля стають дійсними і для розчинів електролітів.

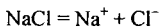
$$p_{осм} = iCRT \quad \text{чи} \quad \Delta t_{зам} = ik_{крт} \quad \text{чи} \quad \Delta t_{кип} = ik_{сбт}$$

В 1887 р. висунута шведським вченим С. Арреніусом гіпотеза йонізації зв'язала особливості відхилень розчинів кислот, основ і солей з їх електропровідністю і в подальшому розвинулась в *теорію електролітичної дисоціації*.

Згідно цієї теорії:

а) при розчиненні у воді *електроліти дисоціюють (розпадаються) на позитивно і негативно заряджені йони*. Позитивно заряджені йони в електричному полі рухаються до катода, тому їх назвали *катионами*, а негативно заряджені йони – *аніонами*.

Процес дисоціації записують наступним чином:



катион аніон

Виходячи з цього, не важко пояснити збільшення вдвічі кількості частинок в розчині NaCl ,

б) величина заряду йону співпадає з валентністю атома елемента чи кислотного

ТЕОРІЯ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ

Електролітична дисоціація — це процес розділення речовин на іони за розчинення або розплавлення.

Розчини всіх речовин можна розділити на дві групи:

- 1) електроліти, які проводять електричний струм;
- 2) неелектроліти, які електричний струм не проводять.

Цей поділ насправді є умовним, тому що розчини будь-яких речовин хоча би незначною мірою мають електричну провідність, оскільки тією чи іншою мірою всі розчинні у воді речовини під час розчинення розпадаються на катіони (позитивно заряджені іони) і аніони (негативно заряджені іони). Але електрична провідність неелектролітів настільки мала, що вважають, ніби її немає зовсім. До неелектролітів належить більшість органічних сполук, як глюкоза, сахароза, бензол.

Електроліти діляться на справжні та потенційні

Справжні електроліти містяться у вигляді іонів не тільки в розчинах і розплавах, але і в індивідуальному стані, тобто — за відсутності розчинника. Для справжніх електролітів характерна іонна кристалічна решітка. До справжніх електролітів належать усі типові солі.

Потенційні електроліти в індивідуальному стані іонів не містять, але утворюють їх за переходу речовини в розчин. Потенційні електроліти — сполуки ковалентної природи, які піддаються іонізації лише при розчиненні. До потенційних електролітів належать речовини, молекули яких утворені за типом полярного ковалентного зв'язку (приміром, хлороводень (**HCl**)).

Механізми електролітичної дисоціації іонних і ковалентних полярних речовин схожі. При розчиненні сполук із іонними зв'язками молекули води збираються навколо всіх виступів і граней кристалічної решітки і утворюють з іонами водневі або донорно-акцепторні зв'язки. Ми вже знаємо, що молекула води — це диполь, сукупність двох рівних за абсолютною величиною різнойменних точкових зарядів, тому що на атомах гідрогену локалізовані часткові позитивні заряди, а на атомі кисню — негативний.

Молекули води "спрямовані до позитивно заряджених іонів своїми негативними полюсами, атомами кисню, а до негативних — позитивними, атомами гідрогену.



Гідратовані іони

Процес утворення зв'язків із молекулами води називають «гідратацією». Під час цього процесу виділяється певна кількість енергії (у вигляді тепла) — «енергії гідратації». Зв'язки між гідратованими іонами слабшають. Можна сказати, що молекули води пошарово «втягують» іони з кристалічної решітки до тих пір, поки речовина повністю не розчиниться.

Утворюючи зв'язки з полярними молекулами, молекули води збільшують їх поляризацію, що призводить до розпаду молекул на іони. Процес можна уявити як

«розрив» молекул речовини на іони, точніше — на гідратовані іони, тому що кожен іон оточений молекулами води.

Під час розчинення може поглинатися або виділятися тепло. Зважте на слово «може», бо буває і так, що температура розчину не змінюється.

Під час розчинення речовини відбуваються два процеси — руйнування структури речовини, яка розчиняється, і взаємодія частинок розчинника з частинками розчиненої речовини. Для руйнування структури (для розриву зв'язків) речовини, яка розчиняється, потрібна енергія, а на утворення зв'язків між частинками розчинника і частинками розчинної речовини відбувається виділення енергії. Отож, під час розчинення відбуваються два протилежні процеси — поглинання та виділення енергії (тепла). Якщо для руйнування структури розчиненої речовини потрібно більше енергії, ніж виділяється на утворення зв'язків між частинками розчиненої речовини і розчинника, то процес розчинення протікатиме з поглинанням тепла з навколишнього середовища, тобто буде ендотермічним. Скажімо, розчинення у воді нітрату калію або нітрату амонію.

Наприклад: азотнокислий амоній (NH_4NO_3) або нітрату амонію, також відомий як аміачна селітра, — широко поширене сільськогосподарське добриво. Його неважко дістати. Влаштуйте вдома такий дослід — абсолютно безпечний. Налийте в склянку воду кімнатної температури, всипте у воду дві-три чайні ложки аміачної селітри (її продають у гранулах) і почніть розмішувати воду ложкою. На той час, як вся селітра розчиниться, склянка стане такою холодною на дотик, ніби вона кілька годин простояла у холодильнику.

ЗАУВАЖТЕ!

Звісно, дослід із розчиненням селітри у воді безпечний, але в жодному разі не пробуйте селітру на смак, тому що вона отруйна! Склянку із ложкою після досліду двічі ретельно вимийте з милом або мийним засобом під проточною водою.

Якщо для руйнування структури розчиненої речовини потрібно менше енергії, ніж виділяється на утворення зв'язків між частинками розчиненої речовини і розчинника, то процес розчинення відбуватиметься з виділенням тепла з навколишнього середовища, тобто буде екзотермічним. **Приклад** — розчинення у воді сульфатної кислоти. Пам'ятайте правило, що слід вливати кислоту у воду, причому тонкою цівкою, а не навпаки? Коли ви вливаєте кислоту, та ще й тонкою цівкою, у воду, маса води в посуді встигає поглинати тепло так, що миттєвого закипання води не виникає. Вода лишень нагрівається. Якщо ж ви вливаєте воду в кислоту, то вода миттєво закипає на поверхні кислоти і в усі боки починають летіти кислотні бризки.

А ось під час розчинення у воді хлористого натрію скільки енергії виділяється, стільки і поглинається. Тому температура розчину практично не змінюється.

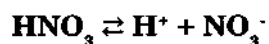
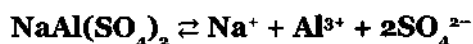
ЗАПАМ'ЯТАЙТЕ!

Розчинення - це фізико-хімічний процес

А ось приготування суспензії або емульсії — це процес суто фізичний, під час якого ні поглинання, ні виділення тепла не відбувається.

Процес електроділітичної дисоціації прийнято записувати схематично, не

розкриваючи його механізму і опускаючи розчинник (воду), незважаючи на те, що розчинник є неодмінним учасником процесу.



Зважте на стрілку, кінці якої спрямовані в різні боки « \leftrightarrow ». Вона свідчить про те, що реакція оборотна — не тільки молекули розпадаються на іони, а й іони з'єднуються в молекули. У розчинах установлюється баланс між цими процесами.

Під час розплавлення речовин унаслідок нагрівання зв'язки між молекулами слабшають. Іншими словами, при розплавленні ніхто не «витягає» іони з кристалічних решіток і не «розриває» молекули. Кристалічні решітки та молекули розсипаються самі, тому що слабшають зв'язки між іонами та молекулами.

Для пояснення особливостей водних розчинів електролітів шведський учений *Сванте Арреніус* 1887 року розробив теорію електролітичної дисоціації, яку згодом розвив інший дослідник. У сучасному вигляді зміст цієї теорії зводиться до трьох положень:

1. Під час розчинення у воді (або розплавленні) електроліти розпадаються на позитивно і негативно заряджені іони, тобто зазнають електролітичної дисоціації.
2. Під дією електричного струму катіони (+) рухаються до катода (-), а аніони (-) — до анода (+).
3. Електролітична дисоціація — процес оборотний (зворотна реакція називається «моляризацією»).
4. Ступінь електролітичної дисоціації (α) залежить від природи електроліту та розчинника, температури і концентрації. Вона показує відношення числа молекул, які розпалися на іони (n), до загальної кількості молекул, уведених у розчин (N).

$$\alpha = n / N$$

За величиною ступеня електролітичної дисоціації електроліти підрозділяють на сильні і слабкі. Сильні електроліти під час розчинення у воді практично повністю розпадаються на іони. За дуже рідким винятком до сильних електролітів належать речовини з іонними або сильно поляризованими зв'язками — всі добре розчинні солі, сильні кислоти (HCl , HBr , HI , HCO_4 , H_2SO_4 , HNO_3) і сильні основи (LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , Ba(OH)_2 , Sr(OH)_2 , Ca(OH)_2).

На вашу думку, чим визначається сила кислот і основ? Великою їхнього ступеня електролітичної дисоціації. У розчині сильного електроліту розчинена речовина знаходиться у вигляді іонів, недисоційовані молекули практично відсутні, а іони вступають у реакції набагато активніше молекул.

Слабкі електроліти за розчинення у воді дисоціюють неповністю, а тільки частково. Їхні розчини поряд із іонами містять значну кількість недисоційованих молекул. До слабких електролітів належать майже всі органічні кислоти, деякі неорганічні кислоти (скажімо, H_2CO_3 , H_2S), майже всі малорозчинні у воді солі та основи і вода. Слабкі електроліти погано проводять електричний струм.

РЕАКЦІЇ ІОННОГО ОБМІНУ

Відповідно до теорії електролітичної дисоціації всі хімічні реакції у водних розчинах електролітів є реакціями між іонами. Ці реакції називаються іонними, а їхні рівняння — іонними рівняннями. Оскільки під час хімічних реакцій, які протікають у розчинах, між електролітами не змінюються заряди іонів (тобто не змінюється ступінь окиснення), ці реакції називаються «іонообмінними» або «реакціями іонного обміну».

1. Під час складання іонних рівнянь реакцій слід дотримувати декількох правил: речовини малодисоційовані (малорозчинні), які випадають в осад, і газоподібні записуються в молекулярній формі. Знак ↓, який стоїть при формулі речовини, означає, що ця речовина вибуває зі сфери реакції у вигляді осаду, знак ↑ означає, що речовина видаляється зі сфери реакції у вигляді газу.

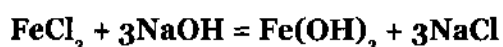
2. Сильні електроліти, як повністю диссоційовані, записують у вигляді іонів.

3. Сума електричних зарядів лівої частини рівняння повинні дорівнювати сумі електричних зарядів правої частини.

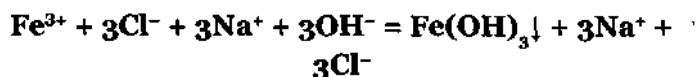
Не бійтеся рівнянь іонних реакцій! Вони простіше звичайних хімічних рівнянь. Для того, щоб остаточно розібратися з ними, розглянемо кілька прикладів.

Напишімо в молекулярній та іонній формах рівняння реакцій між розчинами хлориду феруму (III) і гідроксиду натрію.

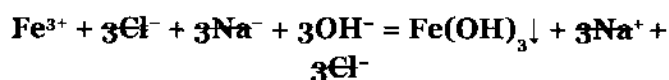
Насамперед пишемо рівняння реакції в молекулярній формі:



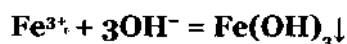
Відтак пишемо те ж рівняння, тільки всі добре дисоціюючі речовини зображуємо у вигляді іонів:



Ми отримали іонне рівняння реакції. Воно не здається вам надто громіздким? Подивіться, в обох частинах нашого рівняння, і зліва, і справа, є однакові іони. Давайте їх виключимо, адже виходить, що участі в реакції вони не беруть.

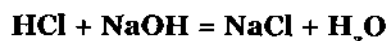


Те, що у нас залишилося, і є іонним рівнянням реакції в кінцевому вигляді, або скорочене іонне рівняння:



Із цього рівняння видно, що суть реакції зводиться до взаємодії іонів Fe^{3+} та OH^- , в результаті якого утворюється осад Fe(OH)_3 . Абсолютно не має значення, до складу яких саме електролітів уходили ці іони до їхньої взаємодії.

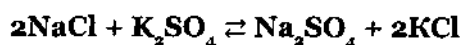
А тепер напишемо іонне рівняння реакції між соляною кислотою і гідроксидом натрію — реакції нейтралізації з утворенням води:



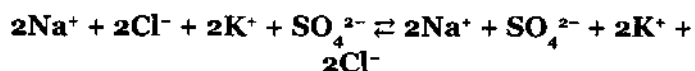
Сутність будь-якої реакції нейтралізації полягає в утворенні води. Візьміть HNO_3 або H_2SO_4 замість HCl , а замість NaOH — $\text{Ba}(\text{OH})_2$ або KOH , скорочене іонне рівняння виглядатиме так само:



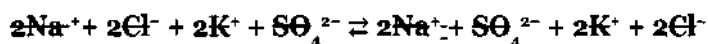
Якщо ми змішаємо розчини хлориду натрію і сульфату калію, то між ними не станеться ніякої реакції, оскільки можливі продукти (можливі!) реакції обміну — хлорид калію (KCl) і сульфат натрію (Na_2SO_4) — є розчинними речовинами. Припустімо, що ми забули правила реакцій обміну і все ж написали рівняння неіснуючої реакції:



Що вийде, якщо ми захочемо скласти іонне рівняння цієї реакції? Ось що:



Однакові іони, які стоять в обох частинах, треба викреслити:



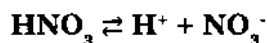
Що у нас залишилося? Нічого!

Ми все викреслили. Для неіснуючої реакції неможливо скласти іонне рівняння.

РЕЧОВИНИ В СВІТЛІ ТЕОРІЇ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ

Теорія електролітичної дисоціації розглядає кислоти як електроліти, які під час дисоціації у водних розчинах як катіони відщеплюють тільки іони гідрогену. Отож, властивості кислот, які вони виявляють у водних розчинах, — це властивості катіонів H^+ .

Рівняння електролітичної дисоціації кислот:

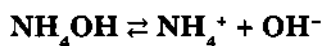
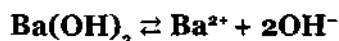


Дисоціація багатоосновних кислот протікає в кілька етапів:

- перший етап: $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$
- другий етап: $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

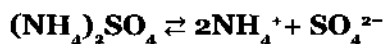
Основи в світлі теорії електролітичної дисоціації є електролітами, які під час дисоціації у водних розчинах як аніони відщеплюють тільки гідроксид-іони OH^- . Відтак властивості основ, які вони виявляють у водних розчинах, — це властивості аніонів OH^- .

Рівняння електролітичної дисоціації основ:

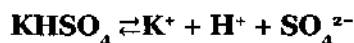


Солі в світлі теорії електролітичної дисоціації є електролітами, які під час дисоціації у водних розчинах утворюють катіони металу і аніони кислотного залишку. У кислих солях також утворюються катіони гідрогену, а в основних солях – гідроксид-іони.

Рівняння електролітичної дисоціації солей:



Кислі і основні солі дисоціюють ступінчасто.



У основних солей спочатку відщеплюються кислотні залишки, відтак – гідроксидіони.



ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ У РОЗЧИНАХ. ЕЛЕКТРОЛІЗ

Ми вже знаємо, що окисно-відновними називаються хімічні реакції, в яких відбувається передача електронів від одного хімічного елемента до іншого.

*Окиснення – це процес віддачі електронів атомом, молекулою чи іоном.
Відновлення – це процес приєднання електронів атомом, молекулою чи іоном.*

Під час окиснення ступінь окиснення підвищується, а за відновлення — знижується. Атоми, молекули або іони, що віддають електрони, називаються **відновниками**. Під час реакції вони окиснюються. Атоми, молекули або іони, що приєднують електрони, — **окисники**. Під час реакції вони відновлюються. Оскільки атоми, молекули та іони входять до складу визначених, то і ці речовини відповідно називаються відновниками або окисниками.

Окиснення завжди супроводжується відновленням, і навпаки, відновлення завжди пов'язане з окисненням, бо якщо одна частинка приймає електрони, то інша повинна їх віддати. «З нічого» нічого не виникає.

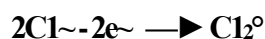
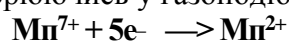
ЗАУВАЖТЕ!

Під час складання рівнянь окисно-відновних реакцій потрібно враховувати правило: число електронів, відданих одним елементом, дорівнює числу електронів, присланих іншим елементом.

За приклад окисно-відновної реакції в розчині візьмемо реакцію між розчинами марганцевокислого калію (перманганату калію) і соляної (хлоридної) кислоти:



Під час цієї реакції атоми мангану відновлюються, приймаючи по п'ять електронів, а частина атомів хлору окиснюється, віддаючи по одному електрону, з'єднуючись один із одним і перетворюючись у газоподібний хлор, який випаровується з розчину:

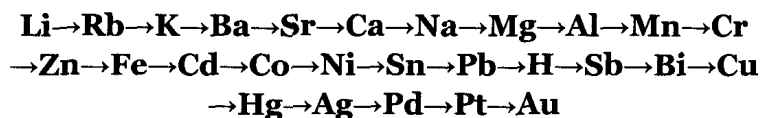


Окисно-відновні реакції в електролітах можуть відбуватися під дією електричного струму (постійного). У простій системі, яку неважко скласти в домашніх умовах, ви можете влаштовувати досліди з електролізу. Ми вже знаємо, що електроліз — це розкладання складних речовин на складові при проходженні через їхні розчини або розплави електричного струму. Але можна сказати інакше, більш науково: електроліз — це окисно-відновний процес, який відбувається на електродах під час проходження електричного струму через розчин або розплав.

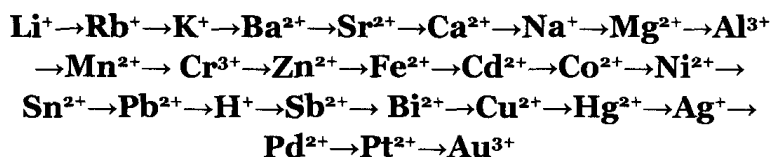
ЗАУВАЖТЕ!

Електроліз розчинів відрізняється від електролізу розплавів наявністю розчинника, іони якого беруть участь у процесі.

Ми знаємо, що відновна активність металів, тобто їхня властивість віддавати електрони, зменшується в електрохімічному ряді напруг металів зліва направо.



А як, на вашу думку, завершиться справа з окиснювальною активністю катіонів цих металів?



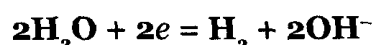
За логікою, якщо відновна активність металів зменшується в ряду зліва направо, то окиснювальна активність катіонів цих металів повинна зростати зліва направо. Йдеться

про зворотні процеси. Ті метали, які активно віддають електрони, приймають їх неохоче.

Так воно і є. Окиснювальна активність катіонів металів зростає в електрохімічному ряді напруг металів зліва направо. В електролізі водних розчинів метали, які розташовані праворуч від гідрогену, виділяються на катоді. Відновлення металів помірної активності (від плюмбуму до мангану включно) супроводжується паралельним виділенням гідрогену. Метали, які розташовані ліворуч від мангану (від алюмінію до літію), неможливо виділити з водних розчинів їхніх солей за допомогою електролізу.

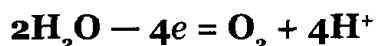
Спробуємо провести електроліз водного розчину харчової соди або бікарбонату натрію (NaHCO_3). Як джерело струму можна використати побутовий елемент живлення. Щойно струм піде через розчин, ми побачимо бульбашки газу, які утворюються біля електродів. Біля аноду виділятиметься кисень, а біля катода — гідроген.

На катоді йде реакція відновлення води:



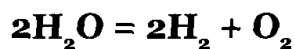
Дві молекули води, приєднавши по одному електрону, перетворюються в молекулу гідрогену і два гідроксил-іони.

На аноді відбувається реакція окиснення води:



Дві молекули води, втративши по два електрони, перетворюються в молекулу кисню і чотири іони гідрогену.

Підсумкове рівняння електролізу водного розчину харчової соди виглядатиме



так:

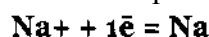
«А до чого тут харчова сода?» — запитаете ви.

Та ні до чого. Відновлення іонів натрію Na^+ до чистого металу Na не відбувається, бо натрій стоїть в електрохімічному ряді напруг металів лівіше від гідрогену. Тому окиснювальна здатність його катіонів менша, ніж катіонів гідрогену. Харчова сода потрібна нам у цьому випадку тільки для того, щоби підвищити електропровідність води, адже чим більше іонів у розчині, тим ліпше він проводить струм. Ми ж знаємо, що електроліз розчинів відрізняється від електролізу розплавів тим, що іони розчинника (в цьому випадку — води) можуть брати участь у процесі.

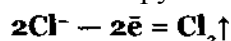
Продукти електролізу водних розчинів електролітів

Електроліти	Продукти електролізу
Луги, кисневмісні кислоти, солі кисневмісних кислот і активних металів (K, Na, Ca)	H₂ та O₂ , бо розкладається тільки вода
Безкисневі кислоти та солі безкисневих кислот і активних металів (K, Na, Ca)	H₂, S , галогени тощо
Солі безкисневих кислот і малоактивних металів (Cu, Hg, Ag, Pt, Au), а також металів середньої активності (Co, Ni, Cr, Sn)	Метали та галогени, а за великої концентрації іонів H⁺ може виділятися і H₂
Солі кисневмісних кислот і малоактивних металів (Cu, Hg, Ag, Pt, Au), а також металів середньої активності (Co, Ni, Cr, Sn)	Метали, O₂ , а за великої концентрації H⁺ може виділятися і H₂

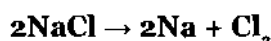
Розглянемо тепер електроліз розплаву кухонної солі або хлориду натрію (NaCl).
На катоді відбувається реакція відновлення натрію:



На аноді відбувається реакція окиснення хлору:

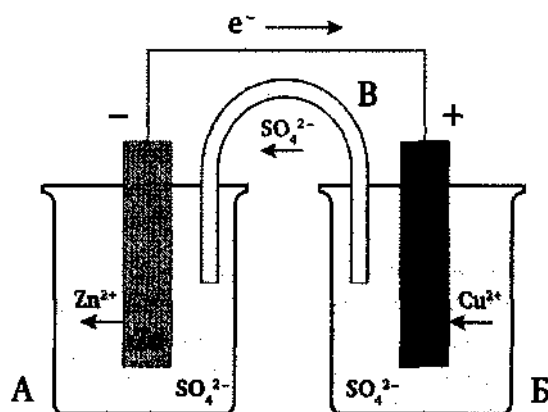


Підсумкове рівняння електролізу розплаву куховарської солі виглядатиме так:



У розплаві немає розчинника, тому в електролізі бере участь тільки розплавлена речовина.

ГАЛЬВАНІЧНИЙ ЕЛЕМЕНТ



Гальванічний елемент

Процеси окиснення і відновлення можна фізично відокремити один від одного і здійснити перенесення електронів зовнішнім електричним ланцюгом.

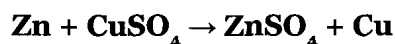
Візьмемо дві посудини — А та Б. З'єднаємо їх підковоподібною трубкою В, як відображено на малюнку. Посудину А і трубку В заповнимо розчином сульфату цинку (**ZnSO₄**), а в посудину Б налиємо розчин сульфату купруму (**CuSO₄**).

У посудину А опустимо цинкову пластину, а в посудину Б — мідну (до розчину солі металу — пластину з цього ж металу).

Якщо ми з'єднаємо обидві пластинки металевим дротом, то за допомогою амперметра — приладу для вимірювання сили електричного струму — переконаємося в тому, що дротом тече електричний струм. Електрони переміщатимуться в зазначеному стрілкою напрямку. Амперметр на схемі не зображений, аби її не ускладнювати. Що простіше — то наочніше і зрозуміліше.

Звідки взявся струм? Чому електрони йдуть зліва направо, від цинку до міді, а не навпаки?

У нашому гальванічному елементі (а саме так, на честь італійського хіміка Луїджі Гальвані названа система, яку ми спорудили) відбувається реакція витіснення цинком міді з розчину сульфату купруму:



Це, як ми знаємо, реакція заміщення, суть якої полягає у відновленні одним металом іона іншого металу. В електрохімічному ряді напруг металів цинк стоїть лівіше від купруму. Він здатний витіснити купрум із солей, а ось зворотне витіснення (цинку купрумом) неможливе. Тому наша реакція може відбуватись тільки в одному напрямку.

Спростімо реакцію. Зведемо її до процесу взаємодії цинку з іоном купруму, забувши про кислотний залишок — аніон (SO_4^{2-}), з яким, по суті, нічого не відбувається, ступінь його окиснення не змінюється, нерозчинної речовини він не утворює і не розкладається.

Атом цинку віддає два електрони і перетворюється в катіон (Zn^{2+}). Цей процес відбувається в посудині А.



Катіон купруму (Cu^{2+}) віддає два електрони і перетворюється в атом купруму. Цей процес відбувається в посудині Б.



Оскільки наші розчини розділені, електрони від цинку до купруму рухаються металевим провідником — дротом, яким ми з'єднали пластини. Від цинку до купруму! Строго зліва направо! Адже ми ж знаємо, що зворотна реакція (витіснення цинку купрумом) неможлива!

Трубка В забезпечує замкнутість нашого електричного кола. Будь-який електричний ланцюг повинен бути замкнутим. Трубною переміщаються аніони SO_4^{2-} . Вони йдуть справа наліво, від купруму до цинку. Перетворюючись на метал, мідь осідає на пластині — аніони їй більше не потрібні. А цинку, який поступово переходить із пластини в розчин, аніони SO_4^{2-} потрібні, ось вони і йдуть у посудину з цинковою пластинною.

Провідник, опущений в розчин, в електрохімії називають «електродом». Так називатимемо наші пластини.

Що відбувається на мідному електроді? Процес відновлення купруму, яка осідає на ньому, робить електрод дедалі товстішим. На цинковому електроді здійснюється окиснення цинку, цей електрод стає дедалі тоншим, бо цинк переходить у розчин. Наш гальванічний елемент працюватиме до тих пір, поки цинковий електрод повністю не розчиниться, або до тих пір, поки весь купрум із розчину не осяде на електроді.

Електрод, на якому відбувається процес відновлення, називається «катодом»,

а електрод, на якому здійснюється окислення, — «анодом». Анод — позитивний електрод, він має позитивний заряд. Катод — негативний електрод. Із катіонами і аніонами все навпаки. Катіони заряджені позитивно, а аніони — негативно.

ЗАУВАЖТЕ!

Будь-яка окисно-відновна реакція може слугувати джерелом електричного струму, якщо вона відбувається в гальванічному елементі

Ми з вами зараз ознайомилися з мідно-цинковим гальванічним елементом Данієля-Якобі, який у першій половині XVIII століття, незалежно один від одного, розробили англійський вчений Данієль і російський вчений Якобі.

Гальванічний елемент — хімічне джерело електричного струму, заснований на взаємодії двох металів в електроліті.

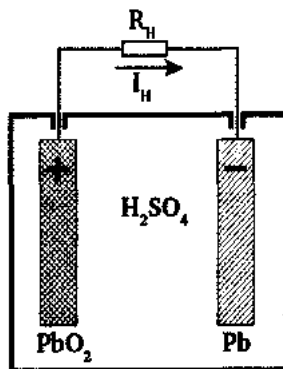
ЗАУВАЖТЕ!

У гальванічному елементі хімічна енергія перетворюється на електричну згідно із законом збереження енергії, який стверджує, що енергія ізольованої системи постійна.

Гальванічні елементи діляться на первинні та вторинні.

Первинні елементи не можуть бути відновлені до робочого стану після того, як їхній наповнювач (активна речовина) витрачено. Вторинні елементи можна після вичерпання повернути в робочий стан, якщо пропустити через них струм у зворотному напрямку (зарядити). Зарядка можлива, тому що процеси, які відбуваються на електродах вторинних гальванічних елементів, хімічно оборотні. Батарейки, які широко застосовуються в побуті, є первинними гальванічними елементами. Всі види акумуляторів, тобто пристроїв, які після розрядки можна підзарядити, є вторинними гальванічними елементами.

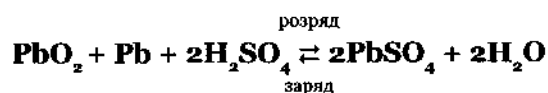
У розглянутому нами мідно-цинковому гальванічному елементі зворотний процес неможливий, але якби в посудинах А і Б, а також у трубці В міститься сульфатна кислота (H_2SO_4)... Утім, в акумуляторах немає необхідності розділяти розчини, тому що розчином є одна і та ж речовина. Отож, трубку В і посудину Б можна відставити убік і обмежитися посудиною А.



Свинцево-кислотний акумулятор

Наллємо в неї концентрований розчин сульфатної кислоти і опустимо в розчин два електроди. Анодом (позитивним електродом) у нас буде пластина діоксиду плумбуму (**PbO₂**), а катодом (негативним електродом) — свинцева пластина.

Під час використання акумулятора на аноді відбуватиметься відновлення діоксиду плумбуму, а на катоді — окислення плумбуму. Густина розчину сульфатної кислоти знижуватиметься. Під час зарядки, коли акумулятор підключають до зовнішнього джерела струму, процеси на електродах стануть зворотними і густина кислоти розпочне зростати.



Зліва направо реакція відбувається під час розрядки акумулятора, а справа наліво — під час зарядки.

Свинцево-кислотний акумулятор — один із численних різновидів акумуляторів. В акумуляторах можуть використовуватися різні матеріали, але принцип їхньої дії однаковий і заснований на зворотній окисно-відновній реакції.

ВОДНЕВИЙ ПОКАЗНИК КИСЛОТНОСТІ СЕРЕДОВИЩА (pH)

У воді завжди присутня деяка кількість катіонів гідрогену **H⁺** і аніонів **OH⁻**, які утворюються в результаті оборотної дисоціації:



В 1 літрі дистильованої води за звичайних умов (за кімнатної температури й атмосферного тиску 760 мм рт. ст.) міститься 1×10^{-7} моль катіонів гідрогену **H⁺** і 1×10^{-7} моль аніонів **OH⁻**.

Оперувати числами такого порядку не дуже зручно, тому для кількісної характеристики кислотності середовища використовують умовну величину — гідрогеновий показник **pH** (читається «пе аш»). Назва показника походить від латинського «*pundus hydrogenium*», що перекладається як «вага гідрогену». pH визначає зміст катіонів гідрогену **H⁺** в 1 л розчину. У дистильованій воді, а також в нейтральних розчинах, у 1 л яких міститься 1×10^{-7} моль катіонів гідрогену, значення pH дорівнює 7.

У розчинах кислот зміст катіонів гідрогену збільшується, а зміст гідроксид-іонів зменшується. У розчинах лугів зміст катіонів гідрогену зменшується, а зміст гідроксид-іонів збільшується.

Відповідно змінюється значення гідрогенового показника. У розчинах кислот

катіонів гідрогену в 1 л розчину міститься більше 1×10^{-7} моль /л. рН при цьому менше 7. Величина рН менше 7 відповідає кислій (кислотній) реакції розчину. За рН = 5-7 реакції розчину вважають слабокислою, за рН <5 — сильнокислою. Чим сильніше кислота, тим менше буде значення рН.

У розчинах основ вміст катіонів гідрогену завжди менше 10^{-7} моль/л, а гідрогеновий показник — більше 7. За рН > 7 реакцію розчину вважають лужною (слабколужною за рН = 7-9 і сильнолужною за рН > 9).



Залежність характеру середовища від величини рН

Оцінити приблизно рН розчинів можна за допомогою кислотно-основних індикаторів, органічних сполук, здатних змінювати колір в розчині при зміні кислотності. Перевагою кислотно-основних індикаторів є швидкість і наочність дослідження, а також їх невисока вартість. Однак точність кислотно-основних індикаторів не відповідає всім вимогам, до того ж кольори сприймаються оком суб'єктивно. Індикатори можуть допомогти відрізнити слабокислий розчин від сильнокислого або кислий розчин від основного, але точне значення рН з їх допомогою визначити неможливо.

Точніше виміряти рН можна за допомогою спеціальних приладів — рН-метрів.

Козарь Оксана Петрівна



Козарь Оксана Петрівна, доктор технічних наук, професор, професор кафедри інженерії, технологій та професійної освіти Мукачівського державного університету.

Народилась 01 серпня 1968 році в селі Залужжя Мукачівського району Закарпатської області. В 1985 році вступила до Ужгородського державного університету на хімічний факультет. З 1995 року працює в Мукачівському державному університеті.

Пройшла шлях від асистента кафедри природничих дисциплін до доктора наук, професора. Стаж науково-педагогічної роботи у вищому навчальному закладі складає 28 років.

Основний науковий напрям – хімія, фізико-хімія, матеріало-знавство та технології шкіряних, текстильних, полімерних матеріалів, клейових композицій. Науковий доробок складає близько 200 наукових публікацій, з них 183 наукові праці, опубліковані у вітчизняних і міжнародних рецензованих фахових виданнях, 9 публікацій в журналах, що індексуються в наукометричних базах Scopus та WoS, 97 статей у фахових виданнях, 28 статей у спеціалізованих зарубіжних виданнях, 3 патенти на корисну модель України, 46 тез доповідей на конференціях, з яких 32 закордонних.

Автор 27 публікацій навчально-методичного характеру, з них підручник «Основи хімії та фізико-хімії полімерів» та 3 навчальні посібники, рекомендовані Міністерством освіти та науки України.



МУКАЧІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

89600, м. Мукачево, вул. Ужгородська, 26

тел./факс +380-3131-21109

Веб-сайт університету: www.msu.edu.ua

E-mail: info@msu.edu.ua, pr@mail.msu.edu.ua

Веб-сайт Інституційного репозитарію Наукової бібліотеки МДУ: <http://dspace.msu.edu.ua:8080>

Веб-сайт Наукової бібліотеки МДУ: <http://msu.edu.ua/library/>