

Міністерство освіти і науки України
Мукачівський державний університет



КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

з дисципліни «Хімія»

Частина 2

для здобувачів вищої освіти
першого (бакалаврського) рівня
спеціальностей

131 «Прикладна механіка»; 133 «Галузеве машинобудування»; 182 «Технології легкої промисловості» денної форми навчання

Мукачево
МДУ 2022

УДК 54(042.3)(072)

Розглянуто та рекомендовано до друку науково-методичною радою Мукачівського державного університету

протокол № 12 від 22.08.2022 р.

Розглянуто та схвалено на засіданні кафедри інженерії, технологій та професійної освіти протокол № 13 від 27.06.2022 р.

Укладач:

Молнар –Бабіля Д.І. – к.х.н. доцент, доцент кафедри готельно-ресторанної та музейної справи Мукачівського державного університету

Рецензент:

Феср О.В. - к.е.н., доцент кафедри менеджменту, управління економічними процесами та туризму Мукачівського державного університету

Авт. знак О-60

Хімія: Конспект лекцій з дисципліни: Частина 2 для здобувачів вищої освіти першого (бакалаврського) рівня спеціальностей 131 «Прикладна механіка»; 133 "Галузеве машинобудування"

Мукачево / Укладач. Молнар-Бабіля Д.І. -Мукачево: МДУ, 2022 . – 48 с. 1.95 д.а.

Анотація.

Конспект лекцій відповідає робочій програмі дисципліни «Хімія», яка вивчається здобувачами вищої освіти першого (бакалаврського) рівня спеціальностей 131 «Прикладна механіка». 133 "Галузеве машинобудування" Розглянуті основні поняття і закони хімії, описано закономірності перебігу хімічних реакцій, розглянуто дисперсні системи, електрохімічні процеси, будову атомів, молекул і кристалів. Подано класифікацію та номенклатуру неорганічних сполук.

© МДУ, 2022

ЗМІСТ

1. Вступ	4
2. Структура навчальної дисципліни	4
Тема 6. Хімічна термодинаміка.	4
Тема 7. Хімічна кінетика.	14
Тема 8. Розчини	22
Тема 9. Окисно-відновні реакції	46
ЛІТЕРАТУРА.....	48

ВСТУП

Метою даного навчально-методичного видання є сприяння в опануванні студентами основ загальної, неорганічної хімії, набуття вмінь використовувати отримані теоретичні знання для осмислення важливих хімічних процесів, що відбуваються в природі. У межах курсу розглядаються найважливіші закони хімії, хімічний зв'язок, основні класи сполук, розчини електролітів та неелектролітів, закономірності перебігу хімічних реакцій. Значна частина лекційного матеріалу присвячена хімії елементів та їх сполук.

Завданнями є: формування діалектичного мислення і сприяння розвитку хімічного світогляду студента; розуміння ролі хімічних процесів у функціонуванні екосистем Землі; надання уявлень про витоки і сучасність теоретичних передумов хімії; досягнення міцного і свідомого засвоєння хімічних понять.

У результаті вивчення навчальної дисципліни здобувач повинен знати: знання і розуміння матеріалу відповідної теми; складати рівняння хімічних реакцій різних типів; основні класи неорганічних сполук; загальні закони хімічних перетворень речовин; будову атома та періодичну систему елементів Д.І. Менделєєва, розуміти хімічний зв'язок і будову молекул; хімічну кінетику і хімічну рівновагу; розчини та окисно-відновні реакції; загальну характеристику s-,p-,d-елементів.

СТРУКТУРА НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ

Дисципліна «Хімія» викладається для здобувачів вищої освіти першого (бакалаврського) рівня спеціальностей 131 «Прикладна механіка»; 133 "Галузеве машинобудування" обсяг – 5 кредитів 120 год. Складається з лекцій (22 год), лабораторних робіт (18 год) та самостійної роботи (80 год). Вид контролю - екзамен.

ТЕМА 6. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА.

План

1. Поняття хімічної термодинаміки
2. Енергетика хімічних процесів. Внутрішня енергія і ентальпія.
3. Термохімія. Тепловий ефект, теплота утворення. Закон Гесса.
4. Ентропія та енергія Гіббса.
5. Напрями перебігу хімічних реакцій.

Ключові слова: Поняття хімічної термодинаміки. Енергетика хімічних процесів. Внутрішня енергія і ентальпія. Термохімія. Тепловий ефект, теплота утворення. Закон Гесса. Термохімічні розрахунки. Ентропія та енергія Гіббса. Напрями перебігу хімічних реакцій.

Деякі поняття хімічної термодинаміки

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

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

Стан системи характеризується термодинамічними властивостями або функціями стану, до яких належать температура, тиск, об'єм, концентрації та ін. Властивості поділяються на інтенсивні (температура, тиск, концентрація), якими характеризується кожна частина системи, та екстенсивні, які залежать від кількості речовини або її маси.

Речовини, що входять до складу системи, але можуть бути з неї виділені й існувати поза системою, називають **компонентами**.

Теплові ефекти хімічних реакцій. Внутрішня енергія та ентальпія системи

Хімічні реакції відбуваються з виділенням або поглинанням енергії. Енергетичні ефекти реакцій проявляються в різних формах: тепловій, механічній, електричній, світловій. Так, під час згоряння речовин енергія виділяється у вигляді теплоти та світла, наприклад реакція згоряння природного газу (метану). Навпаки, реакція метану з водяною парою з утворенням оксиду вуглецю (II) та водню проходить з поглинанням теплоти. Реакції фотосинтезу в рослинах перебігають з поглинанням квантів світла, тобто світлової енергії.

Енергія хімічних зв'язків і міжмолекулярної взаємодії є складовими **частинами внутрішньої енергії системи**. **Внутрішня енергія системи (U) - це термодинамічна функція, яка включає всі види енергії складових (енергію руху молекул, коливань атомів, руху всіх електронів, в тому числі**

електронів хімічного зв'язку, внутрішньоядерну енергію та ін., крім кінетичної і потенціальної енергії системи як єдиного цілого.

Абсолютна величина внутрішньої енергії системи невідома, можна визначити лише її зміну, тобто різницю між кінцевим і початковим станами системи, які далі ми будемо позначати, відповідно, індексами "2" і "1":

$$\Delta U = U_2 - U_1,$$

Відповідно до закону збереження енергії, який ще називають **першим законом термодинаміки**, значення внутрішньої енергії U залишається сталим, якщо не відбувається тепловий обмін системи з оточуючим середовищем ($\Delta U = 0$). Згідно з цим же законом, коли до системи підвести певну кількість теплоти Q , вона буде витрачатись на зміну внутрішньої енергії та роботу проти зовнішніх сил:

$$Q = \Delta U + A, A = p\Delta V$$

Рівняння $Q = \Delta U + A$ - це математичний вираз першого закону термодинаміки. Для наглядного розуміння фізичного змісту цього рівняння розглянемо систему, що являє собою газ, який знаходиться у циліндрі, закритому поршнем. Якщо поршень закріпити нерухомо, об'єм системи не змінюється, робота розширення A дорівнює нулю і вся підведена до системи теплота при сталому об'ємі (Q_v) назбільшення її внутрішньої енергії:

$$Q_v = \Delta U,$$

Якщо підводити до системи теплоту при сталому тиску (Q_p) і дати можливість поршню вільно рухатись, то при розширенні газу система виконає роботу проти зовнішніх сил:

$$A = Fh = pSh,$$

де F - сила, що діє на поршень; h - висота переміщення поршня; p - тиск; S - площа поршня. Оскільки Sh відповідає зміні об'єму системи ΔV , то:

$$A = p \cdot \Delta V = p(V_2 - V_1)$$

Введемо нову термодинамічну функцію (H), яку називають **ентальпією** або **тепловмістом** системи і яка дорівнює сумі внутрішньої енергії та добутку pV :

$$H = U + pV$$

$$Q_p = \Delta U + A = \Delta U + p(V_2 - V_1) = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Таким чином, тепловий ефект реакції, виміряний за умови сталих тиску і температури, відповідає зміні ентальпії системи:

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

В екзотермічних процесах при сталому об'ємі система виділяє теплоту за рахунок того, що її внутрішня енергія зменшується, отже:

$$U_2 < U_1 \qquad \Delta U < 0,$$

Аналогічно для процесів, які відбуваються при сталому тиску:

$$H_2 < H_1 \qquad \Delta H < 0$$

Навпаки, в ендотермічних процесах система вбирає теплоту, запас енергії зростає і тому:

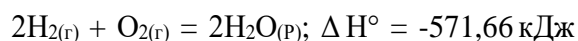
$$U_2 > U_1 \qquad \Delta U > 0;$$

$$H_2 > H_1 \qquad \Delta H > 0.$$

Термохімічні рівняння. Закони термохімії. Способи розрахунку теплових ефектів

Рівняння реакцій, в яких наводиться тепловий ефект, називають **термохімічними**. Значення теплового ефекту відносять до такого числа моль реагуючих речовин і продуктів реакції, що відповідають стехіометричним коефіцієнтам.

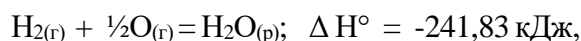
Теплові ефекти залежать від агрегатного стану речовин і умов, за яких відбувається реакція, тому в термохімічних рівняннях бажано посилатись на агрегатний стан речовин. Як правило, теплові ефекти вказують для **стандартних умов (ст.у.)**. Стандартними вважаються умови, коли **температура 298,15 К (25°C), тиск 101325 Па (1 атм), концентрація речовини в розчині 1 моль/л**. Наприклад, у рівнянні:



тепловий ефект, визначений за ст. у. (ΔH°), віднесено до 2 моль газуватого водню (тобто 4,032 г H_2), 1 моль газуватого кисню (31,999 г O_2) та до 2 моль рідкої води (36,031 г H_2O). Реакція екзотермічна ($\Delta H^\circ < 0$). Якщо коефіцієнти скоротити на 2, тобто тепловий ефект віднести до 1 моль води, відповідно зменшується і значення ΔH° :



Це термохімічне рівняння треба читати так: 1 моль водню взаємодіє з $\frac{1}{2}$ моль кисню з утворенням 1 моль рідкої води та виділенням 285,83 кДж теплоти. Якщо вода утворюється в газуватому стані, теплоти виділиться менше:



Часто, коли агрегатні стани речовин наперед відомі, індекси "газ" (г), "рідина" (р), "кристалічна речовина" (кр) випускають.

Перший закон термохімії. Сформулювали А.Л.Лавуазьє та П.С.Лаплас: **теплота розкладу даної сполуки чисельно дорівнює теплоті її утворення, але з протилежним знаком.**

Тобто, якщо з кисню та водню за ст.у. одержати 1 моль рідкої води, виділяється 285,83 кДж енергії у вигляді теплоти; таку ж кількість теплоти потрібно витратити для розкладу 1 моль рідкої води на прості речовини.

Другий закон термохімії був відкритий російським хіміком Г.І.Гессом (1802-1850) в 1840 р.:

тепловий ефект хімічної реакції залежить від природи і стану реагуючих речовин та продуктів реакції, але не залежить від шляху (проміжних стадій), яким перебігає процес.

Закон Гесса відображає закон збереження енергії для хімічних реакцій. Суть його можна продемонструвати на прикладі реакції вуглецю з киснем, для якої можна записати два різних шляхи перебігу.

Перший шлях:



Другий шлях:



Якщо скласти теплові ефекти, що відповідають стадіям другого шляху, одержимо такий самий тепловий ефект, який спостерігається в рівнянні, тобто $\Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ = \Delta H_1^\circ$, а склавши рівняння, що відповідають стадіям реакції, одержуємо сумарну реакцію утворення CO_2 .

Виходячи з цього, можна сформулювати ряд наслідків закону Гесса:

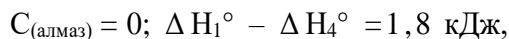
а) тепловий ефект хімічної реакції дорівнює сумі теплових ефектів проміжних стадій;

б) термохімічні рівняння можна додавати (віднімати) одне до одного разом з їх тепловими ефектами, як алгебраїчні рівняння.

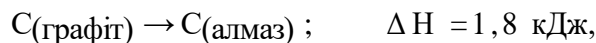
Стан або природа вихідних речовин впливають на величину теплового ефекту. Так, якщо в реакцію з киснем будуть вступати різні алотропні модифікації вуглецю - графіт чи алмаз, теплові ефекти відрізнятимуться:



Якщо відняти рівняння від рівняння і скоротити подібні члени, одержимо: $C_{(\text{графіт})} -$



тобто різниця теплових ефектів реакцій дорівнює тепловому ефекту переходу з одного стану вихідної речовини (графіту) в інший (алмаз):



Узагальнюючи подібні приклади, можна дійти висновку, який також є одним з наслідків закону Гесса:

в) якщо в двох реакціях з різних вихідних речовин утворюються однакові продукти, то різниця теплових ефектів цих реакцій дорівнює тепловому переходу від одних вихідних речовин до інших.

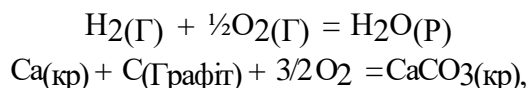
Закон Г.І.Гесса та його наслідки використовують для обчислення теплових ефектів реакцій, в тому числі й таких, коли не можна експериментальне виміряти ΔH . Для цього використовують кілька прийомів.

Перш за все можна додавати або віднімати термохімічні рівняння з відомими тепловими ефектами так, щоб одержати рівняння з шуканим тепловим ефектом. Прикладом може служити наведене вище визначення енергії перетворення графіту в алмаз, значення якої ми дістали як різницю теплот згоряння цих модифікацій вуглецю.

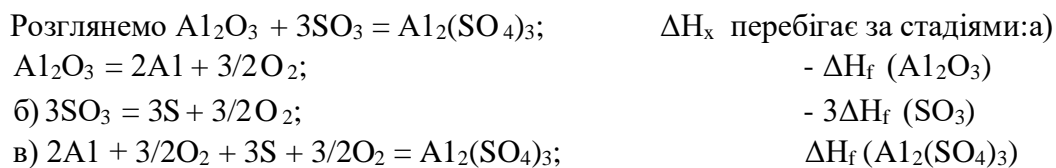
Але найчастіше користуються методом циклів, який полягає в тому, що реакцію з тепловим ефектом, який треба визначити, розбивають на декілька стадій з відомими значеннями ΔH . Шукане $\Delta H_{\text{сум}}$ згідно з законом Гесса дорівнює сумі ΔH проміжних стадій. Якщо відомі значення ΔH сумарної реакції та всіх інших проміжних стадій, крім однієї, легко визначити ΔH для невідомої стадії. Приклади застосування цього методу будуть наведені далі.

Метод циклів лежить також в основі розрахунків теплових ефектів реакцій через **теплоти утворення речовин H_f** (f - скорочення від англійського formation — утворення,).

Відомо, що при перебігу різних реакцій можуть утворюватись одні й ті ж самі речовини. Так, можна навести багато прикладів реакцій, внаслідок яких утворюється вода, але теплові ефекти їх різні, оскільки залежать від природи вихідних речовин та умов проведення реакцій. З огляду на це, для визначення стандартних теплот утворення треба стандартизувати ці фактори. Тому **під теплою утворення розуміють ΔH реакції одержання 1 моль складної речовини з простих речовин, стійких за стандартних умов.** Так, теплотами утворення води і CaCO_3 є теплові ефекти реакцій, відповідно:



в яких вихідними є прості речовини, стійкі за стандартних умов (водень, кисень, графіт, а не алмаз; кисень, а не озон). Теплоти утворення простих речовин, стійких за стандартних умов, приймають рівними нулю. Якщо якась проста речовина є нестійкою за стандартних умов, для неї наводиться значення ΔH_f , що дорівнює ентальпії утворення одного її моля з іншої (стійкої за стандартних умов) алотропної модифікації. Наприклад, для стійкого в стандартних умовах графіту $\Delta H_f = 0$, а для алмазу, який у стандартних умовах термодинамічне нестійкий $\Delta H_f = + 1,8$ кДж/моль. Значення теплот утворення наводять у довідкових таблицях для стандартних умов (ΔH_f).



Стадіям (а) і (б) - розкладу вихідних речовин на прості речовини відповідають теплоти утворення цих вихідних речовин, але з протилежним знаком, оскільки дані процеси є зворотними реакціям утворення; стадії (в), в якій з простих речовин утворюється кінцевий продукт, відповідає теплота утворення цього продукту. У всіх стадіях, як і належить в термохімічних

рівняннях, враховуються стехіометричні коефіцієнти. Оскільки тепловий ефект реакції дорівнює сумі теплових ефектів її стадій, то можна записати:

$$\Delta H_X = -\Delta H_f(\text{Al}_2\text{O}_3) + (-\Delta H_f(\text{SO}_3)) + \Delta H_f(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)$$

або в загальному вигляді:

$$\Delta H_X = \sum \Delta H_f(\text{прод}) \cdot n - \sum \Delta H_f(\text{вих.}) \cdot n$$

Розглянутий приклад ілюструє важливий наслідок закону Гесса: **тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці між сумою теплот утворення продуктів реакції і сумою теплот утворення вихідних речовин з врахуванням числа молей речовин, які беруть участь у реакції і утворюються згідно з її рівнянням.**

Напрявленість процесів. Ентропія

Згідно з першим законом термодинаміки (законом збереження енергії) в усіх процесах, які відбуваються навколо нас, енергія не виникає з нічого і не зникає, вона передається від одного об'єкта до іншого або перетворюється з однієї форми в іншу. Проте, виходячи з цього закону, не можна зробити ніяких висновків відносно того, чи може дійсно відбуватись вказаний процес та в якому напрямку він проходить самочинно.

Для самоспроможних процесів характерно, що за даних умов (температури, тиску, концентрації компонентів) вони відбуваються самі по собі і для їх проходження не потрібне стороннє джерело енергії. Наприклад, випущений з руки камінь доволіно падає на підлогу, вода замерзає, якщо температура оточуючого середовища -10°C , а блискучий цвях, залишений просто неба, іржавіє. Для кожного з цих явищ можна уявити зворотний процес: камінь підніметься з підлоги до наших рук, лід розтопиться за температури -10°C , іржавий цвях сам стане блискучим. Насправді ж ці зворотні процеси не відбуваються, тобто перебіг самочинних процесів можливий за певних умов лише в певному напрямку.

Що ж є рушійною силою самочинних (самоспроможних) процесів? Узагальнюючи наведені вище та багато інших аналогічних прикладів, можна перш за все зробити висновок, що всі вони (в тому числі й іржавіння цвяха) проходять з виділенням енергії. Кінцевий стан системи має меншу енергію, ніж вихідний, тому що стан з меншою енергією є більш стійким. Отже, **енергетичний (ентальпійний) фактор спрямовує процеси в бік найменшої енергії системи.**

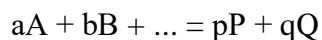
Дійсно, за звичайних умов більшість самоспроможних процесів є екзотермічними. Проте тенденція досягнення мінімальної енергії — це не єдиний фактор при визначенні напрямку самочинного перебігу процесу. Відомо багато процесів, у тому числі й хімічних, які перебігають з поглинанням теплоти. Енергія системи внаслідок таких процесів зростає. Особливо багато ендотермічних процесів відбувається самочинно за **високих температур**. Щоб пояснити вплив іншого фактора (не енергетичного) на напрям самочинного перебігу процесів, розглянемо деякі явища, які не

супроводжуються помітним тепловим ефектом. Прикладом може бути процес змішування різних газів, які хімічно між собою не реагують. Так, азот і кисень, що знаходились окремо один від одного в двох розділених перегородкою частинах посудини, самочинно починають змішуватись до утворення однорідної газової суміші після того, як перегородку усунути. Самочинне ж розділення газової суміші на окремі її складові не відбувається.

Можна навести й інші аналогічні приклади: вирівнювання тиску газу в двох з'єднаних між собою посудинах, розподіл розчиненої речовини по всьому об'єму розчину та ін. Зворотні процеси (газ збирається окремо в певній частині об'єму системи, інша ж частина об'єму залишається вільною; розчинена речовина сама переходить у якусь певну частину об'єму розчину, інша його частина звільняється від розчиненої речовини) навіть важко уявити. Напрямок цих процесів не пов'язаний зі зміною енергії системи. В усіх випадках рушійною силою є неупорядкований хаотичний рух молекул. У кожному випадку кінцевий стан системи характеризується більшою хаотичністю, неупорядкованістю порівняно з вихідним станом. **Мірою неупорядкованості системи є термодинамічна функція - ентропія**, яку позначають латинською літерою *S*. **Чим більшою є неупорядкованість (хаотичність) системи, тим більшим є значення ентропії.** У розглянутих вище прикладах процесів змішування газів, розподілу газу або розчиненої речовини у всьому об'ємі системи ентропія зростає, оскільки неупорядкований стан є більш ймовірним.

Це твердження є справедливим для ізольованих систем, які не обмінюються з зовнішнім середовищем ні енергією, ні роботою. **В ізольованих системах самоспроможними є тільки ті процеси, що призводять до збільшення ентропії ($\Delta S > 0$).** Це положення є одним з формулювань **другого закону термодинаміки.**

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



повна зміна ентропії дорівнює:

$$\Delta S = [pS(P) + qS(Q)] - [aS(A) + bS(B)]$$

або:

$$\Delta S = \Sigma S(\text{прод}) - \Sigma S(\text{вих.})$$

В багатьох випадках знак ΔS можна оцінити якісно, не вдаючись до обчислень, просто порівнявши кількість частинок чи агрегатний стан реагуючих речовин і продуктів реакції. Так, збільшення кількості молів газоподібних речовин внаслідок реакції призводить до зростання ентропії ($\Delta S > 0$), і, навпаки, коли кількість молів газів зменшується, $\Delta S < 0$.

Ізобарно-ізотермічний потенціал

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

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

$$-\Delta G = A_{\text{макс}}$$

Енергетичний ефект ΔH хімічної реакції (або якогось Δ відповідає тій частині теплоти, яку можна перетворити на роботу ("вільна" енергія), а друга - "зв'язана" енергія (позначимо її ΔH_s), яка розсіюється в двигуні або оточуючому середовищі, збільшуючи їх ентропію. Згідно з рівнянням за сталої температури $\Delta H_s = T \cdot \Delta S$. Тоді:

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

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

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

(саме ж значення вільної енергії зв'язане з ентальпією і ентропією співвідношенням: $G = \Delta H - T \cdot S$).

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

Коли ж $\Delta G = 0$, система знаходиться в стані рівноваги.

Абсолютні значення вільної енергії, як і значення її складової — ентальпії, невідомі. Можна обчислити за рівнянням (5.25) тільки значення вільної енергії

утворення ΔG_f за значеннями ΔH_f та ΔS_f причому остання визначається як різниця ентропій даної речовини та відповідних простих речовин, з яких вона утворюється. Для простих речовин, стійких за стандартних умов, значення ΔG_f як і ΔH_f , дорівнюють нулю. Рівняння (5.25) використовується також для обчислення зміни вільної енергії ΔG для хімічних реакцій. Користуючись довідковими даними, спочатку за рівняннями (5.17) та (5.22) обчислюють значення ΔH та ΔS , які потім підставляють у рівняння (5.25).

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

Плавлення льоду, тобто перетворення лід \leftrightarrow вода відбувається з поглинанням теплоти, тобто є ендотермічним, $\Delta H > 0$. Вихідний стан (лід) має більш низьку енергію, ніж вода, тому ентальпійний фактор спрямовує процес у бік утворення льоду. Проте вода має більш неупорядковану структуру, більшу ентропію ($\Delta S > 0$), і тому ентропійний фактор спрямовує процес у бік утворення води. Отже, ентальпійний і ентропійний фактори протидіють один одному, і для визначення напрямку процесу за певних умов треба визначити знак ΔG . Оскільки перед величиною ΔS у рівнянні (5.25) є множник T , **за достатньо високих температур ентропійний фактор буде визначальним**, тобто $\Delta G \approx -T \cdot \Delta S$. У даному випадку $\Delta S > 0$, тому $-T \cdot \Delta S < 0$ і $\Delta G < 0$, процес перетворення льоду на воду іде самочинно. За низьких температур, навпаки, член $-T \cdot \Delta S$ має невеликі значення, $\Delta G \approx \Delta H$. Виходячи з того, що $\Delta H > 0$, можна зробити висновок, що ΔG також більше нуля, тому процес перетворення льоду на воду самочинно не перебігає, але може відбуватися зворотний процес - перетворення води на лід. За певних умов (конкретна температура) ентальпійний і ентропійний фактори врівноважуються, $\Delta H = T \cdot \Delta S$, тобто $\Delta G = 0$, система перебуває в стані рівноваги.

Вона екзотермічна, аміак має меншу енергію, ніж вихідні речовини, тому ентальпійний фактор спрямовує процес у бік утворення аміаку. Але в цій реакції зменшується кількість молекул, з чотирьох молекул вихідних газоподібних речовин утворюються дві молекули газоподібного аміаку, тому ентропія зменшується $\Delta S < 0$. Ентропійний фактор спрямовує процес у бік стану, що має більшу неупорядкованість, більшу ентропію, тобто в бік утворення вихідних речовин. За низьких температур $\Delta G \approx \Delta H < 0$, процес перебігає самочинно. За високих температурах, коли можна вважати, що $\Delta G \approx T \cdot \Delta S$, $\Delta G > 0$, оскільки ΔS має від'ємне значення. За таких умов процес утворення аміаку несамопромощний, навпаки, аміак розкладається на вихідні речовини. За певних температур у системі настає термодинамічна рівновага, тобто $\Delta G = T \cdot \Delta S$, $\Delta G = 0$. Очевидно, що, маючи довідкові значення, можна для заданих температур обчислити значення ΔH і ΔS , а отже, й знайти значення ΔG за різних температур, тобто одержати інформацію щодо напрямку реакції за певних температур.

Контрольні питання до теми 6.

1. Що вивчає термодинаміка?.
2. Що таке макроскопічна система?
3. Яка система зветься гомогенною, а яка гетерогенною?
4. Формулювання першого закону термодинаміки.
5. Види процесів в залежності від умов.
6. Теплоємність. Визначення.
7. Залежність теплоємності від температури.
8. Теплові ефекти хімічних реакцій.
9. Закон Гессу і слідства з нього.
10. Енергія Гібсу. Ентропійні і ентальпійні фактори.

Рекомендовані джерела

ТЕМА 7. ХІМІЧНА КІНЕТИКА.

ПЛАН

1. Поняття хімічної кінетики.
2. Швидкість хімічних реакцій
3. . Хімічна рівновага. Константа рівноваги. Порушення хімічної рівноваги. Принцип Ле-Шательє.

Ключові слова: Поняття хімічної кінетики. Гомогенні і гетерогенні реакції. Швидкість хімічних реакцій. Фактори, які впливають на швидкість хімічних реакцій. Хімічна рівновага. Константа рівноваги. Порушення хімічної рівноваги. Принцип Ле-Шательє.

1. Поняття хімічної кінетики.

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

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

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

Кінетика реакцій у гомогенних системах

Гомогенна реакція відбувається в усьому об'ємі системи при зіткненні частинок та в результаті подальшої перебудови хімічних зв'язків. Кожний акт хімічного перетворення - це розрив хімічних зв'язків у молекулах вихідних речовин, перегрупування атомів і утворення нових хімічних зв'язків. **Швидкість гомогенної реакції визначається числом елементарних актів хімічного перетворення в одиниці об'єму за одиницю часу.** Виміряти число актів хімічного перетворення неможливо, тому швидкість характеризують пропорційними цьому числу величинами, наприклад зміною концентрацій речовин. Дійсно, кількість молекул, які реагують в одиниці об'єму, відповідає концентрації речовини, що зазнає хімічного перетворення. Через це під середньою швидкістю гомогенної хімічної реакції можна розуміти зміну концентрації речовини за одиницю часу. Під час перебігу реакції концентрація вихідних речовин зменшується ($\Delta C_{\text{вих}} < 0$), а продуктів реакції - зростає ($\Delta C_{\text{прод}} > 0$) Оскільки ж швидкість реакції - позитивна величина, то:

$$v_{сер} = \frac{-\Delta C_{вих}}{\Delta \tau};$$

$$v_{сер} = \frac{\Delta C_{прод}}{\Delta \tau}$$

Розмірність швидкості - моль/(л·с).

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

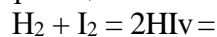
$$- \quad v = \frac{dC_{вих}}{d\tau};$$

$$v = \frac{dC_{прод}}{d\tau}$$

Швидкість хімічної реакції залежить від природи речовин, що реагують, і умов, за яких відбувається реакція (температури, концентрацій реагуючих речовин, наявності каталізатора).

Залежність швидкості реакції від концентрацій реагуючих речовин

Швидкість гомогенної реакції залежить від числа зіткнень реагуючих частинок, яке пропорційне їх концентраціям. Тому швидкість хімічної реакції прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин. Це положення вперше було сформульоване в 1867 р. і дістало назву закону діючих мас. Так, для реакції:



згідно з цим законом:

$$k \cdot C(H_2) \cdot C(I_2),$$

де: v - швидкість даної реакції; $C(H_2)$ та $C(I_2)$ - концентрації водню і йоду; k - коефіцієнт пропорційності між швидкістю та добутком концентрацій реагентів; він не залежить від їх поточних концентрацій і називається **константою швидкості хімічної реакції**. Константа швидкості залежить від природи реагуючих речовин, температури та наявності каталізатора і чисельно дорівнює швидкості реакції в той момент, коли концентрації цих речовин дорівнюють 1 моль/л (фізичний зміст константи швидкості)



відповідно до закону діючих мас:

$$v = k \cdot C(NO) \cdot C(NO) \cdot C(O_2)$$

або

$$v = k \cdot C^2(NO) \cdot C(O_2)$$

Кожній реакції відповідає свій математичний вираз закону діючих мас, який називають **кінетичним рівнянням**. Показник ступеня при концентрації кожної речовини у кінетичному рівнянні - це порядок реакції за цією речовиною, сума ж показників ступенів це - **загальний порядок реакції**. Так, реакція водню з йодом має перший порядок за воднем, перший порядок за йодом і загальний Другий порядок; реакція NO з киснем - другий порядок за NO, перший порядок за O₂ і загальний третій порядок. Порядки реакцій знаходять експериментально, вивчаючи характер залежності швидкостей від концентрацій реагентів.

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

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

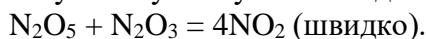
Як приклад розглянемо механізм реакції розкладу оксиду нітрогену (V): $2\text{N}_2\text{O}_5 = 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$,

для якої порядок за N₂O₅ в дійсності дорівнює 1, незважаючи на те, що стехіометричний коефіцієнт перед цією речовиною - 2:

$$v = k \cdot C(\text{N}_2\text{O}_5).$$

Встановлено, що перша лімітуюча стадія реакції є мономолекулярною: $\text{N}_2\text{O}_5 = \text{N}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$ (повільно),

друга ж молекула N₂O₅ приймає участь у наступній швидкій стадії:



Вплив температури. Енергія активації

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

$$\frac{v_{(T+10)}}{v_T} = \gamma$$

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

температура підвищується на 10 К, швидкість реакції зростає в 3 рази. Якщо температуру підвищити не на 10, а на 30 К, швидкість реакції стане більшою в $3 \cdot 3 \cdot 3$ рази, тобто в 3^3 , або 27 разів. При зростанні температури на 100 К зростання швидкості буде досить великим: у 3, тобто в 59049 разів. Ступеневу залежність швидкості від температури можна передати формулою:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = \gamma^{10}$$

Вивчаючи вплив температури на швидкість реакцій, концентрації реагентів лишають сталими. Тоді згідно з законом діючих мас зміна швидкості повністю пов'язана зі зміною констант швидкості, і в формулі (6.6) замість відношення швидкостей реакцій можна брати відношення відповідних констант швидкостей.

Значний вплив зміни температури на швидкість реакції не можна пояснити зростанням числа зіткнень частинок, що реагують. За молекулярно-кінетичною теорією число зіткнень молекул зростає пропорційно системі, \sqrt{T} , тобто при нагріванні

наприклад від 273 до 373 К - всього в $\sqrt{\frac{373}{273}}$, тобто в 1,2 разу, а швидкість реакцій, як було показано вище, при підвищенні температури на 100 К збільшується у десятки тисяч разів. Крім того, відомо, що молекули газів зазнають щосекунди величезної кількості зіткнень (у повітрі за н.у. близько 10^9) і лише дуже невелика частина з них призводить до хімічної взаємодії. Чому ж більшість молекул при зіткненнях не зазнає хімічного перетворення?

Будь-яка реакція - це процес перебудови хімічних зв'язків. Перед тим, як почнуть утворюватись нові хімічні зв'язки, у вихідних молекулах мають зруйнуватись або принаймні істотно послабитись існуючі зв'язки. Для цього потрібні витрати енергії.

Поняття про каталіз

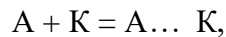
Як уже відомо, на швидкість реакції великий вплив має енергія активації. Чим нижчий потенціальний бар'єр (енергія активації), тим більше молекул можуть його подолати, і реакція проходитиме швидше. Саме з цією метою (зниження активаційного бар'єру) використовують **каталізатори** - речовини, які прискорюють реакції, але самі при цьому не витрачаються, тобто не змінюють свій якісний і кількісний склад.

У більшості гомогенних процесів дія каталізаторів пов'язана з тим, що вони беруть участь у проміжних стадіях реакції, яким відповідають менші значення енергії активації. Механізм дії каталізатора при цьому можна передати такою схемою. Нехай деякій реакції



відповідає досить високе значення енергії активації E_a .

При введенні каталізатора К речовина А (або В) утворює з ним проміжну нестійку сполуку А ... К:

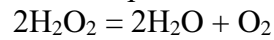


але енергія активації цієї реакції E'_a менша (або набагато менша) від E_a . Потім $A \dots K$ реагує з іншою речовиною (B), в результаті чого виділяється каталізатору незмінній кількості та утворюється продукт АВ:



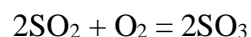
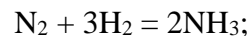
енергія активації цієї реакції E''_a теж менша від E_a . Якщо стадіям реакції за участю каталізатора відповідають менші значення енергії активації, ніж у некаталітичній реакції ($E'_a < E_a$ і $E''_a < E_a$), то частка активних молекул значно збільшиться і швидкість реакції зросте.

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



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

Наприклад, надзвичайно важливі у промисловому плані газові реакції



відбуваються за участю твердих каталізаторів відповідно на основі заліза та оксиду ванадію(V). Прискорення процесу тут, як правило, пов'язане з дією поверхні твердого тіла, на якій адсорбуються реагуючі речовини і утворюються проміжні сполуки з активними центрами каталізатора.

Кінетика реакцій у гетерогенних системах

Гетерогенні реакції мають велике значення в техніці. До них належать, наприклад, реакції горіння твердого палива, випалювання сульфідних руд, корозії металів та багато інших.

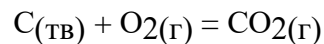
Гетерогенні реакції відбуваються на межі поділу фаз. Під **швидкістю гетерогенної реакції розуміють кількість елементарних актів взаємодії на одиниці поверхні за одиницю часу**. Кількість елементарних актів пропорційна числу молів речовини, що вступає в реакцію на одиниці поверхні (Δn_S) за одиницю часу. Можна показати, що величина $A_{гис}$ пропорційна зміні товщини (Δl) твердої речовини за одиницю часу. Тому для швидкості гетерогенної реакції справедливими є вирази:

$$v = \frac{-\Delta n_S}{\Delta \tau};$$

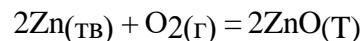
$$V = \frac{\Delta n l}{\Delta \tau}$$

(оскільки Δn_s та Δl з часом зменшуються, тобто є від'ємними, в виразах з'являється знак мінус).

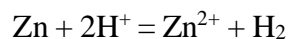
Гетерогенні реакції завжди пов'язані з процесами міграції (переносу) речовин. Наприклад, в реакції горіння графіту:



молекули O_2 увесь час підходять до поверхні графіту, де відбувається хімічне перетворення, після чого молекули CO_2 видаляються з поверхні. Отже, **гетерогенна реакція найчастіше включає три стадії**: підведення газуватого або розчиненого реагенту до поверхні розділу фаз, хімічне перетворення на поверхні, відведення продуктів реакції від поверхні. Кожна з таких стадій може бути лімітуючою в гетерогенному перетворенні. У розглянутій вище реакції горіння графіту поверхня розділу фаз увесь час оновлюється, тому що газуватий продукт реакції швидко відводиться від поверхні. В реакції ж:



на поверхні цинку виникає шар нелеткого продукту ZnO , що заважає подальшому підходу кисню до поверхні металу, і швидкість реакції з часом значно зменшується. Таким чином, швидкість гетерогенної реакції залежить від більшого числа факторів, ніж гомогенної. У найпростіших випадках швидкість пропорційна концентрації газуватої або розчиненої речовини, тобто виконується закон діючих мас. Наприклад, для реакції вуглецю з киснем швидкість пропорційна концентрації (парціальному тиску) кисню: $v = k \cdot C(O_2)$, для реакції цинку з кислотою:



- концентрації йонів H^+ : $v = k \cdot C(H^+)$

Складний вплив на перебіг гетерогенного процесу має також температура, оскільки її зміна впливає не тільки на швидкість самої реакції, але й на процеси дифузії, леткості та розчинності вихідних речовин і продуктів реакції. Загалом, швидкість гетерогенної реакції з підвищенням температури збільшується.

Отже, швидкість гетерогенної реакції перебуває в складній залежності від різноманітних факторів, і в кожному Конкретному випадку треба з'ясувати і вивчати роль Цих факторів.

Зміщення рівноваги. Принцип Ле Шательє

Рівновага в системі встановлюється за певних умов (концентрації реагентів, температури та тиску), які називають **параметрами стану** системи. Як зазначалось, у стані рівноваги швидкості прямої і зворотної реакцій однакові. Зміна параметрів стану призводить до зміни швидкості реакцій і, отже, може вивести систему з рівноваги. Напрямо зміщення рівноваги в разі зміни

параметрів стану системи визначається за принципом Ле Шательє: **якщо змінити хоча б одну з умов, за яких система перебуває в рівновазі, то відбувається таке зміщення рівноваги, яке послаблює цю зміну.**

Якщо, наприклад, у рівноважній суміші, що складається з водню, йоду та йодоводню ($\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$), збільшити концентрацію H_2 , рівновага, згідно з принципом Ле Шательє, повинна зміститися так, щоб послабити підвищення концентрації H_2 , тобто частина водню має зв'язатися з йодом, в результаті чого утвориться йодоводень (рівновага зміщується в бік продукту реакції).

До цього ж висновку приводить аналіз швидкостей прямої і зворотної реакцій (**кінетичний підхід**). Дійсно, з підвищенням концентрації водню зростає швидкість прямої реакції, внаслідок чого йодоводню утворюється більше, ніж розкладається, і рівновага зміщується в бік продукту реакції. Цей процес відбуватиметься доти, поки в системі не встановиться новий стан рівноваги.

Глибина (або ступінь) зміщення рівноваги визначається константою рівноваги, яка від концентрацій не залежить. З підвищенням концентрації H_2 концентрація HI зростає, а I_2 зменшується, але так, щоб відношення добутку концентрацій продуктів реакції до Добутку концентрацій вихідних речовин дорівнювало константі рівноваги.

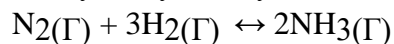
Використовуючи аналогічні міркування, можна довести, що з підвищенням концентрації HI рівновага зміщується в бік вихідних речовин, тобто H_2 і I_2 . Отже, можна зробити таке узагальнення: із збільшенням концентрації однієї з вихідних речовин рівновага зміщується в бік утворення продуктів реакції, а з підвищенням концентрації одного з продуктів реакції – в бік утворення вихідних речовин. Якщо зменшити концентрацію однієї з речовин, то рівновага зміститься в бік утворення цієї речовини.

У гетерогенних реакціях, наприклад:



концентрації твердих речовин лишаються незмінними і не впливають на стан рівноваги, тобто додавання вуглецю не зміщує рівноваги в системі, тоді як введення CO_2 зумовлює зміщення рівноваги в бік утворення продукту реакції.

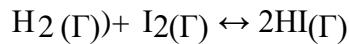
Зміна **тиску** найбільш суттєво впливає на реакції з участю газів. Згідно з принципом Ле Шательє, при зміні тиску рівновага зміститься так, щоб послабити цю зміну. Оскільки тиск газу пропорційний числу його молекул, то з підвищенням тиску рівновага зміститься в бік реакції, в результаті якої утворюється менше число частинок газу, а із зниженням тиску - в бік утворення більшої кількості молекул газу. Так, у системі:



внаслідок зростання тиску рівновага зміститься в бік утворення меншого числа молекул газоватих речовин, тобто в бік утворення аміаку, бо дві молекули NH_3 утворюються з чотирьох молекул вихідних речовин. Під час зменшення тиску рівновага цієї реакції, навпаки, буде зміщуватись у бік вихідних речовин. Аналогічно за допомогою принципу Ле Шательє розглядають зміщення рівноваги в гетерогенних системах. Так, для реакції $\text{CO}_2 + \text{C} \leftrightarrow 2\text{CO}$, в якій з однієї молекули вуглекислого газу (та твердого графіту) утворюються дві

молекули CO, з підвищенням тиску рівновага зміститься в бік утворення вихідних речовин, а при зниженні - в бік утворення CO.

Якщо ж число молекул газу, що вступають в реакцію, дорівнює числу молекул, що утворюються в результаті реакції, то тиск не впливатиме на стан рівноваги в системі. Коли збільшується, наприклад, тиск у системі:



швидкість прямої і зворотної реакцій збільшиться в однакове число разів і зміщення рівноваги не відбуватиметься.

З підвищенням **температури** рівновага в системі повинна зміститися так, щоб послабити її зростання, тобто має посилитися процес, що відбувається із вбиранням теплоти. Наприклад, для екзотермічної реакції:



з підвищенням температури рівновага зміститься в бік утворення вихідних речовин, бо зворотна реакція є ендотермічною. Для ендотермічного процесу:



нагрівання, навпаки, змістить рівновагу в бік продукту реакції.

З позицій теорії хімічної кінетики зростання температури, згідно з правилом Вант-Гоффа, прискорює і пряму, і зворотну реакції. Але це прискорення неоднакове: ендотермічній реакції відповідає більший температурний коефіцієнт, ніж зворотній щодо неї екзотермічній реакції. Більше ж прискорення ендотермічної реакції з підвищенням температури і приводить до зміщення рівноваги в системі, що узгоджується з принципом Ле Шательє. Неоднаковий вплив температури на константи швидкості прямої і зворотної реакцій зумовлює зміну константи рівноваги, яка є відношенням цих констант. **З підвищенням температури значення констант рівноваги екзотермічних реакцій зменшується, а ендотермічних – зростає.**

Каталізатори змінюють швидкість як прямої, так і зворотної реакцій, але однаковою мірою. Тому введення каталізатора не змінює стан рівноваги, а лише прискорює момент її настання.

Рекомендовані джерела

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М., 1998. – 640 с.
2. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М., 1991. – 400 с.
3. Василега М.Д. Окислювально – відновні реакції. К., 2000. – 152 с.
4. Глинка Н.Л. Общая химия. Л., 1998. – 702 с.
5. Голуб А.М. Загальна та неорганічна хімія: В 2 ч. К., 1968 – 1971.
6. Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии: В 2 т. М., 1982.
7. Зайцев О.С. Задачи и вопросы по химии. М., 1985. – 304 с.
8. Кемпбел Дж. Современная общая химия: В 3 т. М., 2000.

ТЕМА 8. РОЗЧИНИ.

План

1. Характеристика розчинів. Процес розчинення.
2. Гідрати і кристалогідрати. Розчинність. Осмос. Тиск пари розчинів. Замерзання, кипіння розчинів.
3. Теорія електролітичної дисоціації.
4. Теорія сильних електролітів.
5. Дисоціація води. Водневий показник. Добуток розчинності. Іонно-молекулярні рівняння.
6. Гідроліз солей.

Ключові слова: Характеристика розчинів. Процес розчинення. Концентрація розчинів. Гідрати і кристалогідрати. Розчинність. Осмос. Тиск пари розчинів. Замерзання, кипіння розчинів. Теорія електролітичної дисоціації. Ізотонічний коефіцієнт. Константа дисоціації. Кислоти, основи і солі з точки зору теорії електролітичної дисоціації. Теорія сильних електролітів. Дисоціація води. Водневий показник. Добуток розчинності. Іонно-молекулярні рівняння. Гідроліз солей.

Характеристика розчинів. Дисперсні системи. Істинні розчини

Під час взаємного розподілу дрібних часток однієї речовини в середовищі іншої утворюються так звані **дисперсні системи**. У випадку, коли речовина, що розподіляється в іншій, подрібнюється до окремих молекул або йонів (розміри цих частинок $10^{-10} \dots 10^{-9}$ м), виникає система, яку називають **істинним розчином**. Такі дрібні частинки не можуть утворити окремої фази, оскільки кожна з них оточена молекулами розчинника, і тому істинні розчини є гомогенними системами. Таким чином, **істинні розчини - це гомогенні системи, які складаються щонайменше з двох компонентів**.

Якщо розміри частинок речовини, що розподіляється в іншій, знаходяться в межах $10^{-9} \dots 10^{-7}$ м (конгломерати молекул або макромолекули) - розчин називають **колоїдним**. Колоїдні розчини є мікрогетерогенними, за властивостями вони суттєво відрізняються від істинних і вивчаються окремо.

Відомі також **зависі (суспензії та емульсії)**. Вони утворюються, коли розміри частинок, що розподіляються в рідині, більші, ніж 10^{-7} м. Суспензії виникають, коли тверду речовину розподіляють у рідині, емульсії - рідку речовину в рідині. Зависі є гетерогенними системами, вони нестійкі і під дією сил тяжіння самочинно розділяються (розшаровуються): частинки речовини, що розподілена в іншій, осідають на дно або спливають на поверхню.

Найбільше значення мають істинні розчини. Дійсно, багато хімічних виробництв пов'язано з процесами, які відбуваються в розчинах. Розчини використовуються не тільки в хімії, але й в металургії, біології, медицині. З розчинів або розплавів добувають багато металів (розплави - це розчини, що існують за високих температур). Розчинами є більшість фізіологічних рідин, води морів та світового океану, багато продуктів харчування, ліків тощо.

Розчин складається з розчинника і розчиненої речовини, але ці поняття умовні. Розчинником звичайно вважається компонент, який у процесі розчинення зберігає свій агрегатний стан. Якщо ж речовини, що утворюють розчин, перебувають в однаковому агрегатному стані, за розчинник приймають речовину, вміст якої є більшим. Залежно від агрегатного стану розчинника розчини можуть бути рідкими, твердими і газоподібними. Найбільше практичне значення мають рідкі розчини.

Склад розчинів. Способи вираження концентрації склад розчинів найчастіше виражають через вміст розчиненої речовини.

Вміст розчиненої речовини у розчині називають **концентрацією**. С такі способи вираження концентрації (в дужках у деяких випадках наводяться колишні назви, які зараз вживати не рекомендується):

1. **Масова частка** ω (масовий процент, процентна концентрація), визначається як відношення маси розчиненої речовини m до загальної маси розчину m_p :

$$\omega = \frac{m}{m_p} \quad \text{або} \quad \omega = \frac{m}{m_p} \cdot 100\% \quad \text{або} \quad \omega = \frac{m}{V_p \cdot \rho}$$

V - об'єм, ρ - густина розчину. Якщо розчин складається з двох компонентів, $T_p = T_1 + T_2$, де T_2 - маса розчинника.

Сума масових часток усіх компонентів розчину дорівнює одиниці або 100%: $\omega + \omega_1 + \omega_2 + \dots = 1$ (100%).

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

$$N = \frac{n}{\sum n_i}$$

Наприклад, для двокомпонентної системи: $N = \frac{n}{n + n_1}$, де n_1 - число

молів розчинника. Сума молярних часток усіх компонентів розчину також дорівнює одиниці: $N(S) + N(X_1) + N(X_2) + \dots = 1$ (100%).

Масова та молярна частки - безрозмірні величини.

3. **Молярна концентрація** C визначається як відношення кількості розчиненої речовини n до об'єму розчину (розмірність моль/л, або моль/дм³):

$$C_M = \frac{n \cdot 1000}{M \cdot V_p}$$

де V_p - об'єм розчину.

4. **Молярна концентрація еквівалентів** C_N (нормальна або еквівалентна

концентрація) визначається як відношення числа молів еквівалентів розчиненої речовини моль-екв./л):

$$C_N = \frac{n \cdot 1000}{m_e \cdot V}$$

де m - маса (наважка) розчиненої речовини; M - молярна маса еквівалентів розчиненої речовини; z - число еквівалентності.

5. **Моляльність** (моляльна концентрація) - кількість розчиненої речовини n в 1 кг розчинника (розмірність моль/кг):

$$b = \frac{n}{m}, \quad C_m = \frac{m \cdot 1000 M}{m}$$

де m - маса розчинника (кг).

Якщо задані маси, об'єм або кількість розчиненої речовини та розчинника (чи розчину), для розрахунків концентрації використовують наведені вище вирази, а також відомі співвідношення між масою та об'ємом речовин ($T = \rho \cdot V$)

та між масою і кількістю речовини:
$$n = \frac{m}{M}$$

Процес розчинення. Сольватація. Теплота розчинення

Розчинення - складний фізико-хімічний процес взаємодії розчинника і розчинюваної речовини. Про це свідчить зокрема те, що утворення розчинів супроводжується тепловими ефектами, іноді досить значними. Так, під час розчинення гідроксиду калію у воді теплота виділяється, а розчинення хлориду калію у воді супроводжується поглинанням теплоти.

В процесі утворення істинних розчинів руйнуються зв'язки між частинками речовини, що розчиняється, внаслідок чого утворюються окремі молекули або йони, які під дією теплового руху частинок та дифузії рівномірно розподіляються в розчиннику. Наприклад, при розчиненні хлориду калію йони K^+ та Cl^- , що утворюють кристалічну ґратку, треба відірвати один від одного, для чого витрачається енергія, яка відповідає енергії йонної кристалічної ґратки. При розчиненні йоду у воді треба подолати сили дисперсійної міжмолекулярної взаємодії між молекулами I_2 . Тобто процес розриву зв'язків між частинками речовини, що розчиняється, є ендотермічним, $\Delta H_{\text{розр.зв}} > 0$. Якби не відбувались якісь інші процеси, то розчинення завжди супроводжувалося б поглинанням теплоти.

Однак численні приклади розчинення з виділенням теплоти свідчать, що одночасно відбуваються й інші процеси. Дійсно, рушійною силою розчинення є утворення нових зв'язків, що виникають при взаємодії частинок розчинюваної речовини з молекулами розчинника. Цей процес називається **сольватацією** (для водних розчинів - гідратацією). Він супроводжується виділенням енергії,

$\Delta H_{\text{сольв}} < 0$.

Явище сольватації зумовлене відомими видами взаємодії між молекулами розчинника і частинками розчиненої речовини: орієнтаційною, індуктивною, дисперсійною та водневим зв'язком. Коли розчиняється неполярна речовина в неполярному розчиннику, наприклад бензол у гексані, сольватація зумовлена дисперсійною взаємодією. При розчиненні неполярної речовини в полярному розчиннику (наприклад, йоду у воді) до дисперсійної взаємодії додається індукційна. Якщо полярну речовину розчиняти в полярному розчиннику, наприклад метанол у воді, мають місце всі згадані вище види міжмолекулярної взаємодії, але найсуттєвішим є внесок водневого зв'язку.

Іноді під час розчинення відбуваються хімічні перетворення речовин. Наприклад, при розчиненні хлороводню у воді відбувається процес дисоціації HCl на йони і утворення йона гідроксонію H_3O^+ за рахунок донорно- акцепторного зв'язку між йоном H^+ акцептор) та молекулою H_2O (донор).

Загальний тепловий ефект розчинення $\Delta H_{\text{розч}}$ дорівнює алгебраїчній сумі зазначених вище теплових ефектів:

$$\Delta H_{\text{розч}} = \Delta H_{\text{розр.зв}} + \Delta H_{\text{сольв}}$$

Знак теплового ефекту розчинення залежить від співвідношення складових $\Delta H_{\text{розр.зв}}$ і $\Delta H_{\text{сольв}}$. Якщо в процесі сольватації енергії виділяється більше, ніж витрачається на розрив зв'язків між частинками речовини, що

розчиняється, процес розчинення екзотермічний, $\Delta H_{\text{розч}} < 0$. Якщо ж на розрив зв'язків енергії витрачається більше, ніж виділяється при сольватації, то речовина розчиняється із вбиранням теплоти, $\Delta H_{\text{розч}} > 0$.

Розчинення як оборотний процес. Розчинність

Утворення розчинів найчастіше є оборотним процесом. Дійсно, якщо, наприклад, невелику порцію хлориду калію внести у воду, то ця порція солі розчиниться; те ж саме відбудеться і з наступною порцією. Але при подальшому додаванні хлориду калію можна помітити, що процес розчинення поступово уповільнюється. Врешті розчинення цієї сполуки у воді припиняється. Чому? Адже має місце великий надлишок молекул води, і далі був би можливий процес сольватації йонів солі, завдяки якому може відбуватися процес розчинення. Дійсно, процес розчинення продовжується, але треба врахувати, що одночасно має місце і зворотний процес - виділення речовини з розчину. Швидкість зворотного процесу зростає при збільшенні концентрації розчину, тому він поступово врівноважує процес розчинення. **У насиченому розчині швидкість розчинення дорівнює швидкості виділення речовини з розчину (для розчинених твердих речовин це називають кристалізацією).** Такий розчин перебуває в рівновазі з розчиною речовиною. **Концентрація речовини в насиченому розчині є мірою її розчинності.**

Якщо концентрація розчину є меншою, ніж у насиченому, швидкість розчинення буде більшою від швидкості виділення речовини з розчину; такий розчин називається **ненасиченим**.

Для деяких речовин можна отримати розчини, концентрація яких за даної температури вища, ніж концентрація насиченого розчину. Наприклад, за нагрівання можна одержати досить концентрований розчин ацетату натрію, відділити його від твердої фази і обережно охолодити, після чого концентрація солі буде більшою, ніж у насиченому розчині, але її надлишок з розчину не виділяється. Такі розчини називаються **пересиченими**. Вони нестійкі, і якщо внести в такий розчин центр кристалізації (кристалик розчинюваної речовини, пил тощо), надлишок розчиненої речовини викристалізується (швидкість виділення речовини з розчину більша за швидкість розчинення) і розчин стане насиченим. Цей прийом часто застосовують для очищення речовин (метод перекристалізації), оскільки домішки лишаються в розчині. Розчинність речовин залежить від природи речовин, які утворюють розчин, температури, а для газів - ще й від тиску.

Залежність розчинності від природи компонентів розчину

Ще й досі не існує кількісної теорії, за допомогою якої можна було б розраховувати розчинність речовин. Це пояснюється складним характером процесів, що відбуваються під час розчинення. Але відомі деякі правила та закономірності, за допомогою яких можна якісно пояснити вплив природи речовин на розчинність. Так, ще алхіміки дійшли висновку, що "подібне розчиняється у подібному". Дійсно, у розчинниках, які складаються з полярних молекул (вода, рідкий аміак, спирт) найчастіше добре розчиняються саме

полярні речовини (мінеральні кислоти, луги, деякі солі). У ряді випадків розчинність може бути необмеженою (вода - етанол, вода - сульфатна кислота тощо). Навпаки, неполярні речовини, такі, як бензол, йод, мідь, азот, у воді розчиняються мало. Але бензол може необмежене розчинятися у подібній до себе речовині - толуолі, йод добре розчиняється у бензолі, а мідь - у іншому металі - ртуті.

Вплив температури та тиску на розчинність речовин у рідинах

Розчинність речовин залежить не тільки від природи розчинюваної речовини і розчинника, але й від температури та тиску.

Коли **тверда речовина** розчиняється в рідкому розчиннику, відбувається руйнування кристалічної решітки речовини, що розчинюється, на що витрачається енергія ($\Delta H_{\text{розр.зв}} > 0$), і сольватація, яка супроводжується виділенням енергії ($\Delta H_{\text{сольв}} < 0$). Найчастіше на руйнування кристалічної ґратки енергії витрачається більше, ніж виділяється за сольватації: $|\Delta H_{\text{розр.зв}}| > |\Delta H_{\text{сольв}}|$, тобто більшість твердих речовин розчиняється із вбиранням теплоти ($\Delta H_{\text{розч}} > 0$). Але є тверді речовини, які розчиняються в рідинах з виділенням теплоти ($\Delta H_{\text{розч}} < 0$). Це можливе, коли $|\Delta H_{\text{сольв}}| > |\Delta H_{\text{розр.зв}}|$.

Для оборотних процесів вплив температури на розчинність можна пояснити, використовуючи принцип Ле Шательє. З підвищенням температури в системі буде переважати процес, що послаблює зростання температури, тобто ендотермічний процес. А таким процесом найчастіше є розчинення твердих речовин. Тому в більшості випадків розчинність твердих речовин у рідинах за нагрівання зростає. Але відомі випадки, коли розчинення твердих речовин перебігає з виділенням теплоти; тоді за нагрівання їх розчинність зменшується. Якщо розчинення супроводжується незначним тепловим ефектом, то розчинність практично не залежить від температури. Наприклад, розчинність нітрату калію, нітратів плюмбуму і аргентуму з підвищенням температури значно зростає, а хлориду натрію - змінюється незначною мірою. Для сульфату натрію залежність розчинності від температури має складніший характер: до $32,4^{\circ}\text{C}$ ($305,55\text{ K}$) розчинність його швидко збільшується, а далі з підвищенням температури - зменшується. Це пояснюється тим, що нижче $32,4^{\circ}\text{C}$ у рівновазі з насиченим розчином перебуває кристалогідрат $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, розчинення якого супроводжується вбиранням теплоти, вище даної температури кристалогідрат переходить у безводну сіль Na_2SO_4 , яка розчиняється з виділенням теплоти. Відомості про розчинність різних речовин залежно від температури можна знайти в спеціальних таблицях, на основі яких будуються графіки - **криві розчинності**.

Тиск практично не впливає на розчинність твердих речовин у рідинах, оскільки об'єм системи в процесі розчинення змінюється мало.

Розглядаючи **взаємну розчинність рідин**, треба зазначити, що під час їх змішування мають місце випадки, коли рідини: а) розчиняються одна в одній необмежене (етанол-вода); б) розчиняються обмежено (фенол-вода), в) практично одна в одній не розчиняються (ртуть-вода). Як вже зазначалося, розчинність перш за все визначається природою цих рідин.

Вплив температури на розчинність розглянемо для випадку "б" – обмеженої розчинності рідин. Так, у системі вода - фенол під час змішування речовин за звичайних умов утворюються дві різні фази - розчини фенолу у воді та води у фенолі. Склад їх неоднаковий і залежить від температури: так за 293 К у першому з цих розчинів міститься 8% фенолу і 92% води, в другому - 72% фенолу та 28% води. Процес розчинення фенолу у воді та води у фенолі супроводжується поглинанням теплоти, тому з нагріванням взаємна розчинність речовин збільшується, тобто зростає концентрація фенолу в першому розчині та води в другому. Склад фаз наближається один до іншого, і за 339 К лишається одна фаза (36% фенолу і 64% води), тобто в системі настає необмежена розчинність. Температура, починаючи з якої дві рідини не обмежено змішуються, називаються **критичною температурою розчинення**. За охолодження система повертається до стану обмеженої розчинності і розширюється (знову утворюються дві фази).

Зауважимо, що зростання взаємної розчинності рідин та перехід до стану необмеженої розчинності за нагрівання спостерігається далеко не завжди. Вплив температури на розчинність рідин у рідинах часто має досить складний характер.

Розчинність газів у рідинах залежить від природи речовин, що утворюють розчин, температури і тиску.

Розглядаючи вплив температури на розчинність газів, перш за все визначимо, якими тепловими ефектами характеризується цей процес. Відомо, що енергія розриву зв'язків між молекулами газу близька до нуля через велику відстань і слабку взаємодію між молекулами, тобто $\Delta H_{\text{розр.зв}} \approx 0$. Тому згідно з формулою $\Delta H_{\text{розч}} \approx \Delta H_{\text{сольв}}$. Оскільки $\Delta H_{\text{сольв}} < 0$, то і $\Delta H_{\text{розч}} < 0$, тобто процес розчинення в цьому випадку відбувається з виділенням теплоти. Внаслідок цього, згідно з принципом Ле Шательє, підвищення температури знижує розчинність газів. Зі збільшенням зовнішнього тиску, згідно з принципом Ле Шательє, у рівноважній системі більшою мірою повинен відбуватися процес, який послабить підвищення тиску. Тому частина молекул газу перейде в розчин і розчинність збільшиться. Залежність розчинності газу від тиску визначається **законом Генрі: за сталої температури розчинність газу в рідині прямо пропорційна його парціальному тиску:**

$$m = k \cdot P$$

m - маса газу, розчиненого в даному об'ємі рідини; P - тиск (ат.); k - коефіцієнт пропорційності, який залежить від природи речовин, що утворюють розчин, і від температури. Коли $P=1$ ат., $t = k$, тобто k - розчинність газу за нормального тиску.

Якщо над рідиною знаходиться суміш кількох газів, то розчинність кожного з них визначається його парціальним тиском.

Закон Генрі справедливий тільки для досить розбавлених розчинів за невисоких тисків та відсутності хімічної взаємодії між молекулами розчиненої речовини і розчинника.

Температури кипіння і кристалізації розчинів

Тиск насиченої пари над розчинами

Як зазначалося, багато важливих хімічних реакцій проводять саме в розчинах. Після цього речовини, що утворилися, виділяють перегонкою або кристалізацією, тому велике значення мають питання кристалізації та кипіння розчинів. Температури кипіння і кристалізації розчинів пов'язані зі зміною тиску насиченої пари над розчинами.

Тиск насиченої пари над чистою рідиною залежить тільки від температури. Але якщо за даної температури в рідині розчинити якусь нелетку речовину, то тиск насиченої пари зміниться. Дійсно, концентрація розчинника в розчині зменшується, внаслідок чого зменшується швидкість випаровування, і тому нова рівновага встановлюється **за меншого тиску насиченої пари**. Зменшення тиску насиченої пари над розчином можна також пояснити, виходячи з принципу Ле Шательє: при зменшенні концентрації розчинника в рідкій Фазі рівновага в системі рідина - пара зміщується таким чином, щоб послабити це зменшення. Тому частина молекул розчинника переходить з пари в рідину; зменшення числа молекул в одиниці об'єму пари приводить до зниження тиску насиченої пари. Французький вчений Ф.-М. Рауль (1830-1901) встановив, що зниження тиску насиченої пари над розчином пропорційне концентрації розчиненої речовини.

Якщо через P_0 позначити тиск насиченої пари над розчинником, а через P - над розчином, то $P_0 - P = \Delta P$ - зниження тиску насиченої пари над розчином. Відношення $\Delta P/P_0$ називається відносним зниженням тиску насиченої пари. Його величина визначається першим законом Рауля: **відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює молярній частці розчиненої речовини:**

$$\frac{\Delta P}{P_0} = N = \frac{n}{n + n_1}$$

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

Підвищення температури кипіння розчинів

Рідина починає кипіти, коли тиск насиченої пари над нею зрівнюється з зовнішнім тиском. Тиск насиченої пари розчинника над розчином нижчий, ніж над чистим розчинником, тому за температури кипіння розчинника T^0 розчин не кипітиме. Щоб розчин закипів, його треба нагріти до вищої температури T_K , коли тиск його насиченої пари стане рівним зовнішньому тиску. У більш концентрованому розчині підвищення температури кипіння розчину ($\Delta T_K = T_K - T^0$) буде більшим, оскільки більш значим є зниження тиску насиченої пари над розчином (ΔP). Оскільки ΔP , згідно з першим законом Рауля, пропорційне числу молів розчиненої речовини, то й ΔT_K перебуватиме в такій самій залежності від цієї величини. Тому: **підвищення температури кипіння розчину ΔT_K пропорційне числу молів розчиненої речовини в певній кількості розчинника:**

$$\Delta T_K = E \cdot b(X)$$

де $b(X)$ - молярність розчину, тобто число моль розчиненої речовини в 1 кг розчинника.

Фізичний зміст коефіцієнта пропорційності E можна визначити, коли величина $b(X)$ буде дорівнювати одиниці. За цих умов $\Delta T_K = E$. Це ебуліоскопічна стала розчинника, яка вказує на підвищення температури кипіння одномолярного розчину (1 моль розчиненої речовини в 1 кг розчинника). Якщо взяти розчини різних речовин в одному й тому ж розчиннику, наприклад водні розчини глюкози, цукру, гліцерину, з однаковою молярною концентрацією, то їх температури кипіння мають бути однаковими. Саме це експериментально довів Рауль. Можна також зробити висновок, що значення ебуліоскопічної сталої E не залежить від природи розчиненої речовини.

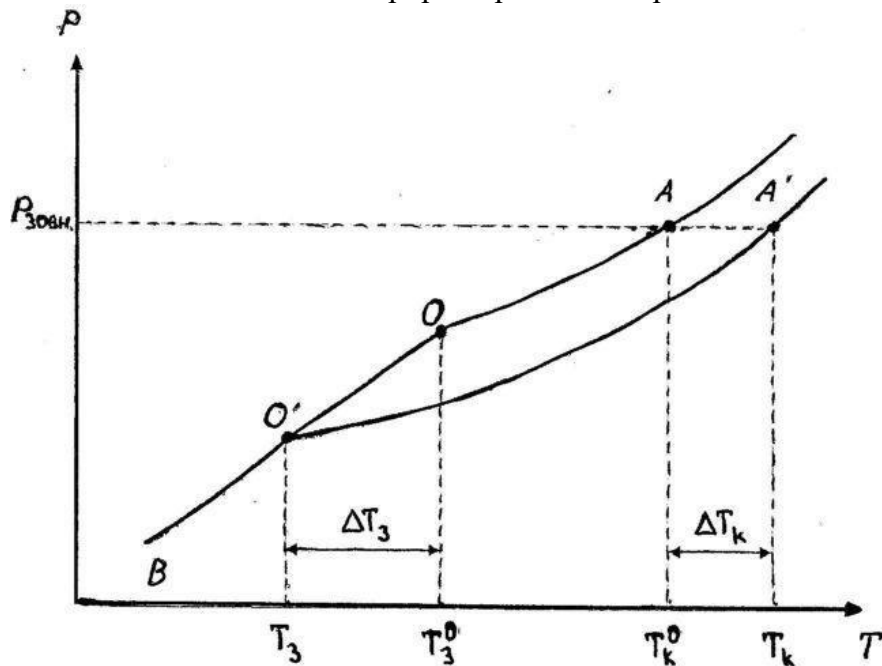


Рис. А. Підвищення температури кипіння (ΔT_K) та зниження температури замерзання (ΔT_3) розчину:

OA - тиск пари над рідким розчинником; OB - тиск пари над твердим розчинником;

O'A' - тиск пари над розчином.

Аналогічні дослід з розчинами, які містять однакову речовину в різних розчинниках, показують, що величина E залежить від природи розчинника і для кожного даного розчинника є сталою величиною. Так, для води, бензолу і оцтової кислоти ебуліоскопічна стала E становить відповідно 0,52; 2,57 і 3,1 К/моль.

Зниження температури кристалізації (замерзання) розчинів

Рідка фаза (вода) і тверда фаза (лід) перебувають у рівновазі, коли тиск насиченої пари над цими фазами однаковий. На рис. А. ця умова виконується в точці O, де перетинаються криві тиску насиченої пари над рідкою і твердою фазами (криві OA і OB). Отже, точці O відповідає температура кристалізації (замерзання) чистого розчинника.

Коли охолоджувати розбавлений розчин, то за певної температури також починається кристалізація **розчинника** (при охолодженні розбавленого водного розчину утворюються кристали льоду). Рівновага в системі рідкий розчин \leftrightarrow твердий розчинник настане, коли тиск насиченої пари над цими фазами стане однаковим. Оскільки тиск насиченої пари над розчином нижчий,

ніж над чистим розчинником, криві тиску пари над розчином (O'A') і над твердим розчинником (OB) перетинаються за більш низької температури (точка O'). Отже, кристалізація розчину починається за нижчої температури, ніж розчинника. Різниця температур кристалізації розчинника (T_3^0) і розчину (T_3) називається **зниженням температури замерзання розчину**: $\Delta T_3 = T_3^0 - T_3$. Чим вищою є концентрація розчину, тим більше знижується тиск насиченої пари і температура кристалізації розчину стає нижчою. Отже, зниження температури замерзання розчину пропорційне числу молів розчиненої речовини в певній кількості розчинника:

$$\Delta T_3 = E \cdot b(X)$$

де $b(X)$ - моляльність розчину, K - криоскопічна константа розчинника, яка показує зниження температури замерзання одномоляльного розчину (якщо $b = 1$ моль/кг, $\Delta T_3 = K$).

Як і ебуліоскопічна константа, K залежить тільки від природи розчинника. Для води вона становить 1,86, для бензолу 5,12, для оцтової кислоти 3,9 К/моль.

Отже, ΔT_3 , (як і ΔT_K) не залежить від природи розчиненої речовини, а тільки від числа її молів, тобто від числа її частинок у розчині.

Наведені вище залежності ΔT_3 і ΔT_K розчинів від їх концентрацій називають **другим законом Рауля**.

Закони Рауля придатні лише для розбавлених розчинів нелетких неелектролітів.

Визначення молекулярної маси розчиненої речовини

За значеннями ΔT_3 і ΔT_K , можна розрахувати молярну (молекулярну) масу розчиненої речовини. У формулах $b(X)$ - число молів розчиненої речовини X , тобто $m(X)/M(X)$ в 1 кг розчинника. Якщо ж розчинника взяти не 1 кг, а довільну масу $m(S)$, то:

$$b(X) = \frac{m(X)}{M(X) \cdot m(S)}$$

причому масу розчинника $m(S)$ треба взяти в кг, а розчиненої речовини $m(X)$ – в грамах. Підставивши цей вираз у формули і розв'язавши їх відносно $M(X)$, дістанемо:

$$M(X) = \frac{E \cdot m(X)}{\Delta T_K \cdot m(S)} = \frac{K \cdot m(X)}{\Delta T_3 \cdot m(S)} \quad [\text{г/моль}]$$

Зміна ентропії та ізобарного потенціалу при розчиненні

Утворення рідких розчинів супроводжується виділенням або вбиранням теплоти, тобто зміною ентальпії системи. Але разом зі зміною ентальпії змінюється й ентропія системи, а самочинний перебіг процесу розчинення, як і будь-якого іншого процесу, можливий за умови, що $\Delta G < 0$.

Коли розчиняються тверді речовини в рідинах, здебільшого $\Delta H > 0$. Разом з тим, при переході твердої речовини в рідку фазу невпорядкованість системи збільшується, тобто збільшується ентропія, $\Delta S > 0$. За нагрівання зростає внесок ентропійної складової $-T \cdot \Delta S$ ізобарного потенціалу, яка є від'ємною величиною,

внаслідок чого ΔG також набуває більш від'ємних значень. Це призводить до зміщення рівноваги в бік продуктів, в даному випадку - в бік утворення розчину, тобто розчинність твердих речовин зростає.

Навпаки, при розчиненні газів $\Delta H < 0$. Невпорядкованість системи (ентропія) з переходом газу в рідку фазу зменшується, $\Delta S < 0$. У цьому випадку ентропійна складова ізобарного потенціалу $-T \cdot \Delta S > 0$. За нагрівання її значення зростають і ΔG теж набуває позитивних значень. Це означає, що рівновага зміщується в бік вихідних речовин, тобто розчинність зменшується, відбувається виділення газу з розчину.

Значення ΔG^0 дозволяють зробити висновок, у якому напрямку за стандартних умов буде перебігати процес розчинення, якщо розчин з концентрацією I моль/л перебуває в контакті з розчинюваною речовиною. Якщо $\Delta G^0 > 0$, речовина виділяється з розчину, концентрація останнього зменшується і, навпаки, коли $\Delta G^0 < 0$, іде подальше розчинення, концентрація стане більшою, ніж 1 моль/л.

Фізичні властивості розчинів і теорія Арреніуса

У попередньому розділі було показано, що відповідно до законів Рауля, такі фізичні властивості розчинів, як зниження тиску насиченої пари ΔP , підвищення температури кипіння ΔT_K , зниження температури замерзання ΔT_3 , визначаються числом молів (частинок) розчинених речовин і не залежать від їх природи. Але для розчинів електролітів (солей, кислот, основ), тобто речовин, які у розплавленому стані або у розчині здатні проводити електричний струм, спостерігаються відхилення від законів Рауля. Як приклад розглянемо розчин, який містить 1 моль NaCl у 1000 г води ($b = i$ моль/кг). Під час охолодження цього розчину перші кристали льоду утворюються за $-3,046^\circ\text{C}$. Експериментальне значення зниження температури замерзання $\Delta T_3'$, яке визначається як різниця температур кристалізації розчинника - води (0°C) та розчину, дорівнює $3,046^\circ\text{C}$ (або $3,046\text{ K}$). Теоретичне значення ΔT_3 цього розчину, тобто добуток $K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot b(X)$, складає всього $1,86\text{ K}$. Отже, $\Delta T_3'$ більше

від ΔT_3 в $1,6376$ рази. Вант-Гофф установив, що такі самі відхилення спостерігаються стосовно зниження тиску насиченої пари ΔP та підвищення температури кипіння розчину ΔT_K . Тому для кількісного врахування всіх цих відхилень досить ввести один поправочний множник, названий **ізотонічним коефіцієнтом i** , який дає змогу застосовувати закони Рауля до розбавлених розчинів електролітів. Цей множник визначається із співвідношення:

$$i = \frac{\Delta P'}{\Delta P} = \frac{\Delta T_K'}{\Delta T_K} = \frac{\Delta T_3'}{\Delta T_3}$$

де у чисельнику - експериментальні, а у знаменнику - теоретичні значення вказаних параметрів розчину. Якщо відоме значення i , то параметри $\Delta P'$, $\Delta T_K'$, $\Delta T_3'$ для розчинів електролітів можна обчислити за формулами:

$$\begin{aligned} \Delta P' &= i \cdot \Delta P = i \cdot P_0 \cdot N(X), \\ \Delta T_K' &= i \cdot \Delta T_K = i \cdot E \cdot b(X), \\ \Delta T_3' &= i \cdot \Delta T_3 = i \cdot K \cdot b(X), \end{aligned}$$

Числові значення ізотонічного коефіцієнта залежать від природи електроліту та його концентрації в розчині. Для прикладу наведемо значення i для розчинів деяких електролітів однакової молярної концентрації, що дорівнює ОД моль/кг: KCl - 1,85; $Ba(OH)_2$ - 2,54; H_2SO_4 - 2,2; CH_3COOH - 1,01; NH_4OH - 1,01.

Зі зменшенням концентрації електроліту (з розбавленням розчину) значення i зростають, поступово наближаючись до цілих чисел: для розчину KCl - до 2; для CH_3COOH і NH_4OH - теж до 2, але дуже повільно; $Ba(OH)_2$ і H_2SO_4 - до 3.

Нагадаємо, що для розчинів такі величини, як зниження тиску насиченої пари, підвищення температури кипіння та зниження температури замерзання, залежать від кількості частинок розчиненої речовини. Для розчинів електролітів вони виявились більшими, ніж для розчинів неелектролітів з такими ж молярними концентраціями ($i > 1$). Аналізуючи ці дані, С.Арреніус дійшов висновку, що кількість частинок у розчині електроліту збільшується, тому що електроліти в процесі розчинення розпадаються на дрібніші заряджені частинки - йони. Їх рух в електричному полі пояснює здатність електролітів проводити електричний струм - позитивно заряджені частинки рухаються до негативного електрода - катода і називаються катіонами, а негативно заряджені частинки рухаються до позитивного електрода - анода і називаються аніонами. За своїми властивостями йони суттєво відрізняються від нейтральних атомів та молекул, з яких утворилися.

С.Арреніус з'ясував фізичний зміст ізотонічного коефіцієнта. Цей коефіцієнт показує, у скільки разів збільшується число частинок у розчинах електролітів внаслідок їх дисоціації на йони. Якби електроліти повністю розпадалися на йони, число частинок збільшилося б у ціле число разів. Так, за повної дисоціації KCl , NH_4OH , CH_3COOH коефіцієнт i має дорівнювати двом, H_2SO_4 , $Ba(OH)_2$ - трьом і т.д.. Оскільки знайдені значення i були меншими від цих чисел, Арреніус припустив, що дисоціація відбувається неповністю, тобто **оборотно**.

Для кількісної характеристики процесу дисоціації було введено поняття **ступінь дисоціації α** , - відношення числа молекул, що розпалися на йони $N_{дис}$, до вихідного числа N розчинених молекул:

$$\alpha = \frac{N_{дис}}{N}$$

Ступінь дисоціації можна обчислити за значенням ізотонічного коефіцієнта, який визначають, вимірюючи температури замерзання або кипіння розчину. Для того, щоб встановити зв'язок між цими величинами, рівняння представимо у вигляді:

$$N_{дис} = \alpha \cdot N.$$

Якщо під час дисоціації однієї молекули електроліту утворюється q йонів, то з $\alpha \cdot N$ таких молекул - $q\alpha N$ йонів. У розчині залишиться $(N - \alpha N)$ недисоційованих молекул. Загальне число частинок розчиненої речовини (молекул та йонів) у розчині становитиме $q\alpha N + (N - \alpha N)$. Ізотонічний

коефіцієнт - це відношення загального числа частинок у розчині до числа вихідних розчинених молекул:

$$i = \frac{q\alpha N + (N - \alpha N)}{N} = \alpha \cdot q + 1 - \alpha$$

звідки:

$$\alpha = \frac{i - 1}{q - 1}$$

Для розчинів багатьох електролітів на основі експериментальне визначених ΔT і ΔT_K були розраховані значення ізотонічного коефіцієнта та ступеня дисоціації. Ці значення ступенів дисоціації збігалися з величинами α , які були знайдені іншим методом - вимірюванням електропровідності розчинів. Це підтвердило положення теорії електролітичної дисоціації, розробленої Арреніусом.

Роль розчинника в процесі дисоціації

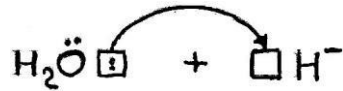
Дисоціація - складний процес, у якому розчинник бере активну участь. У теорії Арреніуса вплив розчинника пов'язувався тільки з його діелектричною проникністю. Дійсно, відповідно до закону Кулона, сила притягання між протилежно зарядженими іонами обернено пропорційна значенню відносної діелектричної проникності (ϵ). Наприклад, для води за 20°C $\epsilon = 80$, тому і сили притягання між катіонами та аніонами у воді зменшуються у 80 разів, що сприяє процесу дисоціації. Але було незрозуміле, яким чином компенсуються досить значні витрати енергії, які потрібні для розриву зв'язків між йонами.

Теорії Арреніуса протистояла хімічна, або сольватна, теорія Д.І. Менделєєва, згідно з якою між частинками розчиненої речовини і розчинника є хімічна взаємодія (сольватація). Ця теорія заперечувала висновок Арреніуса про дисоціацію електролітів у розчинах.

Російський вчений І.О. Каблуков дійшов висновку, що ці теорії не суперечать одна одній, а взаємодоповнюються: "...дисоціація відбувається завдяки сольватації", тобто енергія, потрібна для процесу дисоціації, більшою чи меншою мірою компенсується енергією, що виділяється в процесі сольватації йонів.

Коли електроліт з йонним характером зв'язку розчиняється в полярному розчиннику, зв'язки між йонами в кристалічній решітці електроліту руйнуються за рахунок енергії сольватації і сольватовані молекулами розчинника йони переходять у розчин. В процесі сольватації йонів найбільш суттєвою складовою є орієнтаційна йон-дипольна взаємодія. Суть її полягає в тому, що до катіона полярні молекули розчинника орієнтуються і далі притягаються негативним полюсом, а до аніона - позитивним полюсом. Сольватовані йони (сольвати) не можуть повністю бути схарактеризовані як хімічні сполуки, оскільки число молекул розчинника в сольватній оболонці йона може змінюватися залежно від температури та концентрації електроліту.

Під час сольватації можуть виникати і більш міцні донорно-акцепторні зв'язки. Так, йон H^+ , який має вакантну 1s-орбіталь, сполучається з молекулою води, де атом кисню має незв'язуючі пари електронів. В результаті утворюється йон гідроксонію:



який далі додатково сольовується молекулами води.

Аналогічно молекули води донорно-акцепторними зв'язками сполучаються з йонами металів, утворюючи численні аквакомплекси: $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ тощо.

Молекули з ковалентним полярним зв'язком (наприклад, HCl), попадаючи в середовище полярного розчинника, також дисоціюють на йони. Сольватація полярної молекули спочатку приводить до йонізації зв'язку, а потім до розділення утворених сольватованих йонів. Здатність молекул дисоціювати на йони залежить від полярності зв'язків. Якщо в молекулі кілька полярних зв'язків, йонізації зазнає той, що найбільш полярний. Так, у молекулі $\text{HNO}_3(\text{HONO}_2)$, судячи зі значень електронегативностей, зв'язок $\text{H}-\text{O}$ найбільш полярний. Тому внаслідок йонізації цього зв'язку утворюються йони H^+ і NO^- . Навпаки, у сполучі NaOH більш полярним є зв'язок металу з киснем, внаслідок чого при розчиненні утворюються йони Na^+ і OH^- . У сполучі HOI зв'язки $\text{H}-\text{O}$ і $\text{O}-\text{I}$ близькі за полярністю, і тому в процесі дисоціації можуть утворюватися як йони H^+ та OI^- , так і йони I^+ та OH^- . Такий електроліт є амфотерним.

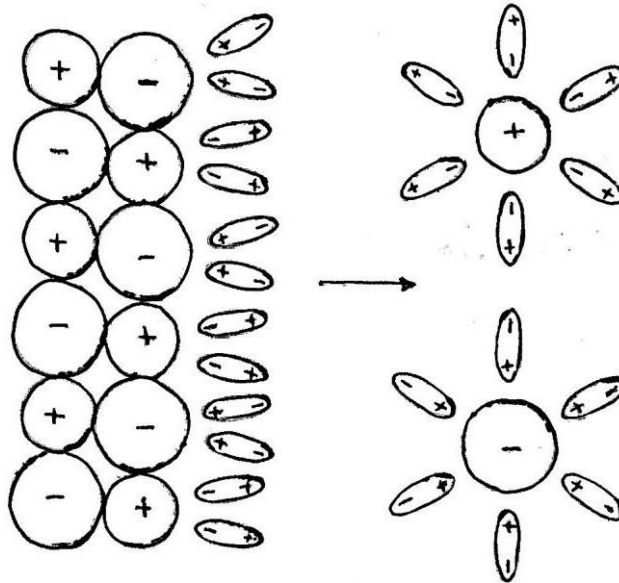


Рис. Сольватація йонів при розчиненні йонних сполук у полярних розчинниках.

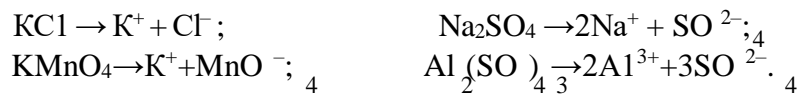
Стан сильних електролітів у розчинах. Коефіцієнти активності

Експериментальні дані, одержані під час вивчення процесів дисоціації різних електролітів, дозволили зробити висновок, що електроліти можна розділити на **сильні**, ступінь дисоціації яких в розбавлених ($C = 0,01 \dots 1$ моль/л) розчинах перевищує 0,5 (50%) і **слабкі**, для яких $\alpha < 0,1$ (10%). Відомі також електроліти **середньої сили**, для яких α знаходиться в межах 0,1 - 0,5.

До сильних електролітів належить переважна більшість розчинних солей, деякі мінеральні кислоти (HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr та ін.), а також луги (розчинні у воді гідроксиди лужних та лужно-земельних металів NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ та ін.). Слабкими електролітами у водних розчинах є органічні кислоти, багато мінеральних кислот (наприклад, HCN , H_2S , H_2CO_3 , H_3BO_3), сполуки аміаку та органічних амінів з водою, амфотерні сполуки, до яких перш

за все належить сама вода. Між сильними і слабкими електролітами існують не тільки кількісні розбіжності в значеннях ступенів дисоціації, але й деякі якісні відмінності.

Розглянемо стан сильних електролітів у розчинах. Оскільки ізотонічні коефіцієнти завжди були меншими, ніж число йонів, на яке розпадається одна молекула електроліту, і розраховані за їх значеннями, ступені дисоціації не досягали 100%, Арреніус вважав, що сильні електроліти дисоціюють не повністю. В такому разі треба припустити, що в розчині встановлюється рівновага між молекулами сильного електроліту і йонами, що утворюються внаслідок дисоціації. Однак дослідження йонних сполук, наприклад, KCl , Na_2SO_4 , $KMnO_4$ та ін., показали, що молекули їх не існують навіть у кристалічному стані, а у вузлах кристалічної решітки знаходяться йони. Фізичними методами дослідження доведена відсутність молекул цих сполук також і в розчинах. Спроби визначення констант рівноваги процесу дисоціації (**констант дисоціації $K_{дис}$**) показали, що їх значення нестали і залежать від концентрації. Все це свідчить про те, що сильні електроліти в розчинах дисоціюють практично необоротно:



Але чому ж тоді значення ступенів дисоціації, розраховані за величинами електропровідності розчинів або їх температурами замерзання чи кипіння, менші від 100%? Причина в тому, що в **розчинах має місце електростатичне притягання йонів протилежного знаку навіть після їх сольватації**. Тому кожний йон у розчині буде оточений переважно йонами протилежного знаку, як в йонному кристалі. Але в рідині сили притягання йонів набагато слабкіші, крім того, має місце поступальний рух частинок. Тому йони розташовуються один відносно одного як дещо розмита "йонна атмосфера", до складу якої входять йони різного заряду, що знаходяться в розчині. Оскільки в оточенні кожного даного йона все ж переважають йони з протилежним знаком, рух його гальмується "йонною атмосферою". Тому активна (або ефективна) концентрація а виявляється меншою від загальної а (аналітичної) концентрації електроліту.

Відношення $\frac{a}{c}$ називають **коефіцієнтом активності γ** . Він показує, в якій мірі

відбувається електростатична взаємодія ("притягання") йонів у розчині. Його використовують для характеристики поведінки сильних електролітів у розчинах, замість ступеня дисоціації, який тут є уявною величиною. Експериментально значення у можна знайти за величиною ізотонічного коефіцієнта, використовуючи рівняння 10.6, в якому уявний для сильних електролітів ступінь дисоціації а треба замінити коефіцієнтом активності γ . Значення у можна також знайти вимірюванням електропровідності розчинів.

Зі зменшенням концентрації (розбавленням) розчину відстані між йонами зростають, взаємодія їх послаблюється, активна концентрація наближається до загальної (при $c \rightarrow 0$, $a \rightarrow c$), а γ - до 1.

Значення коефіцієнтів активності деяких електролітів у водних розчинах наведені в табл..

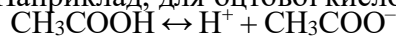
Таблиця

Коефіцієнти активності у деяких електролітів у водних розчинах за 298 К

Назва електроліту	Формула	Молярна концентрація електроліту, моль/л			
		0,01	0,1	1,0	2,0
Хлоридна (соляна) кислота	HCl	0,90	0,8	0,81	1,02
Нітратна (азотна) кислота	HNO ₃	0,91	0,79	0,73	0,79
Хлорид калію	KCl	0,90	0,76	0,60	0,37
Хлорид натрію	NaCl	0,92	0,80	0,65	0,66
Хлорид купруму (II)	CuCl ₂	0,53	0,22	-	-
Нітрат аргентуму (I)	AgNO ₃	0,90	0,72	0,40	0,28

Дисоціація слабких електролітів

Слабкі електроліти, на відміну від сильних, дисоціюють на йони оборотно, між молекулами та йонами встановлюється рівновага, стан якої характеризується константою дисоціації (константа рівноваги). Наприклад, для оцтової кислоти:



$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Значення константи дисоціації можна зв'язати з величиною ступеня дисоціації α , який відповідає відношенню концентрації дисоційованих молекул до вихідної (аналітичної) концентрації

$\alpha = C_{\text{дис}}/C$. Концентрацію кислоти, що

розпалась на йони, можна виразити співвідношенням: $[H^+] = [CH_3COO^-] = \alpha \cdot C$. Рівноважна концентрація недисоційованих молекул дорівнює $C - \alpha \cdot C$. Підставивши ці значення у вираз для константи рівноваги, дістанемо рівняння, яке називається **законом розбавлення**.

$$K = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C - \alpha C} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

Під час розбавлення концентрація оцтової кислоти в розчині зменшується. Відповідно до принципу Ле Шательє рівновага в системі зсувається так, щоб послабити зменшення кількості розчинених частинок. Збільшенню числа частинок у розчині сприяє процес дисоціації (1 молекула $CH_3COOH \rightarrow 2$ йони), і α зростає. Але це збільшення відбувається так, що константа дисоціації залишається сталою, оскільки вона не залежить від концентрації.

Рівновага процесу дисоціації зміщується й тоді, коли в розчин вводять надлишок одного з йонів, що утворюються в результаті дисоціації (такі йони називають одноіменними). Так, якщо до розчину оцтової кислоти додати розчинної у воді солі цієї кислоти, наприклад CH_3COONa , остання повністю дисоціює на йони:

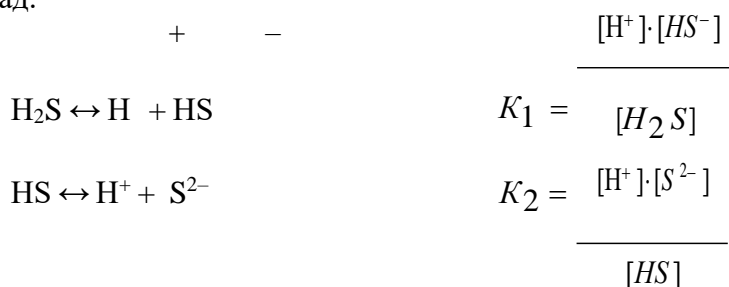


підвищуючи концентрацію ацетат-йонів CH_3COO^- у розчині. Згідно з принципом Ле Шательє рівновага дисоціації оцтової кислоти зміститься так, щоб послабити зростання концентрації цих йонів у розчині, тобто в бік утворення вихідної речовини - оцтової кислоти. Ступінь дисоціації кислоти при цьому зменшиться. Отже, збільшення $[CH_3COO^-]$ призводить до зміни концентрацій усіх частинок у розчині: зменшення $[H^+]$, збільшення $[CH_3COOH]$, але так, щоб значення константи дисоціації залишалось незмінним.

Таким чином, за сталої температури константа дисоціації слабого електроліту є сталою величиною і **може використовуватись для характеристики сили такого електроліту, а ступінь дисоціації - для характеристики стану рівноваги в системі.**

Зміна температури впливає як на значення констант дисоціації так і ступенів дисоціації слабких електролітів, але її вплив найчастіше є не дуже значним.

Слабкі електроліти, з однієї молекули яких внаслідок дисоціації утворюється більш ніж два йони, дисоціюють ступінчасте, і кожному ступеню відповідає своє значення константи дисоціації, наприклад:



Перший ступінь дисоціації є значно більшим від наступних, тобто $K_1 > K_2$. Спрощено це можна пояснити тим, що катіон H^+ на другій стадії долає сильніше притягання двозарядного аніона S^{2-} , ніж однозарядного HS^- на першій

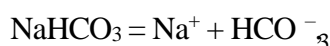
стадії. Оскільки ступені дисоціації окремих стадій процесу суттєво різняться між собою, їх не об'єднують в загальне рівняння:



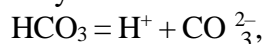
Проте іноді для розрахунків використовують загальну константу дисоціації, яка дорівнює добуткові констант окремих стадій:

$$K_{\text{дис}} = K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HS}^-] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}] \cdot [\text{HS}^-]} = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

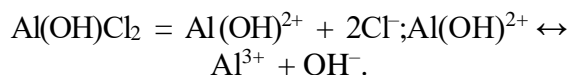
Ступінчасто дисоціюють також кислоти та основні солі. Так, кисла сіль - гідрокарбонат натрію подібно до середніх солей повністю дисоціює на катіон металу та аніон кислотного залишку:



наступна ж стадія дисоціації залишку слабкої кислоти іде оборотне і в тій мірі, в якій дисоціює карбонатна кислота за другим ступенем:

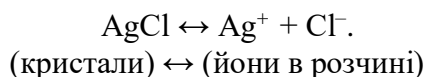


Аналогічно відбувається дисоціація основних солей, наприклад, гідроксохлориду алюмінію:



Рівновага в насичених розчинах електролітів

В насиченому розчині сильного електроліту встановлюється рівновага між йонами цього електроліту, які знаходяться в розчині, і твердою фазою. Розглянемо приклад такої рівноваги спочатку для бінарного електроліту, тобто такого, який дисоціює лише на два йони:



Константу рівноваги для цього гетерогенного процесу можна виразити через активні (ефективні) концентрації речовини:

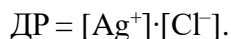
$$K = \frac{\alpha_{\text{Ag}^+} \cdot \alpha_{\text{Cl}^-}}{\alpha_{\text{AgCl}}}$$

Активна концентрація твердої фази є величиною сталою ($\alpha_{\text{AgCl}} = \text{const}$), а активні концентрації йонів Ag^+ і Cl^- у розчині можуть змінюватись. Оскільки розчинність AgCl невелика, концентрації цих йонів також мають невеликі значення, і активні концентрації близькі до загальних (коли $C \rightarrow 0$, $\alpha \rightarrow C$, $\alpha_{\text{Ag}^+} \approx [\text{Ag}^+]$; $\alpha_{\text{Cl}^-} \approx [\text{Cl}^-]$).

У виразі для константи рівноваги замінимо активні концентрації загальними, а сталі величини запишемо в лівій частині рівняння:



За даної температури добуток $K \cdot \alpha_{\text{AgCl}}$ - стала величина і називається **добутком розчинності (ДР)**. Він кількісно характеризує рівновагу в насиченому розчині малорозчинного електроліту і має тим менше значення, чим менша розчинність сполуки.

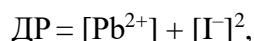


Якщо в насичений розчин AgCl ввести одноіменний йон, наприклад Cl^- , додаючи розчинні сильні електроліти: HCl , NaCl , MgCl_2 тощо, рівновага між осадом та відповідними йому йонами в розчині згідно з принципом Ле Шательє всуватиметься так, щоб послабити зростання концентрації цього йона, тобто в бік утворення осаду. Розчинність AgCl при цьому зменшиться, оскільки зменшується $[\text{Ag}^+]$, але в такій мірі, щоб ДР лишився сталим. Аналогічні явища мають місце при додаванні до насиченого розчину AgCl надлишку йонів Ag^+ .

У насиченому розчині більш складного (трипарного) малорозчинного електроліту, наприклад PbI_2 , також встановлюється рівновага між твердою фазою та йонами в розчині:



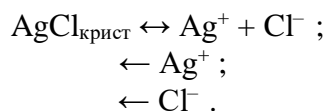
яка характеризується добутком розчинності:



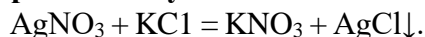
Виходячи зі значень ДР, можна розраховувати розчинність електролітів, в тому числі й у випадках, коли в розчинах присутні одноіменні до цих електролітів йони. Приклад такого розрахунку наведено далі.

Реакції обміну в розчинах електролітів. Йонні рівняння

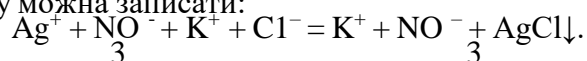
Спочатку розглянемо процеси, які відбуваються, коли до насиченого розчину малорозчинного електроліту, наприклад AgCl , додавати одночасно два одноіменні йони, тобто такі, які перебувають у рівновазі з цим малорозчинним електролітом. Для цього в розчин треба ввести сильні розчинні електроліти, в одному з яких містяться йони Cl^- (HCl , NaCl , CaCl_2 тощо), а в іншому - йони Ag^+ (AgNO_3 , AgF). Обидва йони зміщують рівновагу в бік утворення осаду:



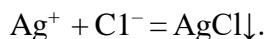
Це означає, що між електролітами, які вводять у розчин, відбувається обмінна реакція, спрямована в бік утворення осаду:



Оскільки AgNO_3 , KCl і KNO_3 - добре розчинні сильні електроліти, вони повністю дисоціюють на йони. Тому можна записати:

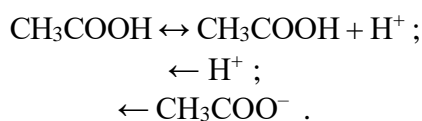


Йони K^+ і NO^- участі в реакції фактично не беруть, і їх можна виключити з рівняння. В результаті одержимо **скорочене йонне рівняння**, яке й відображає суть хімічного процесу в розчині за участю двох електролітів:

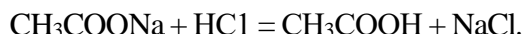


Нагадаємо, що значення ДР відповідає добутку концентрацій йонів малорозчинного електроліту в насиченому розчині за даної температури. Якщо під час змішування розчинів двох реагентів добуток концентрацій йонів малорозчинного електроліту більший за ДР, то розчин є пересиченим відносно цього електроліту, частина цих йонів буде зв'язуватись між собою, утворюючи осад. Коли УК добуток концентрацій цих йонів менший за ДР, розчин є ненасиченим відносно малорозчинного електроліту і осад не утвориться. Таким чином, знаючи величину ДР і концентрації вихідних реагентів, можна визначити, чи дійсно буде утворюватись осад внаслідок реакції обміну.

Якщо до розчину слабого електроліту, наприклад CH_3COOH , одночасно додавати сильні електроліти, що містять одноіменні йони, в одному - H^+ (HCl , HNO_3 та ін.), а в другому - CH_3COO^- ($NaCH_3COO$ та ін.), рівновага зміщуватиметься в бік малодисоційованих молекул CH_3COOH :

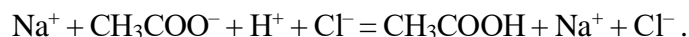


Це означає, що між електролітами, які ввели у розчин, відбувається обмінна реакція з утворенням слабого електроліту:

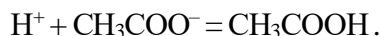


Але суть даного процесу краще передає **йонне рівняння**.

Складаючи такі рівняння, сильні електроліти записують у вигляді йонів, що утворюються під час їх дисоціації, а слабкі електроліти і нерозчинені речовини - у молекулярній формі:

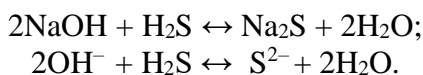


Виключивши йони Na^+ і Cl^- , які не беруть участі в реакції, дістанемо скорочене йонне рівняння:



Таким чином, в процесі реакцій обміну між електролітами утворені ними йони сполучаються, внаслідок чого утворюються малодисоційовані абонерозчинні речовини.

Якщо слабкі чи малорозчинні електроліти є і серед вихідних речовин, і серед продуктів, то обмінні реакції відбуваються оборотно, а рівновага зміщується в бік менш дисоційованих електролітів, наприклад:

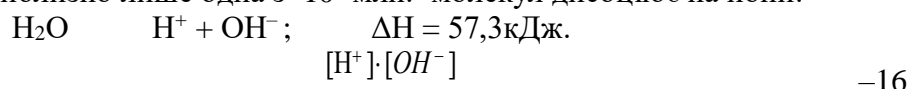


Тут H_2S і H_2O - слабкі електроліти, рівновага зміщена в бік більш слабого електроліту - води.

Аналогічно реакція $\text{FeS} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$ перебігає в бік утворення сульфідної кислоти, при дисоціації якої йонів утворюється менше, ніж у насиченому розчині малорозчинного сульфиду феруму (II): загальна константа дисоціації H_2S (10^{-21}) менша, ніж ДР FeS (10^{-19}).

Дисоціація води і водневий показник водних розчинів

Чиста вода за звичайних умов незначною мірою проводить електричний струм. Це пояснюється тим, що приблизно лише одна з 10 млн. молекул дисоціює на йони:



Константа дисоціації води [$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$] (298 К) дорівнює $1,8 \cdot 10^{-16}$. Цей процес є ендотермічним і зворотним до реакції нейтралізації сильної кислоти сильною основою. Внаслідок незначної дисоціації можна вважати, що концентрація недисоційованої частини (молекул H_2O) є сталою. Розрахуємо $[\text{H}_2\text{O}]$, прийнявши до уваги, що маса 1 л води за звичайних умов близька до 1000 г (точно 1000 г за 4°C):

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{V} = \frac{m}{M(\text{H}_2\text{O}) \cdot V} = \frac{1000}{18 \cdot 1} = 55,56 \text{ (моль / л)}$$

Перенесемо сталі члени у виразі константи дисоціації в ліву частину:

$$K_{\text{дис}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-].$$

Це означає, що за певної температури добуток $K_{\text{дис}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ є сталою величиною. За 298 К він дорівнює $1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}$ і називається **йонним добутком води $K_{\text{в}}$** :

$$K_{\text{в}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$K_{\text{в}}$ - є сталою величиною не тільки в чистій воді, а й у розбавлених водних розчинах кислот, основ і солей, коли концентрація розчиненої речовини істотно менша від концентрації води. Умовно межею розбавлених розчинів можна вважати такі, концентрація розчиненої речовини в яких не перевищує 1 моль/л, тобто не більше 2% молярної концентрації води.

Йонний добуток залежить від температури. За нагрівання, згідно з принципом Ле Шательє, посилюється процес, що йде з поглинанням теплоти, тобто процес утворення йонів. Тому йонний добуток води збільшується: при 0; 25 і 100°C його значення відповідно дорівнюють $0,13 \cdot 10^{-14}$, $1 \cdot 10^{-14}$ і $76 \cdot 10^{-14}$.

У чистій воді та нейтральних розчинах солей і неелектролітів виконується умова: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$. Оскільки добуток цих величин дорівнює $K_{\text{в}}$ то:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{в}}}$$

За температури 298 К, коли $K_{\text{в}} = 10^{-14}$, $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л.

У розчинах кислот $[H^+]$ збільшується. Рівновага процесу дисоціації води зсувається так, щоб послабити зростання концентрації цих йонів, тобто в бік недисоційованих молекул води. Тому концентрація йонів OH^- зменшується, а

йонний добуток K_w залишається сталим. У кислому середовищі $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л, а $[OH^-] < 10^{-7}$ моль/л.

У розчинах лугів $[OH^-] > 10^{-7}$ моль/л. Рівновага дисоціації води також зсувається в бік утворення молекул води і концентрація йонів H^+ зменшується. Отже, в лужних розчинах $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л, а добуток концентрацій йонів H^+ і OH^- (тобто K_w) також не змінюється.

Для характеристики кислотності середовища зручно користуватися **водневим показником рН**, який дорівнює від'ємному десятковому логарифму активності йонів гідрогену: $pH = -\lg a_{H^+}$.

Щодо розбавлених розчинів, можна вважати, що $a_{H^+} \approx [H^+]$, тому:

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

У чистій воді та в нейтральних середовищах, де $[H^+] = 10^{-7}$ моль/л, $pH = -\lg 10^{-7} = 7$. У кислих середовищах, де $[H^+] > 10^{-7}$, значення $pH < 7$ і в лужних середовищах, де $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л, значення $pH > 7$.

Наведемо приклади розрахунків значень рН в розчинах лугів та сильних кислот. Одержані значення рН є наближеними, оскільки в розрахунках знехтуємо різницею між активними та загальними концентраціями йонів. Так, у розчині сильної кислоти, наприклад хлоридної чи нітратної, концентрація якої складає 0,1 моль/л, $[H^+] = 10^{-1}$ моль/л, оскільки кислота дисоціює практично повністю і під час дисоціації однієї молекули кислоти утворюється один йон H^+ . Тоді дістанемо: $pH = -\lg[H^+] = -\lg 0,1 = 1$. Якщо концентрація цієї кислоти складає 1 моль/л (цю концентрацію можна умовно вважати межею розбавленого розчину), $pH = -\lg 1 = 0$.

У розчині гідроксиду калію за умови, що $C(KOH) = 0,01$ моль/л, $[OH^-]$ також дорівнює 0,01 моль/л, оскільки KOH дисоціює повністю. З виразу для йонного добутку води випливає: $[H^+] \cdot 0,01 = 10^{-14}$, звідки $[H^+] = 10^{-12}$ моль/л, а $pH = 12$. Якщо $C(KOH) = 1$ моль/л, $[OH^-] = 1$ моль/л. Тоді добуток $[H^+] \cdot 1 = 10^{-14}$, концентрація $H^+ = 10^{-14}$, звідки $pH = 14$.

Таким чином, у розбавлених водних розчинах, коли концентрація сильної кислоти або лугу не перевищує 1 моль-екв/л, за 298 К (25°C) можна прийняти, що у кислому середовищі значення рН змінюється в межах від 0 до 7, а в лужному - від 7 до 14, виключаючи саме значення 7 (нейтральне середовище). Наведені значення рН є дещо наближеними, оскільки в розрахунках нехтували різницею між активними та аналітичними концентраціями йонів.

На практиці для визначення рН середовища використовують індикатори та спеціальні вимірювальні прилади - йономіри (рН-метри).

Гідроліз солей

Середні солі внаслідок процесу дисоціації не утворюють йонів H^+ та OH^- , тому в їхніх розчинах, як і в чистій воді, повинна виконуватись умова: $[H^+] = [OH^-]$. Дійсно, відомо багато солей ($NaCl$, K_2SO_4 , $Ba(NO_3)_2$ та ін.), водні

розчини яких мають нейтральну реакцію. В той же час, водні розчини деяких солей (наприклад Na_2CO_3 , K_3PO_4 , Na_2S) мають лужну, інші (ZnSO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, AlCl_3) - кислу реакцію. Причиною цього є взаємодія солі з водою, або **реакція гідролізу**.

В основі всіх варіантів гідролізу лежать процеси часткового зв'язування йонів H^+ або OH^- з йонами розчиненої солі з утворенням слабких електролітів. В результаті рівновага $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H} + \text{OH}^-$ зсувається вправо, що приводить до збільшення концентрації вивільнених йонів H^+ або OH^- , які не зв'язуються з йонами солі.

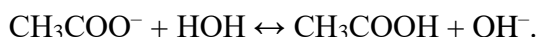
Розглянемо рівновагу в розчині **солі сильної основи і слабкої кислоти**, наприклад ацетату натрію. Розчиняючись у воді, ця сіль повністю дисоціює на йони:



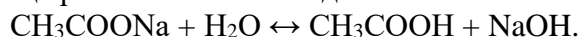
Ацетат-йон (кислотний залишок слабкої оцтової кислоти) оборотне зв'язує йон H^+ води, йони Na^+ з йонами OH^- води у розчині не зв'язуються, оскільки NaOH - сильна основа, яка в розчині повністю розпадається на йони:



Оскільки йони Na^+ не беруть участі в реакції, їх можна виключити з йонного рівняння гідролізу:

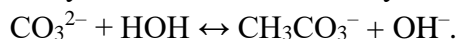


У молекулярній формі це рівняння має вигляд:

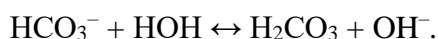


Йонне рівняння краще відображає суть і причину процесу гідролізу - часткового зв'язування залишку слабкої кислоти з йонами H^+ води і те, що розчин матиме **лужну** реакцію (зростання концентрації йонів OH^- , тобто $\text{pH} > 7$). **Реакція гідролізу оборотна**, оскільки слабкі електроліти H_2O і CH_3COOH знаходяться по різні боки від знака рівності і в розчині встановлюється динамічна рівновага.

Солі **багатоосновної** слабкої кислоти і сильної основи гідролізують **ступінчато**. Наприклад, в процесі гідролізу карбонату натрію кислотний залишок слабкої вугільної кислоти на першому ступені приєднує один йон H^+ з молекули води:



на другому - до йона HCO_3^- , що утворився в першій стадії, приєднується другий йон H^+ води:

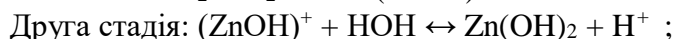
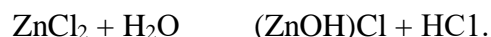


При цьому двозарядний йон CO_3^{2-} зв'язує йони H^+ води на першому ступені в набагато більшій мірі, ніж однозарядний HCO_3^- - на другому. Тому **перший ступінь гідролізу відбувається в значно більшій мірі**, ніж другий, і в багатьох випадках досить врахувати тільки цю першу стадію процесу.

Молекулярні рівняння гідролізу карбонату натрію мають вигляд: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaOH}$ (перший ступінь), $\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ (другий ступінь).

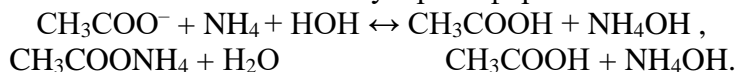
У розчині солі **слабкої основи і сильної кислоти** відбувається оборотне ступінчасте часткове зв'язування йонів OH^- води з катіоном, який утворює

слабку основу. Наприклад, стадії гідролізу солі $ZnCl_2$ можна виразити такими рівняннями:



Реакція розчину є **кислою** ($pH < 7$), оскільки утворюється надлишок іонів H^+ . Як і в попередньому прикладі, перший ступінь гідролізу відбувається інтенсивніше, ніж наступні.

У розчині **солі слабкої основи і слабкої кислоти** йон H^+ води зв'язується з залишком слабкої кислоти, а йон OH^- - із залишком слабкої основи. Як приклад, запишемо рівняння гідролізу солі CH_3COONH_4 в йонній і молекулярній формах:



Оцтова кислота CH_3COOH і основа NH_4OH - слабкі електроліти, константи дисоціації яких майже однакові. Тому їх залишки CH_3COO^- та NH_4^+ приблизно в однаковій мірі зв'язують йони H^+ та OH^- води і в розчині цієї солі значення pH практично дорівнює семи ($pH \approx 7$). Але гідроліз відбувається досить сильно, оскільки і аніон, і катіон солі беруть участь у процесі гідролізу.

Деякі солі слабкої кислоти і слабкої основи зазнають повного (необоротного і неступінчастого) гідролізу. Так, внаслідок гідролізу Al_2S_3 утворюється слабка нерозчинна основа $Al(OH)_3$ і слабка кислота H_2S , частина якої переходить в газову фазу:



Все це приводить до того, що рівновага цієї реакції практично повністю зміщується в бік продуктів гідролізу. Через гідроліз спроби добути подібні солі "мокрим способом" (у розчині) закінчуються утворенням продуктів гідролізу.

У розчині **солі сильної кислоти і сильної основи**, наприклад $NaCl$, ні катіон, ні аніон не зв'язуються з йонами H^+ і OH^- води. Отже, процес гідролізу не відбувається.

Стан рівноваги реакції гідролізу характеризується **ступенем гідролізу β** , що дорівнює відношенню концентрації тієї частини солі, яка вступила в реакцію гідролізу $C_{гидр}$, до загальної концентрації розчиненої солі (C):

$$\beta = \frac{C_{гидр}}{C}$$

Ступінь гідролізу залежить насамперед від природи розчиненої солі: **чим слабкіші кислота і основа, що утворили сіль**, тим сильніше відбувається зв'язування йонів H^+ і OH^- з відповідними йонами солі і **тим вищим (ступінь гідролізу β)**.

З підвищенням температури ендотермічний процес дисоціації води посилюється, рівновага зміщується в бік утворення йонів H^+ і OH^- . Збільшення концентрації йонів, що утворюються внаслідок дисоціації води, посилює процеси зв'язування їх з катіонами або аніонами солі, і **ступінь гідролізу β зростає**.

Якщо в розчині солі, що зазнала гідролізу, **підвищити концентрацію одного з продуктів реакції**, то рівновага гідролізу, за принципом Ле Шательє, зміститься в бік вихідної солі і ступінь гідролізу зменшиться. Наприклад, якщо до розчину ацетату натрію додати гідроксид натрію, концентрація йона OH^- збільшиться; рівновага гідролізу цієї солі (див. наведене вище рівняння гідролізу) зміститься таким чином, **Щоб послабити збільшення концентрації цих йонів, тобто в бік вихідних речовин, і ступінь гідролізу зменшиться.**

Від розбавлення водою кількість частинок розчиненої речовини в одиниці об'єму зменшується і рівновага гідролізу зміщується в такому напрямі, щоб послабити зменшення кількості частинок розчиненої речовини. Якщо під час гідролізу з одного йона розчиненої солі утворюються дві частинки розчиненої речовини (див. йонні рівняння гідролізу ацетату натрію, карбонату натрію, хлориду цинку), то рівновага таких реакцій зсувається в бік утворення продуктів (більшого числа частинок) і **ступінь гідролізу зростає**. При перебігу гідролізу солі слабкої основи і слабкої кислоти число частинок розчиненої речовини у розчині не змінюється (див. рівняння гідролізу ацетату амонію), тому рівновага гідролізу від розбавлення не зміщується.

Контрольні питання до теми 8.

1. Яка система називається дисперсною? Що таке дисперсна фаза, дисперсне середовище?
2. Засоби вираження концентрації розчинів.
3. Розчини електролітів і неелектролітів.
4. Ступінь електролітичної дисоціації. Електроліти слабкі і сильні.
5. Розчини слабких електролітів. Константа дисоціації.

Рекомендовані джерела

9. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М., 1998. – 640 с.
10. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М., 1991. – 400 с.
11. Василега М.Д. Окислювально – відновні реакції. К., 2000. – 152 с.
12. Глинка Н.Л. Общая химия. Л., 1998. – 702 с.
13. Голуб А.М. Загальна та неорганічна хімія: В 2 ч. К., 1968 – 1971.
14. Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии: В 2 т. М., 1982.
15. Зайцев О.С. Задачи и вопросы по химии. М., 1985. – 304 с.
16. Кемпбел Дж. Современная общая химия: В 3 т. М., 2000.

ТЕМА 9. ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ.

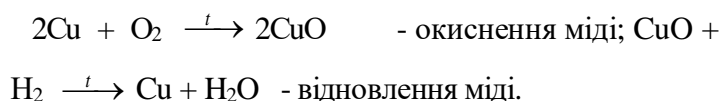
План

1. Поняття окисно-відновних реакцій
2. Найважливіші окисники та відновники
3. Складання рівнянь окисно-відновних реакцій.

Ключові слова: окисник, відновник, найважливіші окисники та відновники. Складання рівнянь окисно-відновних реакцій.

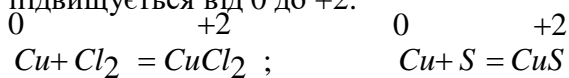
Окиснення і відновлення

Поняття "окиснення" і "відновлення" спочатку були прийняті в металургії. Окиснення пов'язувалося з реакціями перетворення металів в оксиди, а відновлення - з одержанням металів з оксидів. Наприклад,



Ця теорія, яка дістала назву "кисневої", не охоплювала реакцій, що відбуваються без участі кисню. На зміну "кисневій" теорії на початку ХХ століття прийшла більш загальна **електронна теорія** окиснення-відновлення.

Так, у реакціях з іншими неметалами, наприклад з хлором чи сіркою, так само як з киснем, ступінь окиснення купруму підвищується від 0 до +2:



тобто купрум віддає електрони. Процес віддавання елементом електронів було названо **окисненням**. У реакції відновлення воднем купрум приймає електрони і ступінь окиснення знижується від +2 до 0. Процес приєднання елементом електронів дістав назву **відновлення**.

Окиснення і відновлення нерозривно зв'язані між собою, оскільки в реакціях електрони переходять від одного атома до іншого. Якщо певний елемент відновлюється, він приймає електрони від іншого елемента, окиснюючи його, і по відношенню до нього є окисником. Отже, **окисником (або окислювачем) називається елемент, який під час реакції приймає електрони і відновлюється, а відновником - елемент, який внаслідок реакції віддає електрони і окиснюється**. Так, у реакції з киснем, хлором, сіркою мідь виступає в ролі відновника, а зазначені неметали - окисниками. У реакції оксиду купруму (II) з воднем купрум (II) є окисником, а водень - відновником. Після перебігу реакції, тобто в продуктах, окисник знаходиться у відновленій формі, а відновник - у окисненій формі. Наприклад, для реакції оксиду купруму

(II) з воднем металічна мідь - це відновлена форма окисника, а водень води - окиснена форма відновника.

Але не всякий окисно-відновний процес є самоспроможним. Мідь може відновити срібло, взаємодіючи з розчином нітрату аргентуму (I), але не є достатньо сильним відновником, щоб вступити в аналогічну реакцію, наприклад, з нітратом цинку. Напряму перебігу окисно-відновної реакції, як і інших реакцій, можна визначити, обчислюючи зміну вільної енергії Гіббса. Але для окисно-відновних реакцій, що відбуваються в розчинах, більш просто і зручно визначати їх напрям, оцінюючи "силу" окисників і відновників за величинами електродних потенціалів.

Рекомендації до складання рівнянь окисно-відновних реакцій

Визначення ступеня окиснення

В окисно-відновних реакціях валентні електрони переходять від одних атомів до інших, внаслідок чого змінюються ступені окиснення елементів. Атоми окисника приймають електрони, і ступінь окиснення їх зменшується, атоми відновника віддають електрони, і ступінь окиснення їх зростає. Зміна ступеня окиснення відповідає числу відданих або прийнятих електронів.

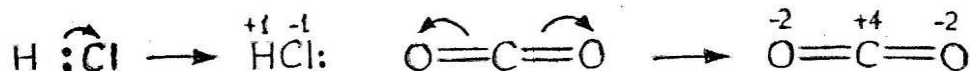
При визначенні ступеня окиснення слід дотримуватись певних правил:

а) ступінь окиснення атомів у простих речовинах (Fe, O₂, S₈) приймають рівним нулю;

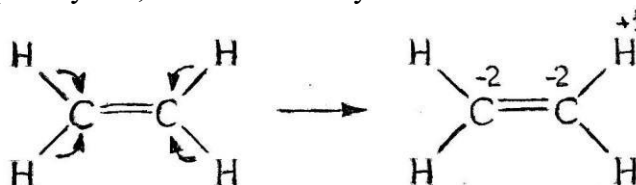
б) ступінь окиснення одноатомного йона дорівнює його електричному заряду. Так, ступінь окиснення атомів металу в сполуках NaCl і K₂S дорівнює +1, а хлору і сульфуру відповідно -1 і -2. Ступінь окиснення вказують над символом елемента, знак ("+" або "-") розміщують перед його чисельним значенням. На відміну від цього, заряд йона вказують зверху й праворуч від символу елемента, знак заряду йона - після його чисельного значення.

Наприклад, для сульфїду калію позначення ступенів окиснення елементів зарядів $\overset{+1}{K} \overset{-2}{S}$, а йонів $2K^+$ і S^{2-} ;

в) у сполуках з ковалентним характером зв'язку ступінь окиснення залежить від напрямку зміщення та кількості спільних електронних пар. При зміщенні однієї електронної пари на відповідних атомах виникають ступені окиснення +1 і -1, двох електронних пар +2 і -2 і т.д. Наприклад:



Якщо ж електронна пара зв'язує атоми одного й того самого елемента, зв'язок - неполярний і його не враховують, визначаючи ступінь окиснення:



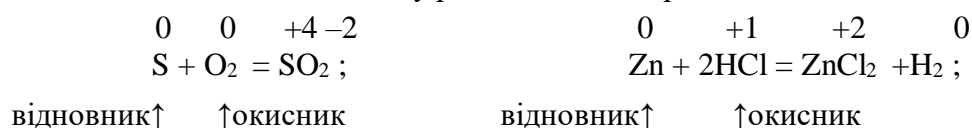
г) ступінь окиснення одного з елементів можна визначити за ступенем окиснення інших елементів, виходячи з того, що молекула в цілому є електронейтральною, наприклад:

+1 x -2	+1 x -2	+1 x -2	+1 x -2
H ₂ SeO ₄	KMnO ₄	K ₂ Cr ₂ O ₇	Na ₂ B ₄ O ₇
+1·2 + x·2 - 2·4 = 0	+1 + x - 2·4 = 0	+1·2 + x·2 - 2·7 = 0	+1·2 + x·4 - 2·7 = 0
x = +6	x = +7	x = +6	x = +3

Типи окисно-відновних реакцій

Залежно від того, до складу яких вихідних речовин входять окисник і відновник, окисно-відновні реакції можна поділити на три основних типи:

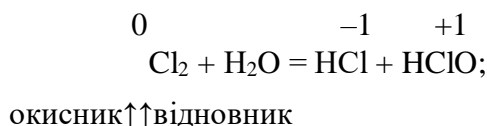
а) реакції **міжмолекулярного окиснення-відновлення (ММОВ)**, коли окисник і відновник входять до складу різних вихідних речовин:



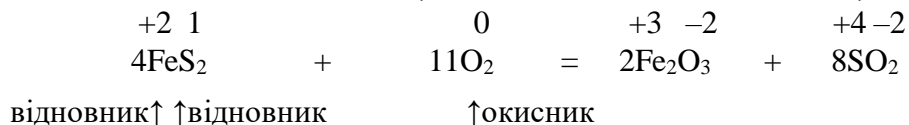
б) реакції **внутрішньо молекулярного окиснення-відновлення (ВМОВ)**, коли окисник і відновник мають різні ступені окиснення, але входять до однієї тієї ж молекули складної вихідної речовини:



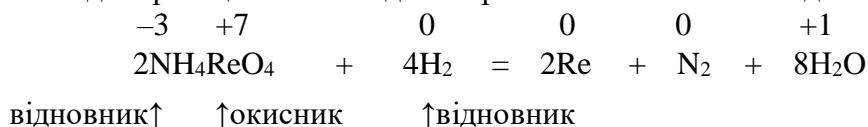
в) реакція **самоокиснення-самовідновлення (СС)**, коли окисник і відновник - атоми одного і того ж хімічного елемента входять до складу однієї і тієї ж вихідної речовини з однаковим ступенем окиснення:



Але бувають і складніші випадки окиснення-відновлення, наприклад, коли в реакції беруть участь два окисники і один відновник, два відновники і один окисник, наприклад:



або коли в одній реакції можна виділити різні типи окиснення-відновлення:



Остання реакція одночасно є і внутрішньомолекулярним і міжмолекулярним окисненням-відновленням.

Складання рівнянь окисно-відновних реакцій

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

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

б) скласти електронний баланс, для чого визначити число електронів, що віддає відновник (ставиться як коефіцієнт перед окисником), і число електронів, яке приймає окисник (ставиться як коефіцієнт перед відновником). **Ці коефіцієнти називають головними і, якщо можна, їх скорочують.**

Головні коефіцієнти розставляють, як правило, у правій частині рівняння. Якщо окисник або відновник є багатоатомними молекулами простих речовин (H_2 , Cl_2 , O_2 , O_3 та ін.). а також якщо окисник і відновник входять до складу однієї і тієї самої молекули кінцевого продукту або один з них утворює кілька кінцевих продуктів, коефіцієнти треба починати розставляти в лівій частині рівняння.

Число електронів, які віддає відновник, і число електронів, які приймає окисник, розраховують не на атоми, а на молекули, що знаходяться у тій частині рівняння, яку вибрали для складання електронного балансу (для йонних рівнянь реакцій - на йони у вибраній частині рівняння);

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

Контрольні питання до теми 9.

1. Що враховують при визначенні ступеню окислення?
2. Які реакції відносяться до окисно-відновних?
3. Який процес зветься окисленням?
4. Як класифікуються реакції окислення-відновлення?
5. Яка послідовність складання окисно-відновної реакції?
6. Які хімічні процеси відбуваються, якщо помістити метал у розчин своєї солі?
7. Що таке стандартний потенціал редокс пари $E^{0?}$
8. Від яких факторів залежить потенціал редокс пари?
9. Устрій стандартного водневого електроду?
10. Як визначити напрямок окисно-відновних реакцій?
11. Устрій елемента Данієля-Якобі.
12. Які реакції перебігають на електродах при роботі гальванічного елемента?
13. Як гальванічний елемент зображують схематично?

Рекомендована література

17. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М., 1998. – 640 с.
18. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М., 1991. – 400 с.
19. Васи́лега М.Д. Окислювально – відновні реакції. К., 2000. – 152 с.
20. Глинка Н.Л. Общая химия. Л., 1998. – 702 с.
21. Голуб А.М. Загальна та неорганічна хімія: В 2 ч. К., 1968 – 1971.
22. Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии: В 2 т. М., 1982.
23. Зайцев О.С. Задачи и вопросы по химии. М., 1985. – 304 с.
24. Кемпбел Дж. Современная общая химия: В 3 т. М., 2000.

ЛІТЕРАТУРА

25. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М., 1998. – 640 с.
26. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М., 1991. – 400 с.
27. Василега М.Д. Окислювальні – відновні реакції. К., 2000. – 152 с.
28. Глинка Н.Л. Общая химия. Л., 1998. – 702 с.
29. Голуб А.М. Загальна та неорганічна хімія: В 2 ч. К., 1968 – 1971.
30. Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии: В 2 т. М., 1982.
31. Зайцев О.С. Задачи и вопросы по химии. М., 1985. – 304 с.
- 392 с. 32. Кемпбел Дж. Современная общая химия: В 3 т. М., 2000.
33. Сайто К., Хаякова С., Такей Ф., Ямадера Х. Химия и периодическая таблица. М., 1992. – 320 с.
34. Угай Я.А., Общая химия. М., 2007. – 440 с.
35. Скопенко В.В., Григорьева В.В. Важнейшие классы неорганических соединений. К., 1993. – 150 с.

Навчально-методичне видання

Хімія
Конспект лекцій

з дисципліни «Хімія»

Частина 2

для здобувачів вищої освіти
першого (бакалаврського) рівня
спеціальностей

131 «Прикладна механіка»;
133 "Галузеве машинобудування"

Видруковано у редакційно-видавничому центрі МДУ
89600, м. Мукачево, вул. Ужгородська, 26
Тел. 2-11-09

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до
Державного реєстру видавців, виготовлювачів і розповсюджувачів видавничої продукції Серії ДК
№ 6984 від 20.11.2019 р.



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/>