

В. Ф. Шевченко, С. І. Шепеліна

2020

ОКРЕМІ РОЗДІЛИ ЗАГАЛЬНОЇ ХІМІЇ

Навчальний посібник

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

В. Ф. Шевченко, С. І. Шепеліна

ОКРЕМІ РОЗДІЛИ ЗАГАЛЬНОЇ ХІМІЇ

Н а в ч а л ь н и й п о с і б н и к

Затверджено Вченою радою Одеського державного екологічного університету Міністерства освіти і науки України як навчальний посібник для здобувачів вищої освіти за спеціальностями «Науки про Землю», «Екологія», «Технології захисту навколишнього середовища», «Водні біоресурси та аквакультура» протокол № 6 від 04.07.2019 р.



Видавничий дім
«Гельветика»
2020

УДК 54
Ш37

Рецензенти:

Менчук В.В., к. хім. н., доцент, декан факультета хімії та фармацевції
ОНУ ім. І. І. Мечнікова.

Гриб О.М., к. геогр. н., доцент кафедри гідроекології та водних
досліджень ОДЕКУ.

*Друкується за рішенням Вченої ради Одеського державного
екологічного університету протокол № 9 від 31.10.2019 р.*

Шевченко В. Ф., Шепеліна С. І.

Ш37 Окремі розділи загальної хімії: Навчальний посібник. /
В. Ф. Шевченко, С. І. Шепеліна; Одеський державний екологічний
університет. Одеса: Видавничий дім «Гельветика», 2020. – 150 с.
ISBN 978-966-992-198-7

У навчальному посібнику «Окремі розділи загальної хімії» викладено загальні теоретичні положення сучасної хімії як фундаментальної науки, використано сучасні українські терміни і поняття, що відповідають найновішим поглядам і вимогам в галузі хімічних знань. Добрано завдання для індивідуальної (аудиторної або самостійної) роботи студентів, приклади розв'язання найбільш типових завдань. Матеріал систематизовано за основними розділами хімії: основні поняття та закони хімії, хімічна будова речовини, хімічний зв'язок, періодичний закон Д. І. Менделєєва, закономірності перебігу хімічних реакцій, розчини електролітів та неелектролітів, окисно-відновні процеси, основи електрохімії та основи колоїдної хімії.

Навчальний посібник призначається для студентів всіх форм навчання за нехімічними напрямками (рівень вищої освіти – бакалавр) і спеціальностями закладів вищої освіти: 103 «Науки про Землю», 101 «Екологія», 183 «Технології захисту навколишнього середовища», 207 «Водні біоресурси та аквакультура».

ISBN 978-966-992-198-7

© Шевченко В. Ф., Шепеліна С. І., 2020

© Одеський державний екологічний
університет, 2020

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА.....	5
1 ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ І ЗАКОНИ ХІМІЇ.....	7
1.1 Атомно-молекулярна теорія.....	7
1.2 Основні закони хімії.....	9
1.3 Пояснення на прикладах.....	16
1.4 Запитання для самоперевірки.....	19
2 ХІМІЧНА БУДОВА РЕЧОВИНИ.....	20
2.1 Будова атома.....	20
2.2 Періодична зміна властивостей хімічних елементів відповідно до електронної будови атома.....	28
2.3 Пояснення на прикладах.....	31
2.4 Запитання для самоперевірки.....	33
3 ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК.....	34
3.1 Види хімічного зв'язку.....	34
3.2 Особливості ковалентного зв'язку.....	35
3.3 Сили міжмолекулярної взаємодії, агрегатний стан речовини.....	37
3.4 Пояснення на прикладах.....	40
3.5 Запитання для самоперевірки.....	44
4 ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕБІГУ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ.....	44
4.1 Закони термохімії.....	46
4.2 Пояснення на прикладах. Термодинамічні розрахунки.....	50
4.3 Запитання для самоперевірки.....	51
4.4 Основні фактори, що впливають на швидкість хімічних реакцій.....	51
4.5 Пояснення на прикладах.....	60
4.6 Запитання для самоперевірки.....	61
5 ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ.....	62
5.1 Властивості розчинів електролітів.....	62
5.2 Рівновага в розчинах електролітів.....	64
5.3 Пояснення на прикладах.....	66
5.4 Дисоціація води. Йонний добуток води. Водневий показник.....	68
5.5 Гідроліз солей.....	69
5.6 Пояснення на прикладах.....	72
5.7 Запитання для самоперевірки.....	74
6 ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ.....	75
6.1 Теоретичні основи окисно-відновних реакцій.....	75
6.2 Складання окисно-відновних реакцій (ОВР).....	76
6.3 Типи окисно-відновних реакцій.....	76
6.4 Пояснення на прикладах.....	80
6.5 Запитання для самоперевірки.....	86

7	ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ.....	87
7.1	Основні поняття електрохімії.....	87
7.2	Електродні потенціали.....	90
7.3	Хімічні джерела електричного струму.....	93
7.3.1	<i>Гальванічний елемент</i>	94
7.3.2	<i>Електроліз</i>	97
7.3.4	<i>Закони електролізу</i>	100
7.4	Корозія металів.....	101
7.4.1	<i>Типи корозії</i>	103
7.4.2	<i>Методи захисту від корозії</i>	105
7.5	Пояснення на прикладах.....	108
7.6	Завдання для самоперевірки.....	112
8	ОСНОВИ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ.....	113
8.1	Колоїдні системи.....	113
8.1.1	<i>Гетерогенні дисперсні системи, їх особливості</i>	113
8.1.2	<i>Класифікація за ступенем дисперсності</i>	114
8.1.3	<i>Класифікація дисперсних систем за агрегатним станом</i>	114
8.2	Поверхневі явища.....	115
8.2.1	<i>Поверхнева енергія і поверхневий натяг</i>	115
8.3	Адсорбція, основні поняття і визначення.....	120
8.4	Будова колоїдних частинок, властивості, коагуляція.....	125
8.4.1	<i>Ультрамикрогетерогенна дисперсна система</i>	125
8.4.2	<i>Будова колоїдних частинок</i>	126
8.4.3	<i>Коагуляція колоїдних систем</i>	128
8.5	Пояснення на прикладах.....	131
8.6	Завдання для самоперевірки.....	137
	ІМЕННИЙ ПОКАЖЧИК.....	139
	ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА.....	143
	ДОДАТКИ.....	144

ПЕРЕДМОВА

Навчальний посібник «Окремі розділи загальної хімії» призначено для поліпшення засвоєння дисципліни «Загальна хімія», він сприяє набуттю теоретичних, практичних знань та навичок.

Хімія – фундаментальна наука, що вивчає матеріальний світ, закони його розвитку. В процесі вивчення хімії формується діалектичне мислення, розширюється світогляд, правильне розуміння явищ навколишнього світу, виховується екологічна культура та ерудиція.

Найважливіші завдання хімії – створення речовин з наперед заданими властивостями, інтенсифікація економіки і технологічного оновлення, використання енергії хімічних перетворень, отримання висококалорійного палива, антикорозійних засобів; виготовлення для сільського господарства мінеральних добрив, стимуляторів росту рослин, гербіцидів для знищення бур'янів, інсектицидів для знищення шкідників.

Пріоритетним напрямком хімії є охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів, визначення джерел, складу і напрямку дії забруднювачів біосфери. Сучасна промисловість і транспорт викидають у водний та повітряний басейни мільйони тонн шкідливих речовин, які згубно впливають на навколишнє середовище. Поява нових речовин, їх неконтрольний викид у повітря, води, ґрунти впливають на рівновагу у природі і стан озонового шару. Це ставить багато важливих завдань перед гідрометеорологами, гідрохіміками та екологами.

Як показують сучасні екологічні дослідження лише хімія може успішно вирішувати питання охорони довкілля, екологічного моделювання природних процесів, міграції хімічних елементів, їх ізотопів, сполук, дати класифікацію хімічних джерел забруднення усіх видів походження. Глибоке знання хімії, хімічних основ екології потрібні фахівцям усіх галузей народного господарства для збереження навколишнього середовища.

Підвищення якості підготовки спеціалістів потребує застосування форм навчання, які розвивають у студентів здатність творчо підходити до пізнавального процесу. При вивченні таких фундаментальних дисциплін як хімія засвоєння навчального матеріалу потребує самостійної (позааудиторної) та індивідуальної (аудиторної) роботи під наглядом викладача. В цьому посібнику разом з теоретичними положеннями містяться питання та індивідуальні завдання для практичного засвоєння виучуваного матеріалу з хімії.

Автори прагнули викласти загальну хімію не як набір хімічних формул і рівнянь, а як логічну науку, знання якої потребує не стільки пам'яті, скільки розмірковувань.

З метою наближення теорії до повсякденного життя в навчальному посібнику наведено приклади, які можуть викликати інтерес студента. Особливістю посібника є поєднання фундаментальності і профілізації, що проявилось у виборі пріоритетів і в прикладах застосування хімії в гідрології, метеорології, ґрунтознавстві, біології, екології тощо.

Саме це дозволяє рекомендувати посібник найширшій аудиторії. Видання може використовуватись студентами вузів і технікумів, учнями ліцеїв і

коледжів, а також абітурієнтами, які готуються вступати до закладів вищої освіти. Самостійне написання рівнянь реакцій, розв'язання задач і виконання вправ з основних тем курсу загальної хімії дозволяють студентам глибше зрозуміти і закріпити теоретичний матеріал курсу. Оскільки виконання практичних завдань припадає в основному на позааудиторні заняття, кожна окрема тема посібника містить короткий виклад основних теоретичних положень, а також приклади виконання типових завдань.

Наводяться завдання для самоконтролю – самостійної роботи студента (СРС).

Цей навчальний посібник відповідає навчальній Програмі з дисципліни «Загальна хімія» для природничо-наукових напрямків бакалаврата.

Розподіл матеріалу за темами обрано з урахуванням досвіду викладання курсу загальної хімії.

В цьому виданні максимально можливо враховані рекомендації Міжнародного союзу теоретичної і прикладної хімії, Міжнародної комісії по висвітленню та XI Генеральної конференції з мір та ваг з питань термінології, системи одиниць і позначень. Разом з тим в окремих випадках наводяться і застарілі, але все ще широко використовувані в прикладній хімії одиниці, терміни і позначення.

1 ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ І ЗАКОНИ ХІМІЇ

1.1 Атомно-молекулярна теорія

Основу хімії становить атомно-молекулярне вчення. Його головні положення в 1741 р. сформулював великий російський вчений М. В. Ломоносов у роботі «Основы математической химии».

Згідно з атомно-молекулярною теорією, всі речовини складаються з найдрібніших неподільних частинок, які здатні взаємно притягуватися. Властивості речовин зумовлені властивостями цих частинок – *корпускул*. Так М. В. Ломоносов називав молекули. Різні речовини відрізняються складом корпускул. Частинки безперервно рухаються, що зумовлює всі перетворення речовин.

Подальшим розвитком вчення М. В. Ломоносова є атомно-молекулярна теорія Дж. Дальтона (1808 р.). Згідно з цією теорією, атоми є найдрібнішими частинками простої речовини, їх неможливо розділити або перетворити на інші атоми. Атоми не виникають і не зникають при хімічних реакціях. Атоми одного елемента однакові та мають однакову масу, а атоми різних елементів мають різну масу.

Основні поняття хімії

Головною характеристикою атома є позитивний заряд його ядра. На основі цієї характеристики атома дають визначення елемента:

Хімічний елемент – вид атомів з однаковою позитивним зарядом ядра. Хімічний елемент характеризують символом, атомним номером, атомною масою, ступенем окиснення.

У наш час відомо 110 хімічних елементів, у літературі наведено відомості про одержання ще трьох нових елементів.

Атом – найменша частинка елемента, яка зберігає його хімічні властивості. Властивості атома визначаються його електронною будовою і, насамперед, електронною конфігурацією зовнішнього шару.

Атом – електронейтральна, хімічно неподільна частинка речовини, що складається із позитивно зарядженого ядра та негативно заряджених електронів, які рухаються навколо нього.

Молекула – це найменша частинка даної речовини, яка володіє її хімічними властивостями. Хімічні властивості молекули визначаються її складом і хімічною будовою. Це реально існуючі частинки, що характеризуються розмірами, масою, якісним (атомним) та кількісним складом (який описується за допомогою хімічних формул).

Як і молекули, атоми – реально існуючі частинки, які характеризуються своїми масами, розмірами, зарядом ядра та будовою електронних оболонок. Тобто, *атом* – це найменша частинка хімічного елемента, яка входить до складу молекул простих і складних речовин. Хімічні властивості елемента визначаються будовою його атома.

Молекула – найдрібніша частинка речовини, яка проявляє її хімічні властивості. Молекули складаються з однакових або різних атомів. Гомоядерні та деякі гетероядерні молекули газоподібних речовин – двоатомні. Молекули благородних газів – одноатомні.

Проста речовина – форма існування елемента у вільному стані. Вона складається із атомів одного елемента. Елемент може існувати у вигляді декількох простих речовин. Так, алмаз, графіт і карбін – прості речовини елемента Карбона. Вони відрізняються хімічними та фізичними властивостями.

Здатність хімічного елемента існувати у вигляді декількох простих речовин називають алотропією, а окремі форми простих речовин – *алотропічними видозмінами*. Вони відрізняються числом атомів в молекулі, як молекулярний кисень O_2 та озон O_3 , або будовою кристалічних ґраток, взаємним розміщенням атомів, як алмаз і графіт.

Складні речовини складаються з атомів різних елементів. Їх властивості відрізняються від властивостей атомів, які входять до їх складу.

Атоми і молекули – частинки дуже малих розмірів. Так маса атома Оксигену дорівнює $2,667 \cdot 10^{-26}$ кг, Карбону – $1,993 \cdot 10^{-26}$ кг, такими величинами незручно користуватися. Це не дає змоги (ускладнює) використовувати абсолютні значення їхньої маси. Тому в хімії використовують не абсолютні, а відносні значення мас атомів та молекул.

За одиницю вимірювання атомних мас з 1961 р. заведено застосовувати карбонову (вуглецеву) одиницю, яку тепер називають атомною одиницею маси (а.о.м.).

Атомна одиниця маси відповідає $1/12$ маси ізотопу Карбону ^{12}C . Абсолютна маса атома цього ізотопу (^{12}C), що дорівнює $1,993 \cdot 10^{-26}$ кг, прийнята за 12 а.о.м. Із цього випливає, що абсолютне значення а.о.м. дорівнює $1,66 \cdot 10^{-27}$ кг.

Відносною атомною масою елемента називають величину, яка дорівнює відношенню середньої маси атома природного ізотонічного складу елемента до $1/12$ маси атома Карбону ^{12}C . Позначають її ***Ar*** (*relative* – відносний) та вимірюють у атомних одиницях маси, скорочено а.о.м. Відносну атомну масу елемента обчислюють як відношення його абсолютної маси до $1/12$ абсолютної атомної маси ізотопу Карбону ^{12}C :

$$Ar_n = \frac{1,674 \cdot 10^{-27}}{\frac{1}{12} \cdot 1,993 \cdot 10^{-26}} = 1,0079.$$

Відносні атомні маси елементів наведені у періодичній системі елементів атомних мас усіх ізотопів елемента, взятих у відсотковому відношенні, які відповідають вмісту ізотопів у природі.

Відносною молекулярною масою речовини *Mr* називають величину, яка дорівнює відношенню середньої маси молекули ізотонічного складу речовини до $1/12$ маси атома Карбону ^{12}C . Відносну молекулярну масу речовини вимірюють в атомних одиницях маси (а.о.м.). Вона чисельно дорівнює сумі відносних атомних мас усіх атомів, що входять до її складу.

Для поділу мікро- та макропорцій хімічних сполук у хімії було введено поняття про **кількість речовини** – фізико-хімічної величини, яка характеризує макропорцію цієї речовини, подібно до того як число частинок характеризує мікропорцію речовини (наприклад, два атоми Оксигену, сім молекул амоніаку). Одиницею кількості речовини в системі СІ є «моль».

Моль – кількість речовини, яка містить стільки структурних одиниць (атомів, молекул, електронів тощо), скільки атомів містить $0,012$ кг ізотопу Карбону ^{12}C .

Масу одного моль речовини називають його *молярною масою*. У системі СІ молярну масу вимірюють в кг/моль, але найчастіше використовують одиницю виміру г/моль. Молярна маса дорівнює відношенню маси речовини m до її кількості ν (ню):

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

Число частинок – атомів, молекул у молі будь-якої речовини – величина стала, вона дорівнює $6,02 \cdot 10^{23}$, її називають *сталю Авогадро* та позначають N_A і вимірюють в 1/моль (моль⁻¹) [2, 3].

1.2 Основні закони хімії

Закон збереження маси речовини. Закон збереження маси речовини великий російський вчений М. В. Ломоносов в 1748 р. сформулював спочатку теоретично, а потім у 1756 р. довів експериментально. Однак відкриття М. В. Ломоносовим цього закону довгий час залишалося невідомим. Тому він повторно був сформульований у 1789 р. французьким хіміком Лавуазьє. У наш час цей закон формулюють так: *маса речовин, які вступають у хімічну реакцію, дорівнює масі речовин, які утворюються внаслідок реакції*. Однак практично всі хімічні реакції супроводжуються тепловим ефектом – внаслідок реакції теплота (енергія) поглинається або виділяється. Між масою речовини та її енергією існує взаємозв'язок, який виражається рівнянням Ейнштейна:

$$E = mc^2.$$

де E – енергія, m – маса, c – швидкість світла у вакуумі, яка чисельно дорівнює $2,997925 \cdot 10^8$ м/с. Якщо внаслідок реакції виділяється енергія, то маса продуктів реакції повинна стати меншою, ніж маса початкових речовин, на величину, еквівалентну енергії, яка виділяється. За значенням теплового ефекту хімічної реакції обчислюють зменшення чи збільшення маси продуктів будь-якої реакції. Розрахунки показали, що внаслідок хімічної реакції маса речовин змінюється на досить малу величину – близько 10^{-11} - 10^{-12} кг. У наш час навіть найдосконаліші терези не дають можливості виміряти таку зміну маси речовини. Тому закон збереження речовин є загальним і практично справедливим, але теоретично не досить точним. Однак якщо говорити про закон М. В. Ломоносова як про закон збереження маси та енергії речовин, то він абсолютно точний.

Сам Ломоносов вважав, що закон збереження маси речовин є частиною більш загального закону природи і може поширюватись на інші форми руху матерії. Згідно з гіпотезою Ломоносова, зміни в природі відбуваються так, що коли до чогось дещо додалось, то це відніметься у чогось іншого. Ця гіпотеза була розвинена лише після відкриття другої частини універсального закону природи – *закону збереження енергії* (Майєр, 1842 р.):

Енергія не виникає і не зникає безслідно, а лише перетворюється з однієї форми на іншу в еквівалентних кількостях.

Закони збереження маси і енергії відображають *принцип незнищеності матерії* та руху, сутність якого у сучасному вигляді формулюється так:

В ізольованій системі сума мас і енергій є постійною, тобто сумарні маси і енергії речовин, які вступають в реакцію, дорівнюють сумарним масам і енергіям продуктів реакції.

Сучасне формулювання загального закону природи – закону збереження матерії і руху: **матерія вічна, вона не зникає і не виникає з нічого, а тільки переходить з однієї форми в іншу.**

Періодичний закон – фундаментальний закон природи, відкритий Д. І. Менделєєвим в 1869 році при зіставленні властивостей відомих в той час хімічних елементів і величин їх атомних мас. Він розмістив хімічні елементи в порядку зростання їхніх атомних мас і виявив періодичність повторення їхніх властивостей. На основі цього він сформулював закон періодичності: *«Властивості простих тіл, а також форми і властивості сполук елементів перебувають в періодичній залежності від величини атомних ваг елементів».*

В наш час Періодичний закон має таке формулювання:

«Властивості хімічних елементів, а також форми і властивості утворених ними простих речовин і сполук перебувають у періодичній залежності від величини зарядів ядер їх атомів».

Закон сталості складу. Закон сталості складу сформулював у 1808 р. французький учений Ж. Пруст: *будь-яка складна речовина, незалежно від способу її одержання, має постійний якісний та кількісний склад.* Таким чином, яким би способом не одержали воду: при взаємодії кисню та водню, в результаті реакції нейтралізації чи з кристалогідратів, її молекула завжди має постійний якісний і кількісний склад і записується формулою H_2O . Однак закон сталості складу є справедливим в основному для речовин, які знаходяться у газоподібному чи пароподібному стані, тобто для речовин молекулярної будови.

Розвиток хімії показав, що існують сполуки як постійного (*дальтоніди*), так і змінного (*бертоліди*) складу. Склад бертолідів залежно від способу їх одержання змінюється і виражається за допомогою нецілочисельних стехіометричних індексів. Так, склад оксиду титану (II) змінюється від $TiO_{0,7}$ до $TiO_{1,3}$. Бертолідами найчастіше є кристалічні неорганічні сполуки. Тому в наш час закон сталості складу речовини формулюють таким чином: якісний і кількісний склад сполуки, яка має молекулярну будову, не залежить від способу її одержання. Закон сталості складу не є загальним. Він справедливий лише для речовин, які мають **молекулярну будову.**

Закон кратних відношень. Закон кратних відношень, відкритий у 1803 р. Дальтоном, формулюють так: *якщо два елементи утворюють між собою декілька хімічних сполук, то маси одного елемента, які припадають на певну масу іншого елемента, відносяться між собою як невеликі цілі числа.* Наприклад, у молекулах Карбон(II) оксиду та Карбон(IV) оксиду, тобто у молекулах CO та CO_2 , на 12 г Карбону припадає відповідно 16 г і 32 г Оксигену, отже маси Оксигену в цих сполуках відносяться як 1:2. Аналогічно закону сталості складу, закон кратних відношень є справедливим лише для молекулярних сполук.

Закон еквівалентів. В 1792 р. І. Ріхтер сформулював закон еквівалентів: *речовини вступають в реакції і утворюються в результаті реакцій в еквівалентних кількостях.*

Хімічний еквівалент елемента – це така його кількість, яка з'єднується з одним молем атомів Гідрогену або заміщує таку ж кількість Гідрогену в сполуках.

Із закону сталості складу випливає, що речовини взаємодіють між собою і утворюють продукти у певних, чітко визначених (еквівалентних) кількостях.

Хімічним еквівалентом речовини називають умовну або реальну частинку цієї речовини, яка в даній кислотно-основній реакції рівноцінна йону – H^+ або в даній окисно-відновній реакції – одному електрону.

Наприклад, у реакції $2HNO_3 + Zn(OH)_2 = Zn(NO_3)_2 + 2H_2O$ два атоми Гідрогену в HNO_3 реагують з однією молекулою $Zn(OH)_2$. Тобто, з одним атомом Гідрогену реагує умовна частинка, яка рівна 1/2 молекули $Zn(OH)_2$. Цю частинку називають еквівалентом $Zn(OH)_2$. Число 1/2 називається **фактором еквівалентності** ($f_{екв}$).

Фактор еквівалентності обернено пропорційний еквівалентному числу $f_{екв} = 1/z$. Еквівалентне число елемента в сполуках дорівнює його валентності.

В обмінних реакціях з дорівнює сумарній кількості йонів, які обмінює з даною речовиною інший реагент, в окисно-відновних – кількості електронів, які приймає окисник або віддає відновник.

Як частинка еквівалент характеризується кількістю речовини $\nu_{екв}$ і молярною масою еквівалента $M_{екв}$.

Молярна маса еквівалента елемента – це маса одного моль еквівалентів, яка дорівнює відношенню молярної маси елемента до його валентності в сполуці (або добутку фактора еквівалентності на молярну масу елемента):

$$M_{екв} = f_{екв} \cdot M$$

Еквівалентом нітратної (азотної) кислоти є реальна частинка – молекула HNO_3 , що містить один йон H^+ ; еквівалентом ортофосфатної (фосфорної) кислоти – умовна частинка, що відповідає 1/3 молекулі H_3PO_4 , до складу якої входять три йони H^+ .

Але еквіваленти одного елемента можуть бути різними – залежно від валентності елемента. Так само складна сполука може мати різні еквіваленти, що зумовлюється характером її хімічної взаємодії.

Фактор еквівалентності простої речовини дорівнює оберненій величині добутку числа атомів, що складають формулу речовини, поділену на валентність хімічного елемента в цій сполуці. Наприклад,

$$f_{екв}(H_2) = \frac{1}{2 \cdot 1} = \frac{1}{2}; \quad f_{екв}(N_2) = \frac{1}{2 \cdot 3} = \frac{1}{6}; \quad f_{екв}(O_2) = \frac{1}{2 \cdot 2} = \frac{1}{4}.$$

Фактор еквівалентності кислоти дорівнює оберненій величині її основності (кількості йонів H^+ у молекулі кислоти, які заміщуються в реакції на метал):

$$f_{екв \text{ кислоти}} = \frac{1}{n(H^+)}$$

$$f_{екв}(HNO_3) = \frac{1}{1} = 1; \quad f_{екв}(H_2CrO_4) = \frac{1}{2} \quad f_{екв}(H_3AsO_4) = \frac{1}{3}.$$

Фактор еквівалентності основ дорівнює оберненій величині їхньої кислотності (кількості йонів OH^- у молекулі основи, які в реакціях заміщуються на кислотні залишки):

$$f_{екв \text{ основи}} = \frac{1}{n(OH^-)}$$

Наприклад: $f_{екв}(KOH) = \frac{1}{1} = 1$; $f_{екв}(Zn(OH)_2) = \frac{1}{2}$; $f_{екв}(Al(OH)_3) = \frac{1}{3}$.

Для оксидів: дорівнює оберненій величині добутку числа атомів Оксигену на валентність Оксигену:

$$f_{екв} \text{ оксиду} = \frac{1}{n(O) \cdot B(O)}$$

Наприклад: $f_{екв}(H_2O) = \frac{1}{1 \cdot 2} = \frac{1}{2}$; $f_{екв}(CaO) = \frac{1}{1 \cdot 2} = \frac{1}{2}$; $f_{екв}(Fe_2O_3) = \frac{1}{3 \cdot 2} = \frac{1}{6}$.

Фактор еквівалентності солі дорівнює оберненій величині добутку числа атомів металу на валентність металу:

$$f_{екв} \text{ солі} = \frac{1}{n(Me) \cdot B(Me)}$$

Тобто: $f_{екв}(K_3PO_4) = \frac{1}{3 \cdot 1} = \frac{1}{3}$; $f_{екв}(ZnSO_4) = \frac{1}{1 \cdot 2}$; $f_{екв}(Ca_3(PO_4)_2) = \frac{1}{3 \cdot 2} = \frac{1}{6}$

Фактор еквівалентності йонів дорівнює оберненій величині заряду йона за модулем, для йонів VO^{3+} і SO_4^{2-} $f_{екв}$ дорівнюють:

$$f_{екв}(VO^{3+}) = \frac{1}{|+3|} = \frac{1}{3}$$

(заряд йона за модулем, тому завжди позитивний).

$$f_{екв}(SO_4^{2-}) = \frac{1}{|-2|} = \frac{1}{2}$$

Якщо хоч одна речовина перебуває у газуватому стані, то зручніше використовувати поняття *молярний об'єм еквівалента* (чи просто – *еквівалентний об'єм*), який розраховують за формулою:

$$V_{екв.газу} = \frac{V_m}{\nu \cdot B}, \quad \text{або} \quad V_{екв.газу} = f_{екв} V_m,$$

де V_m – молярний об'єм газу ($V_m = 22,4$ дм³/моль (н.у.),

ν – кількість атомів елемента,

B – валентність,

$f_{екв}$ – фактор еквівалентності цього газу.

Наприклад:

$$V_{екв}(H_2) = \frac{22,4}{2 \cdot 1} = 11,2 \text{ дм}^3/\text{моль}, \quad V_{екв}(H_2) = \frac{1}{2} \cdot 22,4 = 11,2 \text{ дм}^3/\text{моль},$$

$$V_{екв}(O_2) = \frac{22,4}{2 \cdot 2} = 5,6 \text{ дм}^3/\text{моль}, \quad V_{екв}(O_2) = \frac{1}{4} \cdot 22,4 = 5,6 \text{ дм}^3/\text{моль},$$

$$V_{екв}(NH_3) = \frac{22,4}{1 \cdot 3} = 7,5 \text{ дм}^3/\text{моль}, \quad V_{екв}(NH_3) = \frac{1}{3} \cdot 22,4 = 7,5 \text{ дм}^3/\text{моль},$$

$$V_{екв}(CO_2) = \frac{22,4}{1 \cdot 4} = 5,6 \text{ дм}^3/\text{моль}; \quad V_{екв}(CO_2) = \frac{1}{4} \cdot 22,4 = 5,6 \text{ дм}^3/\text{моль}.$$

Кількість речовини еквівалентів ($\nu_{екв}$) – це число еквівалентів, що визначається відношенням маси речовини до молярної маси еквівалента або відношенням об'єму газу до його еквівалентного об'єму:

$$KPE (v_{екв}) = \frac{m}{M_{екв}} \quad \text{або} \quad KPE (v_{екв}) = \frac{V(A)}{V_{екв}(A)}.$$

Молярна маса еквівалента $M_{екв}$ має розмірність [г/моль], молярний об'єм еквівалента $V_{екв. газу}$ – [дм³/моль], [л/моль], а кількість еквівалентів – [моль], (інколи [моль-екв]).

Моль еквівалентів сполуки – це така її кількість, яка взаємодіє без залишку з 1 моль еквівалентів атомів Гідрогену або в загальному випадку – з 1 моль еквівалентів будь якої речовини.

Поняття кількості еквівалентів і еквівалентних мас поширюється і на складні речовини. Для визначення еквівалентної маси складної сполуки використовуються найпростіші правила.

Молярна маса еквівалента оксиду дорівнює відношенню його молярної маси M до добутку валентності елемента B на число атомів елемента $n(O)$:

$$M_{екв.} = \frac{M}{B \cdot n(O)} \quad \text{або} \quad M_{екв.} = f_{екв}(O) \cdot M(O) \cdot n(O)$$

Молярна маса еквівалента кислоти дорівнює відношенню її молярної маси M до основності – кількості атомів H , здатних заміщуватися атомами металу:

$$M_{екв.} = \frac{M}{n(H)} \quad \text{або} \quad M_{екв.} = f_{екв}(кисл.) \cdot M(кисл.)$$

Молярна маса еквівалента основи дорівнює відношенню її молярної маси M до кислотності – кількості гідроксильних груп OH , що заміщуються на кислотний залишок:

$$M_{екв.} = \frac{M}{n(OH^-)} \quad \text{або} \quad M_{екв.} = f_{екв}(осн.) \cdot M(осн.)$$

Молярна маса еквівалента солі дорівнює відношенню її молярної маси M до добутку валентності B металу на кількість його атомів $n(Me)$:

$$M_{екв.} = \frac{M}{B \cdot n(Me)} \quad \text{або} \quad M_{екв.} = f_{екв}(солі.) \cdot M(солі.)$$

Молярна маса еквівалента йона дорівнює відношенню його молярної маси M до абсолютної (за модулем) величини заряду z :

$$M_{екв.} = \frac{M}{z} \quad \text{або} \quad M_{екв.} = f_{екв}(йона) \cdot M(йона)$$

Молярна маса еквівалента бінарної сполуки будь-якого елемента з Гідрогеном дорівнює відношенню молярної маси цієї сполуки до валентності елемента.

Молярна маса еквівалента складної речовини дорівнює сумі молярних мас еквівалентів її складових частин.

Наприклад, молярні маси еквівалентів представників різних класів неорганічних сполук:

$$M_{екв. оксиду} = M_{екв. елемента} + M_{екв. Оксигену}$$

$$M_{екв}(Na_2O) = M_{екв}(Na) + M_{екв}(O) = 23 + \frac{16}{2} = 31 \text{ г/моль.}$$

$$M_{екв. основи} = M_{екв}(Me) + M_{екв}(OH),$$

$$M_{\text{екв}}(\text{Ba}(\text{OH})_2) = M_{\text{екв}}(\text{Ba}^{2+}) + M_{\text{екв}}(\text{OH}^-) = \frac{137}{2} + 17 = 85,5 \text{ г/моль.}$$

$$M_{\text{екв. кислоти}} = M_{\text{екв}}(\text{H}^+) + M_{\text{екв. кислотного залишку}}$$

$$M_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = M_{\text{екв}}(\text{H}^+) + M_{\text{екв}}(\text{SO}_4^{2-}) = 1 + \frac{96}{2} = 49 \text{ г/моль.}$$

$$M_{\text{екв. солі}} = M_{\text{екв}}(\text{Me}) + M_{\text{екв. кислотного залишку}}$$

$$M_{\text{екв}}(\text{K}_2\text{CO}_3) = M_{\text{екв}}(\text{K}^+) + M_{\text{екв}}(\text{CO}_3^{2-}) = 39 + \frac{60}{2} = 69 \text{ г/моль.}$$

Закон еквівалентів був експериментально встановлений Ріхтером (1797 р.) і остаточно сформульований Дальтоном (1803 р.):

Хімічні сполуки реагують між собою в еквівалентних співвідношеннях.

З цього випливає, що для двох будь-яких речовин однієї хімічної реакції (початкових реагентів чи продуктів реакції) закон еквівалентів можна виразити так (якщо речовина *A* реагує з речовиною *B*):

$$v_{\text{екв}}(A) = v_{\text{екв}}(B),$$

ще один математичний вираз закону еквівалентів:

$$\frac{m(A)}{m(B)} = \frac{M_{\text{екв}}(A)}{M_{\text{екв}}(B)} \quad \text{і для газів} \quad \frac{V(A)}{V(B)} = \frac{V_{\text{екв}}(A)}{V_{\text{екв}}(B)}.$$

Однак при практичних розрахунках зручніше користуватися таким формулюванням **закону еквівалентів**:

маси речовин (об'єми газів), що взаємодіють між собою, пропорційні їх еквівалентним масам (об'ємам газів):

$$\frac{m(A)}{M_{\text{екв}}(A)} = \frac{m(B)}{M_{\text{екв}}(B)} \quad \text{або} \quad \frac{V(A)}{V_{\text{екв}}(A)} = \frac{V(B)}{V_{\text{екв}}(B)},$$

де $m(A)$, $m(B)$, $V(A)$, $V(B)$ – маси (об'єми) реагуючих речовин,

$M_{\text{екв}}(A)$, $M_{\text{екв}}(B)$, $V_{\text{екв}}(A)$, $V_{\text{екв}}(B)$ – їхні молярні маси (об'єми) еквівалентів.

Молярна маса еквівалента є важливою фізико-хімічною характеристикою. Концентрацію розчинів виражають числом еквівалентів речовини, розчиненої в 1 дм³ розчину, та називають еквівалентною концентрацією ($C_{\text{екв}}$) або нормальною (C_n).

Для розчинів, концентрація яких визначається:

$$C_{\text{екв}}(C_n) = \frac{V_{\text{екв}}}{V} \quad \text{або} \quad C_{\text{екв}} = \frac{m}{M_{\text{екв}} \cdot V}$$

можна записати $C_{n1}V_1 = \frac{m_1}{M_{\text{екв}1}}; \quad C_{n2}V_2 = \frac{m_2}{M_{\text{екв}2}},$

або $C_{n1}V_1 = C_{n2}V_2$

Останній вираз є законом еквівалентів для розчинів: *добуток еквівалентної (нормальної) концентрації на об'єм розчину однієї сполуки дорівнює такому ж добутку другої сполуки.*

Закон об'ємних відношень. Закон об'ємних відношень відкритий у 1805-1808 рр. французьким хіміком Гей-Люссаком для реакцій, які перебігають

у газовій фазі. Закон формулюють так: *при незмінному тиску і температурі об'єми реагуючих газів відносяться між собою та до об'ємів одержаних газоподібних продуктів реакції як невеликі цілі числа.*

Наприклад, у реакції $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ один об'єм водню та один об'єм хлору внаслідок взаємодії утворюють два об'єми хлороводню. Знаходять відношення об'ємів реагуючих газів:

$$V(H_2) : V(Cl_2) : V(HCl) = 1 : 1 : 2.$$

Закон Авогадро та його наслідки. Закон об'ємних відношень неможливо пояснити, користуючись атомно-молекулярним вченням Дальтона, згідно з яким молекули газоподібних речовин одноатомні. За Дальтоном при взаємодії однакових об'ємів хлору і водню повинен утворитись один об'єм хлороводню. Для пояснення експериментальних даних італійський вчений Амадео Авогадро передбачив, що молекули простих газоподібних речовин – двохатомні. Він сформулював гіпотезу, яка підтвердила експериментальні дані. З часом цю гіпотезу стали називати законом Авогадро: *у рівних об'ємах різних газів за однакових умов (температурі і тиску) міститься однакове число молекул.*

Перший наслідок із закону Авогадро формулюють так: *моль будь-якого газу за однакових умов займає однаковий об'єм.* Для обчислення об'єму, який займає моль газоподібної речовини за н. у., експериментально визначають масу 1 дм³ газоподібної речовини при температурі 273 К і тиску 101,325 кПа. Обчислюють молярний об'єм газу за формулою:

$$V_m = \frac{M}{m},$$

де V_m – об'єм, який займає 1 моль газоподібної речовини за н. у.,

M – молярна маса цієї речовини,

m – маса 1 дм³ газоподібної речовини за н. у.

Експериментально визначено, що маса 1 дм³ водню за н. у. дорівнює 0,09 г, а його молярна маса 2,0158 г/моль. Тоді:

$$V_m(H_2) = \frac{2,0158}{0,09} = 22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}.$$

Молярний об'єм будь-якої газоподібної речовини, обчислений таким чином, дорівнює 22,4 дм³/моль.

Другий наслідок із закону Авогадро: *відношення мас однакових об'ємів різних газів, які знаходяться в однакових умовах, називають густиною одного газу за іншим.* Густину одного газу за іншим позначають та обчислюють за формулою:

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

Очевидно, що відношення мас рівних об'ємів різних газів за н. у. дорівнює відношенню їх молярних мас, оскільки молярні маси різних газів займають об'єм 22,4 дм³/моль. Тобто:

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

тоді $D = \frac{M_1}{M_2}$, та $M_1 = D \cdot M_2$.

Зазвичай густину газу визначають за воднем або повітрям:

$$D_{H_2} = \frac{M}{M_{H_2}}, \quad D_{H_2} = \frac{M}{2,0158}, \quad \text{тоді} \quad M = 2,0158 D_{H_2}.$$

Оскільки повітря є суміш газів, використовують його середню молярну масу, яка чисельно дорівнює 29 г/моль. У цьому випадку молярну масу газу обчислюють за формулою:

$$M = 29 \cdot D_{нов}.$$

Відповідно, густина газу за повітрям дорівнює [1-3]:

$$D_{нов} = \frac{M}{29}.$$

1.3 Пояснення на прикладах

Визначення хімічних формул за валентністю

Формули хімічних сполук елементів визначаємо з використанням правила взаємного насичення валентностей:

$$B(A) \cdot i(A) = B(C) \cdot i(C),$$

де **B** – валентність елементів *A* та *C*; **i** – індекс.

За цим рівнянням визначаємо валентності хімічних елементів у бінарних сполуках, беручи до уваги, що валентність Оксигену дорівнює двом, Гідрогену – одиниці.

Приклад 1. Знайти емпіричну формулу оксидів Хрому(III) і Плюмбуму(IV), знаючи, що Оксиген двовалентний.

Розв'язання. Записуємо символи хімічних елементів і позначаємо римськими цифрами валентності елементів:



Визначаємо найпростіше відношення між індексами елементів:

$$\begin{array}{l} \text{Для Cr:} \\ \text{Для Pb:} \end{array} \quad \begin{array}{l} B(\text{Cr}) \cdot i(\text{Cr}) = B(\text{O}) \cdot i(\text{O}); \\ 3 \cdot i(\text{Cr}) = 2 \cdot i(\text{O}) \end{array} \quad \begin{array}{l} B(\text{Pb}) \cdot i(\text{Pb}) = B(\text{O}) \cdot i(\text{O}) \\ \frac{i(\text{Cr})}{i(\text{O})} = \frac{2}{3}. \\ \frac{i(\text{Pb})}{i(\text{O})} = \frac{2}{4} = \frac{1}{2}. \end{array}$$

Відповідь: Емпіричні формули: оксиду хрому – Cr_2O_3 ,
оксиду плюмбуму – PbO_2 .

Приклад 2. Знайти валентність Мангану в його оксиді Mn_2O_7 та Силіцію в його гідриді – SiH_4

Розв'язання. Застосовуємо правило взаємного насичення валентностей.

$$\text{Для } \text{Mn}_2\text{O}_7: \quad B(\text{Mn}) \cdot i(\text{Mn}) = B(\text{O}) \cdot i(\text{O}),$$

$$B(Mn) = \frac{B(O) \cdot i(O)}{i(Mn)} = \frac{2 \cdot 7}{2} = 7.$$

Для SiH_4 :

$$B(Si) \cdot i(Si) = B(H) \cdot i(H),$$

$$B(Si) = \frac{B(H) \cdot i(H)}{i(Si)} = \frac{1 \cdot 4}{1} = 4.$$

Відповідь. Валентність Мангану в оксиді Mn_2O_7 дорівнює 7.
Валентність Силіцію в гідридi SiH_4 дорівнює 4.

Кількість речовини. Молярна маса

Моль – кількість речовини, яка містить стільки структурних одиниць, скільки атомів міститься в 0,012 кг ізотопу Карбону ^{12}C .

Стала Авогадро – $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ (моль $^{-1}$) – вказує число структурних одиниць у моль будь-якої речовини.

Молярна маса (M) – величина, що дорівнює відношенню маси речовини (m) до кількості речовини ν (n), кг/моль; г/моль:

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

Приклад 3. Визначити число моль атомів у 3,27 г цинку.

Розв'язання. $M(Zn) = 64,4$ г/моль

$$\nu(Zn) = \frac{m(Zn)}{M(Zn)} = \frac{3,27 \text{ г}}{64,4 \text{ г/моль}} = 0,05 \text{ моль}$$

Відповідь: 3,27 г цинку містять 0,05 моль атомарного Цинку.

Приклад 4. Визначити кількість речовини молекул у 12 г Сульфур(IV) оксиду.

Розв'язання. Молярна маса Сульфур(IV) оксиду становить:

$$M(SO_2) = 1A(S) + 2A(O); \quad M(SO_2) = 1 \cdot 32 + 2 \cdot 16 = 64 \text{ г/моль}.$$

Знаходимо кількість речовини ν (n):

$$\nu(SO_2) = \frac{m(SO_2)}{M(SO_2)}; \quad \nu(SO_2) = \frac{12}{64} \text{ моль} = 0,188 \text{ моль}.$$

Відповідь: 12 г SO_2 містять 0,188 моль молекул SO_2 .

Приклад 5. Розрахувати масу йодиду натрію NaI кількістю речовини 0,6 моль.

Розв'язання. Молярна маса дорівнює:

$$M(NaI) = 1A(Na) + 1A(I); \quad M(NaI) = 1 \cdot 23 + 1 \cdot 127 = 150 \text{ г/моль}.$$

визначаємо масу NaI :

$$m(NaI) = \nu \cdot M(NaI); \quad m(NaI) = 0,6 \cdot 150 = 90 \text{ г}.$$

Відповідь: 90 г NaI містять 0,6 моль речовини.

Молярний об'єм газу

Для розрахунків за газовими законами за нормальних умов (н.у. $P = 101325 \text{ Па} = 1 \cdot 10^5 \text{ Па}$; $T = 273 \text{ К}$), використовують такі формули:

$$M = \rho \cdot V_m = D_{\text{пов.}} \cdot 29 = D_{\text{H}_2} \cdot 2;$$

$$\nu(n) = \frac{m}{M} = \frac{V}{V_m} = \frac{n_{\text{молекул}}}{N_A},$$

де M – молярна маса, г/моль; ρ – густина газу, г/дм³ (г/л); $D_{\text{пов.}}$ D_{H_2} – відносні густини за повітрям і за воднем; $\nu(n)$ – кількість речовини газу (число моль); V – об'єм газу, дм³ (л); V_m – молярний об'єм, $V_m = 22,4$ дм³/моль; $n_{\text{молекул}}$ – число молекул газу; N_A – число (стала) Авогадро; $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Приклад 6. Знайти число молекул O_2 , що міститься в 5,6 дм³ кисню.

Розв'язання. Оскільки:
$$\frac{V}{V_m} = \frac{n_{\text{молекул}}}{N_A},$$

то
$$n_{\text{молекул}} = \frac{V \cdot N_A}{V_m} = \frac{5,6 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{22,4} = 1,5 \cdot 10^{23} \text{ молекул.}$$

Приклад 7. Визначити кількість речовини CO_2 , що міститься в 16,8 дм³ вуглекислого газу.

Розв'язання.
$$\nu(n) = \frac{V}{V_m} = \frac{16,8 \text{ дм}^3}{22,4 \text{ дм}^3 / \text{моль}} = 0,75 \text{ моль.}$$

Приклад 8. Знайти об'єм, який займає 60 г етану C_2H_6 .

Розв'язання.
$$\frac{m}{M} = \frac{V}{V_m},$$

$$V = \frac{m \cdot V_m}{M} = \frac{60 \text{ г} \cdot 22,4 \text{ дм}^3 / \text{моль}}{30 \text{ г} / \text{моль}} = 44,8 \text{ дм}^3.$$

Приклад 9. Знайти масу 1 дм³ метану CH_4 (н.у.).

Розв'язання. Маса 1 дм³ газу – це густина газу, тому використовуємо формулу

$$M = \rho \cdot V_m$$

$$\rho = \frac{M}{V_m} = \frac{16 \text{ г} / \text{моль}}{22,4 \text{ дм}^3 / \text{моль}} = 0,715 \text{ г.}$$

Тобто маса 1 дм³ CH_4 – 0,715 г.

Приклад 10. Знайти відносну густину кисню за повітрям.

Розв'язання.

$$D_{\text{повітря}} = \frac{M(O_2)}{29} = \frac{32}{29} = 1,1.$$

Приклад 11. Знайти молярну масу невідомого газу, якщо відносна густина його за гелієм дорівнює 11.

Розв'язання.
$$M = D(\text{He}) \cdot M(\text{He}) = 11 \cdot 4 = 44 \text{ г} / \text{моль}$$

Закон еквівалентів. Молярні маси еквівалентів речовин

Кількість речовини еквівалента (моль) – відношення маси речовини (г) до

молярної маси її еквівалента (г/моль):

$$v_{екв} (n_{екв}) = \frac{m}{M_{екв}}$$

За законом еквівалентів: маси (об'єми) реагуючих речовин пропорційні їхнім молярним масам (об'ємам) еквівалентів

$$\frac{m(A)}{m(B)} = \frac{M_{екв}(A)}{M_{екв}(B)} \quad \text{або} \quad \frac{V(A)}{V_{екв}(A)} = \frac{V(B)}{V_{екв}(B)}$$

Ці рівняння можна записати так:

$$\frac{m(A)}{m(B)} = \frac{M_{екв}(A)}{M_{екв}(B)}, \quad \frac{V(A)}{V(B)} = \frac{V_{екв}(A)}{V_{екв}(B)} \quad \text{або} \quad \frac{m(A)}{V(B)} = \frac{M_{екв}(A)}{V_{екв}(B)},$$

де $m(V)$ – маси (об'єми) речовин;

$M_{екв}(V_{екв})$ – їхні молярні маси (об'єми) еквівалентів.

Приклад 12. Визначити молярну масу еквівалента хрому в оксиді Cr_2O_3 .

Розв'язання. Визначаємо валентність хрому: $B(Cr) = 3$.

За формулою $B = \frac{M}{M_{екв}}$ знаходимо $M_{екв}(Cr) = \frac{M(Cr)}{B(Cr)} : M_{екв} = \frac{52}{3} = 17,3$ (г/моль).

Приклад 13. Визначити молярну масу еквівалента H_2SO_4 .

Розв'язання. За формулою $M_{екв} = f_{екв} \cdot M$ можна розрахувати $M_{екв}(H_2SO_4)$.

Для цього потрібно визначити фактор еквівалентності ($f_{екв}$) кислоти:

$$f_{екв}(H_2SO_4) = \frac{1}{n(H^+)}; \quad f_{екв}(H_2SO_4) = 1/2,$$

$$M_{екв}(H_2SO_4) = f_{екв}(H_2SO_4) \cdot M(H_2SO_4)$$

$$M_{екв}(H_2SO_4) = 1/2 \cdot 98 = 49 \text{ г/моль.}$$

Приклад 14. Обчислити молярну масу еквівалента металу, знаючи, що його хлорид містить 65,57 % Хлору. Молярна маса еквівалента Хлору дорівнює 35,45 г/моль.

Розв'язання. Оскільки в умовах наведені масові частки, то відносно до маси сполуки в 100 г, їх можна визнати за маси.

Знаходимо $m_{Me} = m_{сн} - m_{Cl}$; $m_{Me} = 100 - 65,57 = 34,43$ г

Розраховуємо $M_{екв}(Me)$ згідно з:

$$\frac{m_{Me}}{m_{Cl}} = \frac{M_{екв}(Me)}{M_{екв}(Cl)}$$

$$M_{екв}(Me) = \frac{m(Me) \cdot M_{екв}(Cl)}{m(Cl)}; \quad M_{екв}(Me) = \frac{34,43 \cdot 35,45}{65,57} = 18,62 \text{ г/моль};$$

1.4 Запитання для самоперевірки

1. Сформулюйте закон збереження матерії. Чому цей закон часто називають законом збереження маси? Яка з цих назв більш точна?
2. Чому при хімічних реакціях маса речовин не змінюється?
3. Як атомно-молекулярне вчення пояснює закон сталості складу? Сформулюйте цей закон. Чи завжди виконується цей закон? Які у нього обмеження?
4. Сформулюйте закон кратних відношень.

5. Сформулюйте закон еквівалентів. Що зветься хімічним еквівалентом речовини?
6. Чи може одна й та сама речовина мати різні значення молярної маси еквівалента? Від чого це залежить?
7. Як визначити фактор еквівалентності, еквівалент і молярну масу еквівалента в кислотно-основних реакціях, реакціях йонного обміну для кислот, основ, солей та оксидів?
8. Що є еквівалентом і як знаходиться його молярна маса для одноосновних кислот, однокислотних основ і солей, які утворюються при їх взаємодії?
9. Яке формулювання закону еквівалентів використовують при практичних розрахунках?
10. Яке формулювання закону еквівалентів для розчинів?
11. Які параметри визначають фізичний стан газу й які умови стану газу називають нормальними?
12. Яка величина називається універсальною газовою сталою і в яких одиницях її можна визначити?
13. Сформулюйте закон об'ємних відношень.
14. Який математичний запис виразу закону об'ємних відношень?
15. При яких умовах відношення мас газів дорівнює відношенню їхніх молярних або відносних молекулярних мас?
16. Сформулюйте закон Авогадро та наслідки з нього. В чому практична цінність цього закону?
17. Що називають густиною одного газу за іншим?
18. Що називають сталою Авогадро? Як використовують її для визначення мас атомів і молекул?

2 ХІМІЧНА БУДОВА РЕЧОВИНИ

2.1 Будова атома

Атом складається з позитивно зарядженого ядра і негативно заряджених електронів. Ядро атома складається із частинок двох видів – протонів і нейтронів. **Протони** – це позитивно заряджені частинки із зарядом 1^+ , а **нейтрони** не мають заряду. Виходить, що весь позитивний заряд ядра створюється протонами. Їхнє загальне число дорівнює заряду ядра. Маса протона й нейтрона приблизно дорівнюють 1 а.о.м. Будь-який атом електронейтральний, тобто число протонів із зарядом 1^+ завжди дорівнює числу електронів із зарядом 1^- .

На основі законів квантової механіки створена сучасна квантово-механічна теорія будови атома, згідно з якою атом складається з позитивно зарядженого ядра, в якому зосереджена його маса, та негативно заряджених електронів, число яких дорівнює заряду ядра. В атомі найбільш вивчений стан електронів, оскільки ці частинки, в основному, визначають фізичні, хімічні властивості та реакційну здатність елементів.

Як мікрочастинка, електрон, за законами квантової механіки, має корпускулярно-хвильову двоїстість, і його хвильові властивості описуються хвильовою функцією Ψ . Подібно до амплітуди будь-якого хвильового процесу, функція Ψ може набувати як позитивних, так і негативних значень. При зображенні електронної хмари знак функції вказують на різних її частинах (рис. 2.1). У різних точках навколоядерного простору функція Ψ має різні значення. Однак квадрат хвильової функції Ψ^2 – величина завжди позитивна. Сума Ψ^2 у всіх точках навколоядерного простору дорівнює одиниці.

Рух електрона становить собою стоячу хвилю. Його характеризують дві хвилі – пряма, яка розповсюджується від ядра в усі сторони, і зворотна – та, що повертається до ядра. При їх взаємодії утворюється стояча хвиля. Наприклад, стояча хвиля виникає при коливанні закріпленої на кінцях струни, яка звучить.

Вона не переміщується в просторі і не переносить енергію. Енергія в цьому випадку передається від однієї точки об'єму атома до іншої. Результати дослідів фізиків свідчать про те, що електрон здійснює неупорядкований рух в об'ємі атома [2, 4].

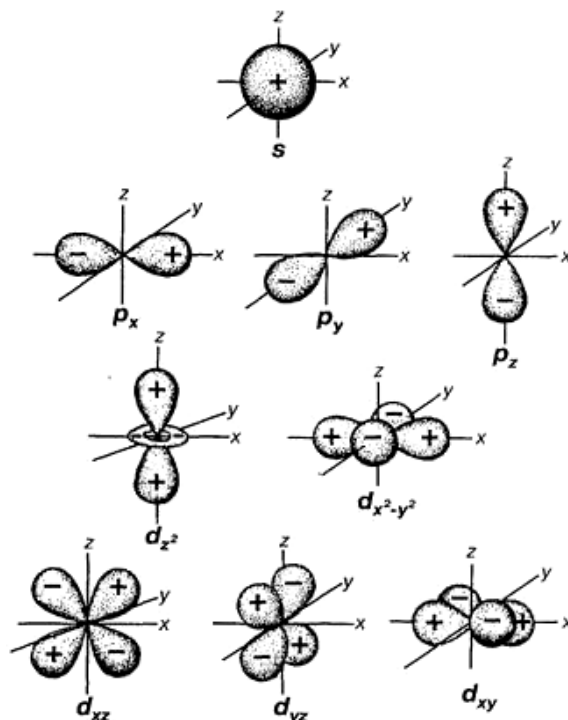


Рис. 2.1 – Знак хвильової функції s-, p- і d-орбіталей

Інколи він знаходиться близько біля ядра, інколи значно віддаляється від нього. Тобто електрон рухається у навколоядерному просторі в усіх напрямках і, завдяки величезній швидкості руху, ефективно займає весь об'єм атома. У квантово-механічній моделі атома, згідно з *принципом невизначеності Гейзенберга*, положення електрона точно вказати неможливо. Тому вводиться поняття про імовірність знаходження електрона в даній точці навколоядерного простору або в об'ємі dv .

Область об'єму атома, в якій імовірність знаходження електрона максимальна, називають *атомною орбіталлю*.

Якщо зобразити положення електрона в атомі водню точками, густина яких пропорційна імовірності знаходження електрона в даній області навколоядерного простору, то утворюється шароподібна електронна хмара. Поперечний розріз такої кулі матиме вигляд кола, в якому густина точок зменшується із збільшенням відстані від ядра. Хмара буде мати найбільшу густину в тій області, де більше число точок, тобто в області найбільшої імовірності знаходження електрона (рис. 2.2).

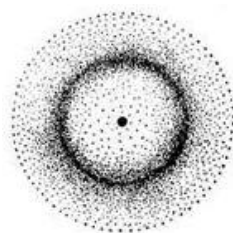


Рис 2.2 – Електронна хмара s-електрона атома водню [2, 4].

Межу електронної хмари визначити неможливо, тому що хвильова функція та її квадрат перетворюються на нуль лише в нескінченності. Однак хвильова функція Ψ швидко зменшується зі збільшенням відстані від ядра, тому можливо виділити область навколоядерного простору, в якій імовірність знаходження електрона найбільша (90-95 %). Електронну хмару часто зображають у вигляді граничної поверхні, яка охоплює 90 % її об'єму.

Обчислення імовірності знаходження електрона в даній точці навколоядерного простору та його енергії – складна математична проблема, яка розв'язується за допомогою *хвильового рівняння Шредінгера*.

Рівняння Шредінгера має розв'язок лише для атома водню та молекулярного йона водню. Для більш складних систем воно може бути розв'язане лише приблизно, причому навіть для атомів з невеликим порядковим номером це дуже трудомістка математична задача. Її складність полягає в тому, що кожен електрон у багатоелектронному атомі рухається в електричному полі, яке створює ядро та інші електрони, що притягуються до ядра і взаємно відштовхуються.

Внаслідок розв'язання рівняння Шредінгера обчислюють хвильові функції або атомні орбіталі, кожна з яких характеризується набором трьох квантових чисел: *головного n , орбітального l і магнітного m* . Щоб рівняння Шредінгера мало фізичний зміст, квантові числа n , l , m повинні мати певні, допустимі значення, тоді хвильова функція має властивості однозначності, безперервності і прямує до нуля на нескінченності.

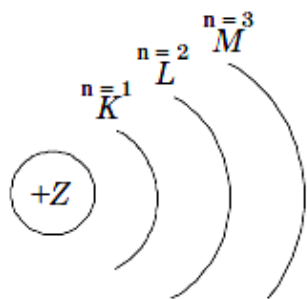
Орбіталь – це область простору, в якій імовірність перебування електрона становить понад 90 %. Електронні хмари, утворені окремими електронами в атомі, у сумі утворюють спільну електронну хмару атома – електронну оболонку.

Типи орбіталей. Кожна орбіталь має певну форму. Орбіталі різної форми позначають різними літерами: s , p , d та f .

s -Орбіталі мають форму кулі, інакше кажучи, електрон, що перебуває на такій орбіталі (його називають s -електроном), більшу частину часу проводить усередині сфери. p -Орбіталі мають форму об'ємної вісімки. Форми d - і f -орбіталей більш складні.

Структура орбіталей в атомі. Орбіталі характеризуються не тільки формою, але й енергією. Кілька орбіталей, що мають однакову або приблизно однакову енергію, утворюють енергетичний рівень або енергетичний шар.

Кожен енергетичний рівень позначають числом n ($n = 1, 2, 3, \dots$) або великою латинською літерою (K, L, M і далі за абеткою).



Для першого (найближчого до ядра) рівня $n = 1$, його позначають літерою K , для другого $n = 2$ (рівень L), для третього $n = 3$ (рівень M) тощо. Шарувату будову електронної оболонки атомів можна показати так: колом позначене ядро, що має певний заряд, а дугами – енергетичні рівні:

Головне квантове число n визначає номер енергетичного рівня (електронного шару), на якому розміщується електрон, а також енергію електрона в атомі і ступінь його віддаленості від ядра.

Енергетичний рівень – це сукупність орбіталей, які характеризуються однаковим значенням головного квантового числа n . Головне квантове число набуває цілочислових значень, починаючи з одиниці ($n = 1, 2, 3, \dots$). Чим

більше n , тим більша буде енергія. З числом n поєднані й інші характеристики енергетичного рівня. Наприклад, число підрівнів на енергетичному рівні дорівнює n – номеру рівня, а число орбіталей на енергетичному рівні n – квадрату номера рівня n^2 . Таким чином, перший енергетичний рівень включає одну орбіталь, другий – чотири, третій – дев'ять, тощо.

Енергетичний підрівень може містити тільки певне число орбіталей. Кожен s -підрівень представлений однією s -орбіталлю, p -підрівень – трьома p -орбіталами, d -підрівень – п'ятьма d -орбіталами, f -підрівень – сімома f -орбіталами. В атомі ці орбіталі розташовуються таким чином, що ядро атома збігається із центром орбіталі. Отже, максимальне число електронів, які можуть розміститися на n -му рівні (по два на кожній орбіталі), дорівнює $2n^2$.

Побічне (орбітальне) квантове число l визначає форму атомної орбіталі (АО), на якій розміщений електрон. Воно може набувати цілочислових значень від 0 до $n-1$ (підрівні позначаються буквами).

Таблиця 2.1 – Кількість побічних квантових чисел l для відповідних n та форми АО

n	l	АО	
1	0	1s	
2	0; 1	2s	2p
3	0; 1; 2	3s	3p, 3d
4	0; 1; 2; 3	4s	4p, 4d, 4f

Кожному енергетичному рівню з певним значенням n відповідає набір енергетичних підрівнів, число яких дорівнює значенню n .

Магнітне квантове число m_l характеризує орієнтацію орбіталей у просторі (у зовнішньому магнітному або електричному полях).

Воно може набувати цілочислових значень від -1 до +1 (зокрема і нуль). При певному значенні l число можливих значень m_l дорівнює $2l + 1$. Так, при $l = 0$, $m_l = 0$. Це означає, що s -орбіталь має одну орієнтацію щодо трьох осей координат (рис. 2.3) [2, 5].

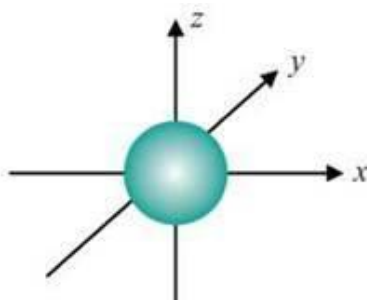


Рис. 2.3 – s -Орбіталь.

При $l = 1$ m_l може набувати трьох значень: -1, 0, +1, тобто p -орбіталі мають три орієнтації у просторі – за координатними осями x , y , z (рис. 2. 4).

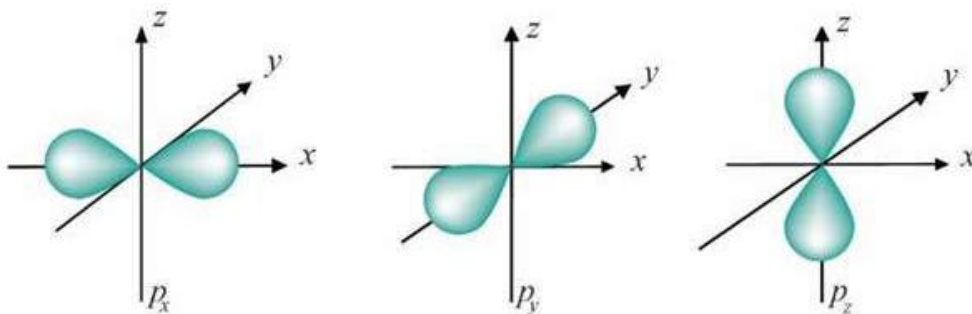


Рис. 2.4 – p-Орбіталі.

Умовно атомну орбіталь позначають у вигляді клітинки \square .
 s -Підрівню відповідає одна АО – \square , p -підрівню – три АО $\square \square \square$,
 d -підрівню – п'ять АО $\square \square \square \square \square$, а f -підрівню – сім АО $\square \square \square \square \square \square \square$.

Спінове квантове число m_s характеризує власний стан електрона в атомі, який дуже спрощено можна уявити як обертання електрона навколо власної осі. Воно може набувати лише двох значень $+1/2$ або $-1/2$, які відповідають двом протилежним одне одному напрямкам обертання.

Послідовність заповнення електронами атомних орбіталей в багатоелектронних атомах базується на:

1. Принципі найменшої енергії.
2. Правилах Клечковського.
3. Принципі Паулі.
4. Правилі Гунда.
5. Правилі симетрії.

Принцип найменшої енергії. Основною умовою стабільної електронної конфігурації атома є заповнення електронами атомних орбіталей в міру зростання їх енергії. Тобто, *кожен наступний електрон займає вільну атомну орбіталь з найменшою енергією*. У межах одного електронного шару найменше значення енергії має електрон, що перебуває на s -орбіталі, а далі – на p -, d -, f -орбіталах.

Послідовність заповнення орбіталей (зростання їх енергії) визначається правилами Клечковського.

Перше правило Клечковського. Заповнення електронами енергетичних підрівнів відбувається в міру зростання суми $(n + l)$ – головного і побічного квантових чисел.

Якщо для двох атомних орбіталей значення $(n + l)$ однакові, то згідно з **другим правилом Клечковського**, першою заповнюється електронами атомна орбіталь з меншим значенням n (головного квантового числа).

Таблиця 2.2 – Послідовність заповнення електронами орбіталей в багатоелектронному атомі згідно з правилами Клечковського

Енергія	Мінімальна												Енергії 4f- і 5d- підрівнів близькі			Енергії 5f- і 6d- підрівнів близькі			Максимальна
	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d	5p	6s	4f	5d	6p	7s	5f	6d	
n	1	2	2	3	3	4	3	4	5	4	5	6	4	5	6	7	5	6	7
l	0	0	1	0	1	0	2	1	0	2	1	0	3	2	1	0	3	2	1
$n + l$	1	2	3	3	4	4	5	5	5	6	6	6	7	7	7	7	8	8	8

Для визначення послідовності заповнення електронами атомних орбіталей, вираховують енергію кожної орбіталі за сумою $(n + l)$ (табл. 2.2 і рис. 2.5).

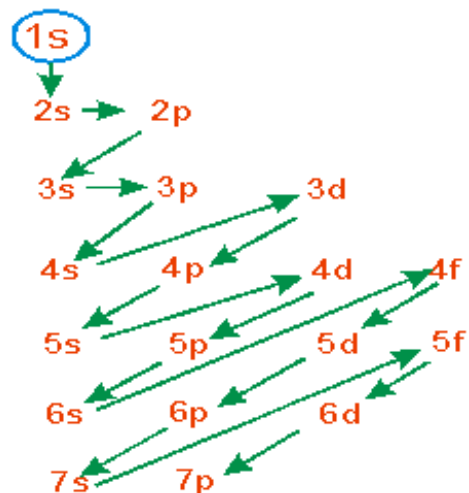


Рис.2.5 – Зміна енергії атомних орбіталей зі зростанням суми $(n + l)$.

Як видно з рис. 2. 5, близькі значення енергії мають $4s$ - і $3d$ -, $5s$ - і $4d$ - та $5p$ - і $4f$ -орбіталі (тобто однакову суму $(n + l)$), але згідно з другим правилом Клечковського заповнення відбувається в порядку зростання значення n [2].

Згідно з **принципом Паулі** в атомі не може бути електронів з однаковим значенням всіх чотирьох квантових чисел: $\uparrow\uparrow$ $\downarrow\downarrow$ – заборонено. Це означає, що на одній орбіталі не може бути більше двох електронів з антипаралельними спінами: $\downarrow\uparrow$ – дозволено.

Оскільки електрон характеризується лише одним набором (n, l, m_l, m_s) квантових чисел, а одній орбіталі відповідає три (n, l, m_l) квантових числа, то згідно з принципом Паулі для конкретної атомної орбіталі можливо стільки станів електрона, скільки значень має четверте квантове число $(m_s$ – спінове, два значення). Тому на одній атомній орбіталі може одночасно перебувати не більше двох електронів. Графічно це показано на рис. 2.6. Сумарний спін спарених електронів рівний 0 $(-\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 0)$, а неспареного – $+\frac{1}{2}$.

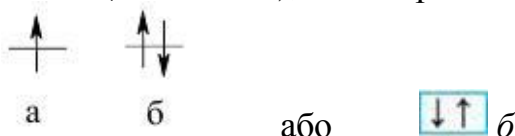


Рис. 2.6 – Розміщення неспареного (а) і спарених (б) електронів на орбіталі.

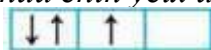
Кількість електронів (N) на даному енергетичному рівні (n) визначається залежністю $N = 2n^2$, де n – головне квантове число. Звідси випливає, що на першому енергетичному рівні $(n = 1)$ може знаходитись $N = 2 \cdot 1^2 = 2$ електрони на $1s$ -підрівні, на другому $(n = 2)$: $N = 2 \cdot 2^2 = 8$ (2 електрони на $2s$ і 6 – на $2p$ -підрівнях) і т.д. (табл. 2.3).

Таблиця 2.3 – Максимальна кількість електронів на електронних рівнях і підрівнях

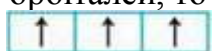
Енергетичний рівень	Енергетичний підрівень	Можливі значення магнітного квантового числа m	Кількість орбіталей		Максимальна кількість електронів	
			у підрівні	у рівні	на підрівні	на рівні
$K (n = 1)$	$s (l = 0)$	0	1	1	2	2
$L (n = 2)$	$s (l = 0)$ $p (l = 1)$	0 -1, 0, +1	1 3	4	2 6	8

$M (n = 3)$	$s (l = 0)$	0	1	9	2	18
	$p (l = 1)$	-1, 0, +1	3		6	
	$d (l = 2)$	-2, -1, 0, +1, +2	5		10	
$N (n = 4)$	$s (l = 0)$	0	1	16	2	32
	$p (l = 1)$	-1, 0, +1	3		6	
	$d (l = 2)$	-2, -1, 0, +1, +2	5		10	
	$f (l = 3)$	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7		14	

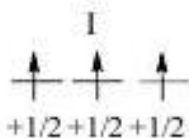
Згідно з **правилом Гунда**, найстійкішим станом атома є такий, у якому сумарний спін усіх його електронів максимальний.



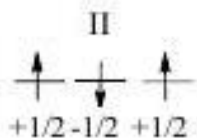
– заборонено. Це означає, що спочатку електрони заповнюють орбіталі по одному на кожній, а якщо число електронів більше за число орбіталей, то – по два, утворюючи електронні пари.



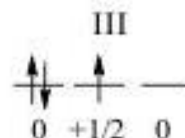
– дозволено. Розглянемо це на прикладі атома Нітрогену, який містить 7 електронів. По 2 електрони розмістяться на $1s$ - і $2s$ -орбіталах, а ще 3 електрони можуть зайняти $2p$ -орбіталь у таких варіантах:



Сумарний спін +3/2



Сумарний спін +1/2



Сумарний спін +1/2

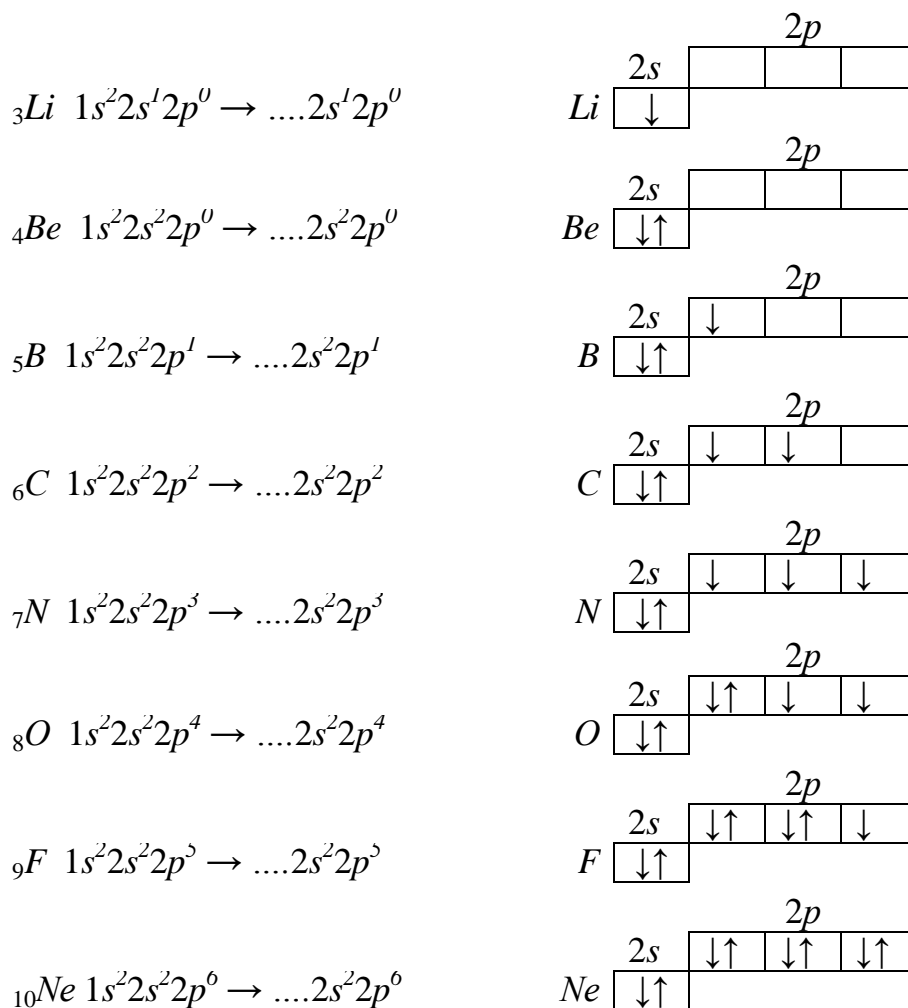
Як бачимо, лише у варіанті I, сумарний спін максимальний (+3/2). Тому така конфігурація є найстійкішою, а стан атома – *основний* [6].

Правило симетрії. На електронну будову деяких атомів впливає симетрія розподілу електронів за атомними орбіталами електронних підрівнів. Електронна конфігурація повністю і наполовину заповнених електронами підрівнів енергетично вигідніша, тому реалізація таких конфігурації імовірніша, ніж конфігурацій з незавершеними підрівнями.

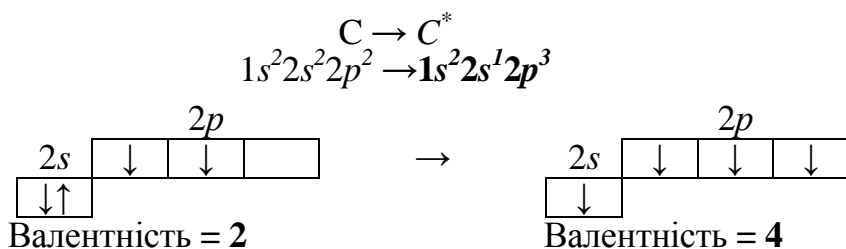
Утворення симетричних електронних конфігурацій можливе при *переході електрона з одного електронного рівня на інший – явище електронного провалу*.

Найчастіше «провалюються» електрони з близьких за енергіями s -підрівнів наступного на d -підрівні попереднього електронного рівня. Це спостерігається у атомів Хрому, Купруму (з $4s$ - на $3d$ -підрівень), Молібдену, Аргентуму та Паладію (з $5s$ - на $4d$ -підрівень).

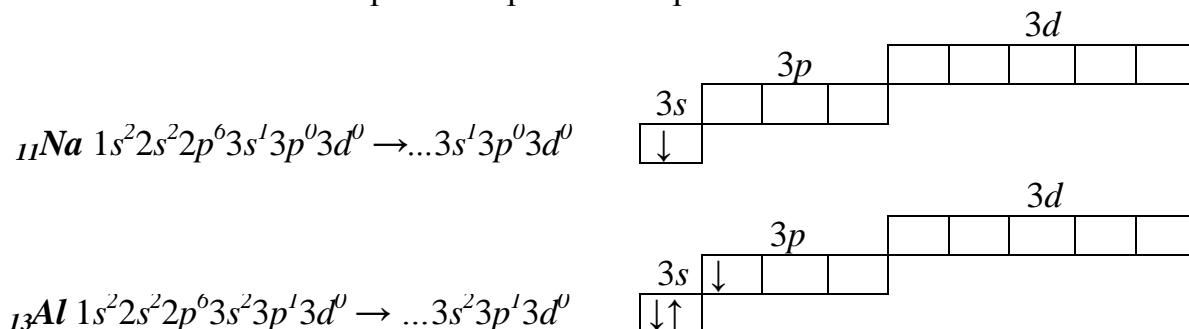
Усі хімічні властивості речовин визначаються будовою електронних оболонок атомів. Для того щоб описати електронну будову атомів, необхідно знати, як саме розподілені електрони за орбіталами. Число енергетичних рівнів, які заповнюються в певному атомі, визначають за номером періоду Періодичної системи, в якому розташований певний хімічний елемент. Так, в атомах хімічних елементів першого періоду заповнюється тільки перший енергетичний рівень, в атомах другого періоду – перші два енергетичні рівні, третього – три тощо. Електронні формули елементів другого періоду з розподілом електронів за енергетичними комірками. Ось що виходить за винятком першого заповненого рівня: ($1s^2$ – для першого рівня або).

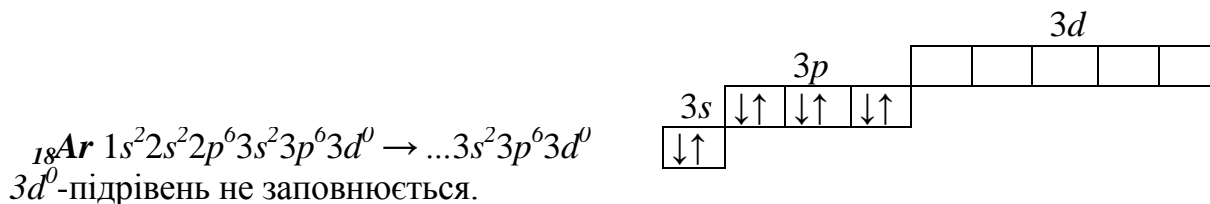


Атом Карбону чотиривалентний. Для того щоб виявляти таку валентність, він повинен мати чотири неспарених електрони. Це досягається в результаті збудження атома і переходу одного електрона із $2s$ -орбіталі у вакантну $2p$ -орбіталь:



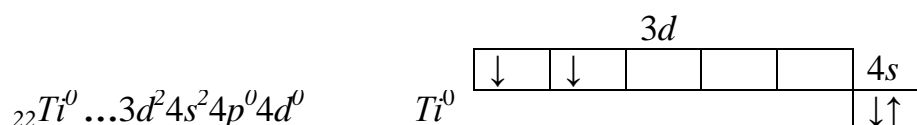
Електронні оболонки атомів інших періодів заповнюються за такими самими правилами. Так, в атомів першого елемента третього періоду – Натрію – починає заповнюватися третій енергетичний рівень:





Згідно з формулою $2n^2$ на третьому рівні може перебувати максимально 18 електронів, але повністю забудуватися він не встигає.

Заповнення електронних оболонок елементів четвертого періоду починається з Калію ($Z = 19$) і Кальцію ($Z = 20$). Відповідно до другого правила Клечковського для цих елементів спочатку заповнюється $4s$ -підрівень (два електрона) і тільки після цього забудовується $3d$ -підрівень для десяти елементів: Скандій – Цинк. Наприклад Титан:



2.2 Періодична зміна властивостей хімічних елементів відповідно до електронної будови атома

Структура Періодичної системи повністю зумовлюється принципами будови електронної оболонки атомів. Число хімічних елементів, що містяться в кожному періоді, визначається місткістю відповідних енергетичних шарів. Число орбіталей на кожному енергетичному рівні визначається за формулою n^2 , де n – номер енергетичного рівня.

Оскільки кожна орбіталь містить щонайбільше два електрони, то максимальне число електронів на кожному енергетичному рівні буде $2n^2$. Атомні орбіталі поділяють за типами на s , p , d та f . За цим же принципом можна класифікувати й хімічні елементи. Якщо в атомах хімічного елемента останнім заповнюється s -підрівень, то такі елементи відносять до s -елементів. У Періодичній системі клітинки з такими елементами зазвичай зафарбовують у червоний колір. Якщо останнім заповнюється p -підрівень, то такий елемент називають p -елементом, і його клітинку в Періодичній системі зафарбовують, як правило, у жовтий колір. d -Підрівень заповнюється в d -елементів (синій колір у Періодичній системі) і f -підрівень у f -елементів (зелений колір).

Хімічні елементи, в атомах яких відбувається заповнення електронами передзовнішнього енергетичного рівня, називають *перехідними*.

Розподіл елементів по головних та побічних підгрупах також зумовлюється будовою електронних оболонок. До головних підгруп входять тільки s - та p -елементи, в яких заповнюється зовнішній енергетичний рівень, а до побічних груп входять d -елементи, в яких заповнюється передзовнішній електронний шар.

Хімічні властивості елементів зумовлюються не всіма електронами, а тільки тими, які мають найбільшу енергію. Ці електрони називають *валентними*. Саме від числа валентних електронів залежить те, є елемент металом чи неметалом, властивості його сполук та значення валентності в цих сполуках.

Якщо в атомах елементів на зовнішньому рівні є невелике число

електронів (переважно від одного до чотирьох), то елемент проявляє металічні властивості, а якщо на зовнішньому рівні є більше чотирьох електронів, то елемент проявляє переважно неметалічні властивості. Чим більшим є число електронів на зовнішньому рівні, тим більше виражені неметалічні властивості й менше – металічні.

Атоми, які містять на зовнішньому рівні число електронів, проміжне між металічними й неметалічними (зазвичай це три-чотири), утворюють амфотерні сполуки [1, 3].

Залежність металічних і неметалічних властивостей від будови зовнішнього електронного шару

Заряджений атом або групу атомів називають *йоном*. Розрізняють *катиони* – йони з позитивним зарядом, та *аніони* – негативно зарядженні йони.

Металічні властивості зумовлюються здатністю віддавати електрони, а неметалічні – здатністю їх приєднувати. У періоді зі збільшенням порядкового номера металічні властивості зменшуються, а неметалічні – зростають. Кожен період починається найбільш активним (серед елементів певного періоду) металічним елементом, а наприкінці періоду розташований найбільш активний неметалічний елемент (у групі VII) та інертний газ (у групі VIII).

Електронні конфігурації йонів можна вивести з електронних конфігурацій атомів, додавши до них або віднявши від них потрібне число електронів. Наприклад, електронна конфігурація атома Літію – $1s^2 2s^1$, а йона Літію Li^+ – $1s^2 2s^0$, що збігається з конфігурацією атома інертного газу гелію.

При утворенні аніонів додаткові електрони займають вільні орбіталі. Наприклад, конфігурація атома Хлору $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, а йона Cl^- – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, що збігається з електронною конфігурацією атома інертного газу аргону.

Радіус атома – відстань від центра ядра до сферичної поверхні, якої торкаються орбіталі з електронами останнього енергетичного рівня.

В атомів хімічних елементів одного періоду число електронних шарів, що заповнюється, однакове, отже й радіус їхніх атомів має бути однаковий. Проте в періоді зі збільшенням порядкового номера хімічного елемента заряд ядра послідовно зростає. Електрони зі збільшенням заряду ядра притягуються до нього сильніше, і тому в періоді радіус атомів поступово зменшується.

У головних підгрупах зі збільшенням порядкового номера елемента (згори вниз) зростає число зайнятих енергетичних рівнів. Саме тому радіус атомів хімічних елементів однієї групи збільшується. Зміна радіусів атомів у групах пояснює зміну металічних властивостей елементів однієї групи. Чим далі від ядра розташовані валентні електрони (електрони зовнішнього енергетичного рівня), тим менше вони притягуються до ядра, адже зовнішні електрони зі збільшенням радіуса легше віддавати, і це призводить до того, що металічні властивості, зумовлені здатністю елементів віддавати електрони, у групах зростають.

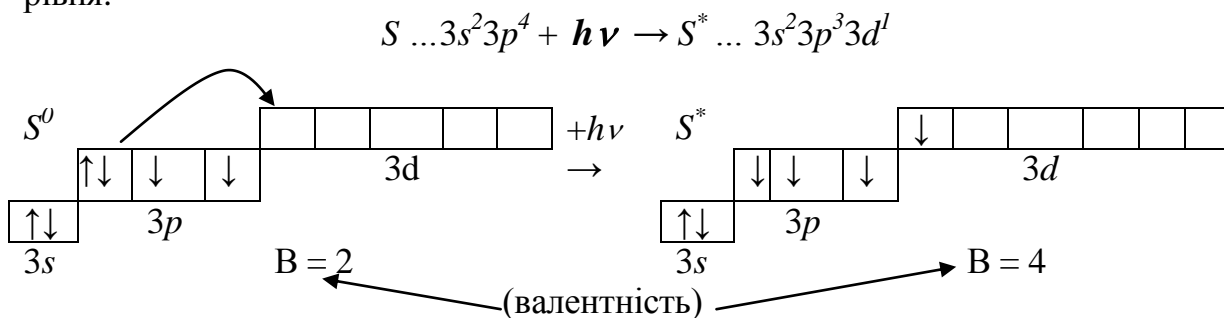
Водночас неметалічні властивості елементів у групах зі збільшенням радіуса атомів (порядкового номера) зменшуються. Металічні властивості, таким чином, найбільш яскраво виражені в нижнього елемента підгрупи, а неметалічні – у верхнього.

З огляду на зміни металічних властивостей у періодах, можна

стверджувати, що серед усіх хімічних елементів найбільш активним металічним елементом є Францій (оскільки Францій у природі не виявлений, а добутий штучно ядерним синтезом, то серед існуючих елементів найбільш активний металічний елемент – Цезій). А найбільш активний неметалічний елемент – Флуор.

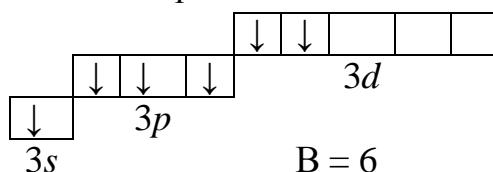
Електронні формули атомів у збудженому стані. Реакційна здатність атомів зумовлена кількістю неспарених електронів на орбіталях зовнішнього та передостаннього енергетичних рівнів. Однак кількість неспарених електронів може бути збільшена, якщо перевести атом у збуджений стан. Збудження атома вимагає витрати енергії. При збудженні електрони, поглинаючи квант енергії, переходять на вакантні орбіталі, як правило, свого ж енергетичного рівня. При збудженні однієї орбіталі утворюються два неспарених електрони. Наприклад, стаціонарний стан електронів у атомі Сульфуру за правилом Клечковського записується формулою ${}_{16}S \ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$.

На третьому енергетичному рівні є вакантні *d*-орбіталі, куди можуть при збудженні переходити електрони з *p*- та *s*-підрівнів третього енергетичного рівня:



Електронна формула такого збудженого стану атома Сульфуру має вигляд: ${}_{16}S^* \ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 3d^1$, валентність атома за кількістю неспарених електронів зростає ($B = 4$)

При поглинанні чергового кванта енергії можуть збуджуватися електрони, які знаходяться на *3s*-підрівні:



Електронна формула ${}_{16}S^{**} \ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3 3d^2$.

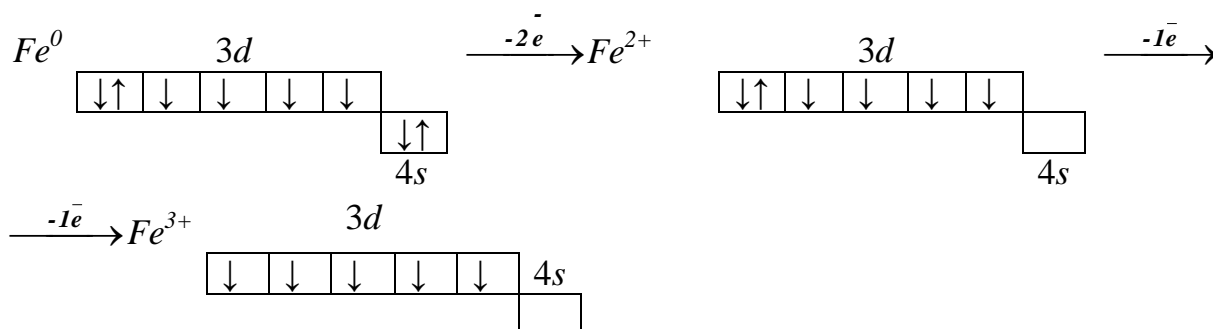
У наслідок збудження усі електрони зовнішнього енергетичного рівня Сульфуру стають неспареними.

Електронні формули йонів. Електронні формули йонів відрізняються від електронних формул атомів кількістю електронів на зовнішньому та передостанньому енергетичних рівнях. У катіонів кількість електронів менша, їх заряд вказує, скільки електронів віддав цей атом, перетворюючись на йон. Треба також пам'ятати, що при утворенні позитивно заряджених йонів з атомів елементів електрони йдуть у такій послідовності $p \rightarrow s \rightarrow d \rightarrow f$.

У *d*-елементах *d*-електрони потрапляють у атоми після *s*-електронів,

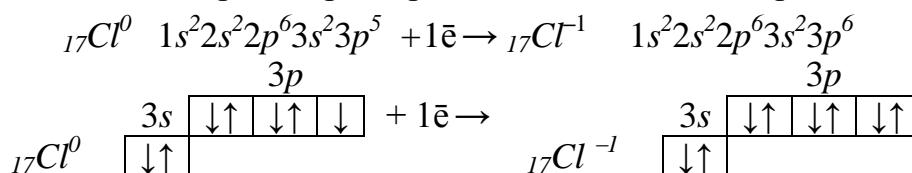
зовнішнього рівня, потім **d**-електрони з комірок, у котрих знаходяться пари, і лише після цього самостійні електрони з **d**-комірок.

Наприклад, йонізація атома заліза йде таким чином:



При утворенні позитивних йонів з атомів **s**- та **p**-елементів відривається останній прийнятий електрон із зовнішнього рівня.

При утворенні негативно заряджених йонів приєднання електронів проходить на неповністю заповнені зовнішні орбіталі атома. Наприклад, атом хлору, приймаючи електрон, перетворюється на негативно заряджений йон:



Заряд йона хлору негативний, тому що у ядрі йона 17 протонів, а навколо ядра розташовано 18 електронів [3].

2.3 Пояснення на прикладах

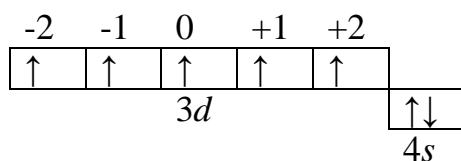
Приклад 1. Записати електронну формулу атома Mn.

Розв'язання. Електронна формула атома Mn така: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$, де 1, 2, 3, 4, 3 – рівні; **s**, **p**, **d** – підрівні.

У Mn ... $4s^2 3d^5$ – валентні електрони
 останній рівень попередній незаповнений підрівень

Приклад 2. З наведеної електронної формули $\dots 3p^6 4s^2 3d^5$ визначити валентні електрони та охарактеризувати їх за допомогою чотирьох квантових чисел.

Розв'язання. **Валентні електрони** атомів знаходяться на останньому рівні та попередньому підрівні, якщо він незаповнений. Останній рівень, на який припадають електрони Mn – четвертий. Попередній підрівень – 3d може бути заповнений десятьма електронами. Але у Mn на 3d знаходяться тільки 5 електронів, тобто попередній підрівень не заповнений. Тому валентні електрони Mn – $\dots 3d^5 4s^2$ або $\dots 4s^2 3d^5$.



– графічне зображення валентних електронів Mn по енергетичних комірках

	n	l	m_l	m_s
$3d^1$	3	2	-2	-1/2
$3d^2$	3	2	-1	-1/2
$3d^3$	3	2	0	-1/2
$3d^4$	3	2	+1	-1/2
$3d^5$	3	2	+2	-1/2
$4s^1$	4	0	0	-1/2
$4s^2$	4	0	0	+1/2

Запишемо кожен електрон окремо та квантові числа: n – головне, l – орбітальне, m_l – магнітне та m_s – спінове. Головне квантове число (n) електрона вказує на номер енергетичного рівня. Тому для $3d^1 - 3d^5$ електронів енергетичний рівень дорівнює трьом, а для $4s^1, 4s^2$ електронів – чотирьом.

Орбітальне квантове число (l) електрона вказує на енергетичні підрівні електрона в атомі: s, p, d, f , яким відповідають чисельні значення – 0, 1, 2, 3. Тому значення l для всіх d -електронів однакові – 2, а для s -електронів – 0.

Кількість орбіталей на тому чи іншому підрівні зумовлена магнітним квантовим числом $m_l = 2l + 1$ і маємо для s -підрівня – 1, для p – 3, для d – 5, для f – 7 енергетичних комірок. Кожна комірка має своє значення, яке визначається за формулою $m_l = -l \dots 0 \dots +l$.

Так, енергетична комірка на s -підрівні – одна, її магнітне квантове число набуває значення «0».

На p -підрівні – 3 енергетичні комірки, які мають значення m_l – «-1», «0», «+1». На d -підрівні – 5 комірок зі значенням m_l – «-2», «-1», «0», «+1», «+2». Так само для f -підрівня значення m_l становить «-3», «-2», «-1», «0», «+1», «+2», «+3».

Таким чином, для $3d^1$ електрона m_l дорівнює «-2», а для $4s^1$ – «0».

Спінове квантове число (m_s) характеризує рух електрона навколо власної осі. Кількість руху електрона квантується і може набувати значення $+1/2$ та $-1/2$. Усі паралельні електрони набувають однакових значень: для $3d^1-3d^5$ і $4s^1$ це значення «-1/2», а у $4s^2$ – антипаралельного електрона – «+1/2».

Приклад 3. Згідно з правилами Клечковського підтвердити порядок заповнення енергетичних рівнів та підрівнів.

Розв'язання. Порядок послідовного заповнення рівнів та підрівнів відповідає найменшому запасу енергії. Тому сума енергії на рівнях і підрівнях, які визначаються головним (n) та орбітальним (l) квантовими числами згідно з першим правилом Клечковського повинна послідовно зростати:

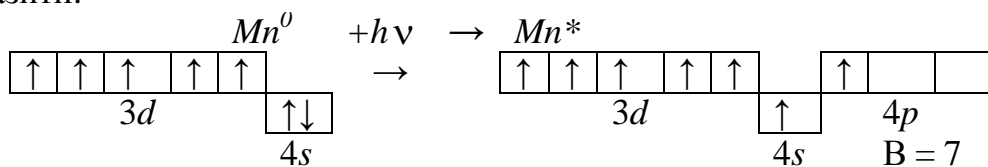
	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	$4s^2$	$3d^5$
n	1	2	2	3	3	4	3
l	0	0	1	0	1	0	2
$n+l$	1	2	3	3	4	4	5

тому що s -, p -, d -, f -підрівням відповідають чисельні значення 0, 1, 2, 3.

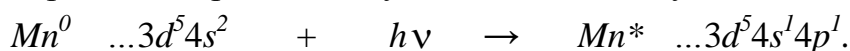
За другим правилом Клечковського: при однакових значеннях сум ($n + l$) у першу чергу заповнюються орбіталі підрівня з меншим значенням головного квантового числа n . Тому при однаковому значенні сум $n + l$ для $2p^6$ і $3s^2$ та $3p^6$ і $4s^2$ спочатку заповнюються орбіталі $2p$ і $3p$, потім $3s$ і $4s$.

Приклад 4. Записати електронні формули атомів у збудженому стані та визначити їх максимальну валентність.

Розв'язання. Валентні електрони $Mn \dots 3d^5 4s^2$ можна графічно відобразити:



Звідси бачимо, що на $4s$ -орбіталі маємо 2 спарених електрони. Якщо додати квант енергії, то їх можна розпарувати, тобто один з електронів перевести на більш високий підрівень. На наступному $4p$ підрівні маємо вільні енергетичні комірки. Туди після одержання додаткової енергії перейде один електрон з $4s$ -орбіталі і отримаємо збуджений стан атому Mn^* .

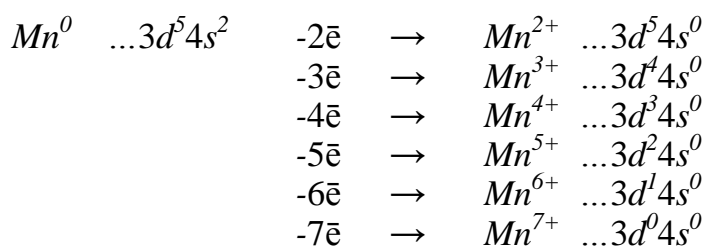
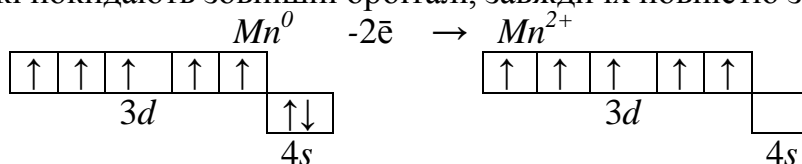


У збудженому стані атома зростає валентність. Вона визначається за кількістю неспарених електронів. Для Mn^* валентність дорівнює 7.

Збуджених станів може бути декілька. Це залежить від кількості пар спарених електронів.

Приклад 5. Записати електронні формули йонів з характерним ступенем окиснення для їх атомів.

Розв'язання. Йони утворюються коли атом приймає чи віддає електрони. Атом Mn не може прийняти електрони, бо зовнішній підрівень $4s$ у нього заповнений – на ньому 2 електрони. А попередній $3d$ підрівень, на якому 5 електронів, не може приймати електрони, бо він закритий – «екранований» зовнішніми $4s$ -електронами. Тому атом Mn може тільки віддавати електрони. Електрони, які покидають зовнішні орбіталі, завжди їх повністю звільнюють:



Звідси зрозуміло, що у Mn можуть бути 7 ступенів окиснення: $Mn^0, Mn^{+2}, Mn^{+3}, Mn^{+4}, Mn^{+5}, Mn^{+6}, Mn^{+7}$.

2.4 Запитання для самоперевірки

1. Записати електронні формули атомів Mg, Si, Cl і графічно зобразити розміщення електронів за енергетичними комірками.
2. Максимальне число електронів, які можуть займати p -підрівень, дорівнює:
(а) 1; (б) 2; (в) 6; (г) 8.
3. На зовнішньому енергетичному рівні атома Сульфуру міститься електронів:

- (а) 2; (б) 4; (в) 6; (г) 8.
- Скільки завершених енергетичних рівнів міститься в атомах хімічних елементів із протонними числами: а) 4; б) 10; в) 17? Відповідь пояснити.
 - Число протонів у ядрі атома Феруму дорівнює: (а) 2; (б) 8; (в) 26; (г) 56.
 - Заповнення електронами *p*-підрівня відбувається в атомі:
(а) Калію; (б) Сульфуру; (в) Гелію; (г) Алюмінію.
 - Число електронів на зовнішньому електронному *p*-підрівні атома Хлору дорівнює:
(а) 7; (б) 3; (в) 5; (г) 6.
 - Елемент, атом якого має конфігурацію $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ – це:
(а) Al; (б) Ca; (в) Cl; (г) Na.
 - Запишіть електронну конфігурацію атома Калію.
 - Електронна конфігурація $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ відповідає атому:
(а) Кальцію; (б) Калію; (в) Скандію; (г) Аргону.
Скласти схему розподілу електронів даного атома за енергетичними комірками.
 - Електронну конфігурацію атома інертного газу має:
(а) Te^{2-} ; (б) Cu^+ ; (в) Fe^{2+} ; (г) Cr^{3+} .
 - Число електронів у йоні Хрому ${}^{52}_{24}Cr^{3+}$ дорівнює:
(а) 21; (б) 24; (в) 27; (г) 52.
 - Частинки Ne^0 , Na^+ , F^- мають однакове:
(а) нуклонне число; (б) число нейтронів;
(в) число електронів; (г) протонне число.
 - Скорочена електронна конфігурація основного стану $\dots 3d^5 4s^2 4p^0$ відповідає атому із зарядом ядра:
(а) 20; (б) 25; (в) 30; (г) 35.
 - Серед наведених позначень електронних конфігурацій неможливими є:
(а) $1p^1$; (б) $1s^2$; (в) $2d^4$; (г) $3f^2$.
Відповідь мотивуйте.
 - Одну вільну *p*-орбіталь має на зовнішньому електронному рівні атом:
(а) Берилію; (б) Алюмінію; (в) Карбону; (г) Скандію.

3 ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

3.1 Види хімічного зв'язку

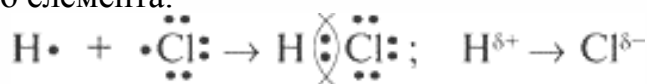
Атоми різних елементів, що входять до складу простих або складних речовин, утримуються разом завдяки наявності хімічного зв'язку. В утворенні хімічного зв'язку беруть участь кулонівські сили, носіями яких є електрони та ядра атомів. Хімічний зв'язок виникає внаслідок електростатичної взаємодії позитивно заряджених ядер і негативно заряджених електронів.

Існує кілька видів хімічного зв'язку.

Ковалентний зв'язок. Зв'язок, який здійснюється за допомогою спільних електронних пар, називається **ковалентним**. Він може виникати між однаковими атомами неметалів, наприклад, H_2 , O_2 , Cl_2 , і такий зв'язок називається **ковалентним неполярним**:



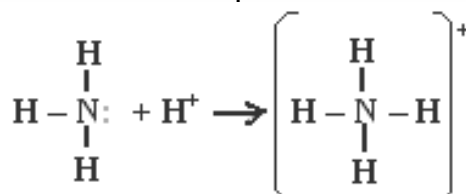
А може виникати між атомами різних неметалів, наприклад, HCl , H_2O , NH_3 , і такий зв'язок називається **ковалентним полярним**. Полярність зв'язку виникає внаслідок зміщення спільної електронної пари у бік більш електронегативного елемента:



При цьому на атомі більш електронегативного елемента виникає частковий негативний заряд (-), а на атомі менш електронегативного елемента виникає частковий позитивний заряд (+). Молекула перетворюється на диполь.

Диполь – це система двох зарядів, однакових за величиною і протилежних за знаком.

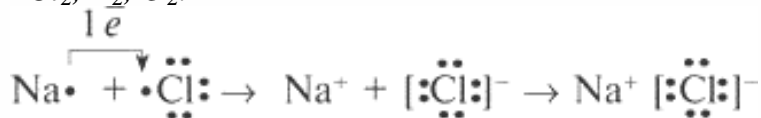
Різновидом ковалентного полярного зв'язку є зв'язок, утворений за донорно-акцепторним механізмом. **Донорно-акцепторним механізмом** називається механізм утворення ковалентного зв'язку за рахунок неподільної пари електронів одного атома і вільної орбіталі іншого:



Такий зв'язок є, наприклад, у йонах амонію NH_4^+ , гідроксонію H_3O^+ .

Йонний зв'язок. Хімічний зв'язок, зумовлений електростатичним притяганням різнойменно заряджених йонів, на які перетворюються атоми внаслідок віддавання або приєднання електронів, називається **йонним**.

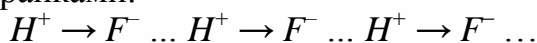
Йонний зв'язок утворюється між атомами таких елементів, які значно відрізняються за своєю електронегативністю. Це типові метали Na , K , Ca і типові неметали Cl_2 , F_2 , O_2 .



Металічний зв'язок. **Металічний зв'язок** – це тип хімічного зв'язку, зумовлений взаємодією валентних електронів (електронного газу) з позитивно зарядженими йонами кристалічних ґраток металів.

Металічний зв'язок є делокалізованим: він не має певної спрямованості, оскільки в його утворенні беруть участь усі атоми й електрони шматка металу.

Водневий зв'язок. **Водневий зв'язок** – це приклад міжмолекулярного хімічного зв'язку. Він виникає між атомами Гідрогену однієї молекули і атомом дуже електронегативного елемента іншої молекули. На письмі водневий зв'язок позначається трьома крапками:



Водневий зв'язок відіграє важливу роль під час асоціації молекул, у процесах розчинення, кристалізації, електролітичної дисоціації тощо [5].

3.2 Особливості ковалентного зв'язку

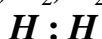
Хімічний зв'язок у будь-якій молекулі або речовині залежить від розподілу в ній електронної густини. За характером цього розподілу хімічні зв'язки підрозділяють на ковалентні, йонні і металічні.

Основні положення методу валентних зв'язків (ВЗ) можна сформулювати так: а) кожен ковалентний зв'язок утворюється парою електронів з антипаралельними спінами; б) при утворенні ковалентного зв'язку валентні орбіталі атомів перекриваються таким чином, що між взаємодіючими атомами збільшується електронна густина; в) направленість ковалентного зв'язку визначається характером перекривання електронних хмар взаємодіючих атомів.

Основними параметрами зв'язку є його *енергія*, *довжина* і *напряменість*. Мірою міцності хімічного зв'язку служить енергія зв'язку. Це енергія, яку потрібно затратити для руйнування зв'язку – розділення зв'язаних у молекулу атомів на вільні. У зворотному процесі – утворенні зв'язку – ця енергія виділяється. Вимірюється вона в кДж/моль або в еВ на один зв'язок. Під довжиною зв'язку розуміють відстань між ядрами сусідніх атомів у молекулі, коли енергія системи мінімальна. Довжина зв'язку вимірюється ангстремами Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ м} = 10^{-8} \text{ см} = 10^{-4} \text{ мкм} = 0,1 \text{ нм}$).

Кожен атом може утворити з іншими атомами обмежене число зв'язків. Ця властивість ковалентного зв'язку називається *насичуваністю*. У методі ВЗ число зв'язків (*ковалентність*, КВ) визначається числом неспарених валентних електронів.

У залежності від співвідношення відносних електронегативностей (*ЕН*) атомів, що утворюють зв'язок, розрізняють *полярний* і *неполярний ковалентні зв'язки*. Якщо зв'язок утворений атомами з однаковою *ЕН*, загальні електронні пари будуть належати обом атомам в однаковій мірі, і утворений зв'язок буде неполярним. Наприклад, у гомоядерних (утворених однаковими атомами) молекулах H_2 , O_2 , N_2 :



Коли зв'язок утворюється атомами з різними *ЕН*, спільна електронна пара зміщується у бік атома більш електронегативного елемента, й утворений зв'язок стає полярним. На більш електронегативному атомі виникає деякий надлишок негативного заряду (δ^-), а на менш електронегативному – його недостача (δ^+), і двохатомна молекула являє собою диполь.

Відстань між центрами ваги позитивного і негативного зарядів називається довжиною диполя l . Кількісною мірою полярності зв'язку служить дипольний момент μ , що дорівнює добуткові довжини диполя l на його електричний заряд q , тобто $\mu = l \cdot q$. Одиниця виміру дипольного моменту зв'язків та молекул – **дебай**, позначається D ($1D = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ ДКл} \cdot \text{м}$). Кількісно про полярність зв'язку можна судити також за різницею електронегативностей атомів (*ЕН*). Чим вона більша, тим полярність зв'язку вища.

Повний перехід загальної електронної пари до більш електронегативного елемента призводить до утворення йонного зв'язку. Йонний зв'язок утворюється тоді, коли атоми, що беруть участь в утворенні хімічного зв'язку, сильно відрізняються електронегативністю. Наприклад, Na і F утворюють NaF – сполуку з йонним зв'язком.

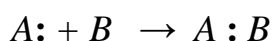
Хімічні зв'язки формуються електронами не тільки на незмінних АО, а і на «змішаних», так званих *гібридних орбіталях*. Це відбувається тоді, коли в утворенні зв'язку беруть участь електрони різних, але близьких за енергією орбіталей, наприклад, *s*- і *p*-електрони одного рівня. При гібридизації первісна форма й енергія атомних орбіталей змінюються і утворюються гібридні орбіталі, нової, вже однакової форми й енергії. Число гібридних орбіталей завжди дорівнює сумарному числу вихідних орбіталей. Крім того, гібридна електронна хмара асиметрична: має більшу витягнутість по одну сторону від ядра. Тому хімічні зв'язки, утворені за участю гібридних орбіталей, мають більшу міцність. В той же час, гібридні орбіталі через взаємне відштовхування розташовуються в просторі найбільш симетрично (під максимальним кутом

одна до одної). Найбільш розповсюджені типи гібридизацій і просторові структури молекул наведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Типи гібридизацій і просторові структури молекул

Тип гібридизації	Розміщення електронних пар	Структура і склад сполук	Приклади сполук
sp	Лінійне	Лінійна AX_2	$BeH_2, BeCl_2, CO_2$
sp^2	Трикутне	плоска тригональна AX_3 , кутова зігнута AX_2	$SO_3, BF_3, NO_3^-, CO_3^{2-}$ $SO_2, O_3, SnCl_2$
sp^3	Тетраедричне	тетраедр AX_4 тригональна піраміда AX_3 кутова зігнута AX_2	$CH_4, CF_4, NH_4^+, SO_4^{2-}$ NH_3, PF_3, SO_3^{2-} H_2O, H_2S, OF_2
sp^3d	Тригональне-біпірамідальне	тригональна біпіраміда AX_5 неправильний тетраедр AX_4 Т-подібна AX_3 Лінійна AX_2	PCl_5, PF_5, AsF_5 $SF_4, TeCl_4$ ClF_3 XeF_2, ICl_2^-
sp^3d^2	Октаедричне	октаедр AX_6 квадратна піраміда AX_5 плоский квадрат AX_4	SF_6, PF_6^-, SiF_6^{2-} IF_5, SbF_5^{2-} XeF_4, ICl_4^-
sp^3d^3	Пентагонально-біпірамідальне	пентагональна біпіраміда AX_7 неправильний октаедр AX_6	IF_7 XeF_6

Можливий і *інший* механізм утворення ковалентного зв'язку, а саме, при взаємодії частинок, одна з яких має неподілену пару електронів ($A:$), інша – вільну орбіталь (B):



Частинка, що надає для зв'язку електронну хмару, називається *донором*. Частинка з вільною орбітальною, що приймає цю електронну пару, називається *акцептором*. Механізм утворення ковалентного зв'язку у такий спосіб називається *донорно-акцепторним* [1, 2, 6].

3.3 Сили міжмолекулярної взаємодії, агрегатний стан речовини

Вивчаючи властивості різних речовин, поряд з внутрішньо молекулярною взаємодією, зумовленою дією валентних (хімічних) сил, слід враховувати і міжмолекулярну взаємодію.

Міжмолекулярна взаємодія. Між молекулами може відбуватись як електростатична, так і донорно-акцепторна взаємодія. Сили електростатичної молекулярної взаємодії, виникнення яких не супроводжується передачею атомами електронів, називаються *силами Ван-дер-Ваальса*. Їх поділяють на *орієнтаційну, індукційну і дисперсійну* взаємодії.

Орієнтаційна взаємодія виявляється між полярними молекулами. При зближенні вони орієнтуються таким чином, що різнойменно заряджені кінці їх диполів притягаються і молекули орієнтуються по прямій. Чим більш полярні молекули, тим сильніше вони притягуються і тим сильнішою є орієнтаційна взаємодія.

Індукційна взаємодія. Якщо зустрічаються полярні й неполярні молекули, то полярні молекули поляризують неполярні, внаслідок чого останні стають індуковано полярними. Між постійним диполем полярної молекули і індукованим диполем неполярної молекули виникає індукційна взаємодія, при якій індукований диполь збільшує дипольний момент полярної молекули.

При взаємодії двох полярних молекул у них під дією власних електричних полів виникають додатково індуковані диполі. Тому загальна взаємодія складається з орієнтаційного й індукційного ефектів.

Дисперсійна взаємодія. Всередині неполярних молекул постійно відбувається перерозподіл електронної густини внаслідок руху електронів в атомах і коливання ядер. Це приводить до синхронної появи і зникнення миттєвих мікродиполів, за рахунок яких молекули притягуються одна до одної. Дисперсійні сили універсальні. Вони діють як між усіма видами молекул, так і між атомами та іонами.

Слід зазначити, що загальна енергія притягання між молекулами є сумою орієнтаційної, індукційної та дисперсійної взаємодій.

$$E = E_{орієнт} + E_{індуки} + E_{диспер}$$

Енергія кожного виду цих сил у явищах міжмолекулярної взаємодії різна. Так, наприклад, для молекул Ar , H_2 , Ne , $E_{диспер} = 100\%$, для молекул NH_3 $E_{диспер} = 50\%$, $E_{орієнт} = 44,6\%$, $E_{індуки} = 5,4\%$.

Відносно прості форми організації речовини – атоми, йони, молекули – у стандартних умовах індивідуально не існують. Вони взаємодіють одна з одною й утворюють сукупність частинок – різні речовини. Залежно від природи частинок і характеру взаємодії між ними розрізняють певні агрегатні стани.

Тверді речовини можуть перебувати в аморфному і кристалічному станах. Речовини в аморфному стані не мають упорядкованої структури. До них належить багато полімерів, смоли, янтар (бурштин), силіцій, селен тощо. Серед аморфних матеріалів найвідомішим є скло, тому аморфний стан ще називають склоподібним. У речовин у кристалічному стані складові частинки мають упорядковане просторове розташування.

Регулярне розміщення частинок у твердому тілі зображується у вигляді ґраток, у вузлах яких містяться ті або інші частинки, з'єднані уявними лініями, що утворюють так звані кристалічні ґратки.

Кристалічні ґратки – це розташування у просторі атомів, молекул, йонів у певному порядку.

На основі різної природи частинок, які містяться у вузлах кристалічних ґраток, і різних хімічних зв'язків між ними усі кристали поділяються на молекулярні, атомні, йонні та металічні. Залежно від цього й кристалічні ґратки поділяють на відповідні типи (рис. 3.1) [4].

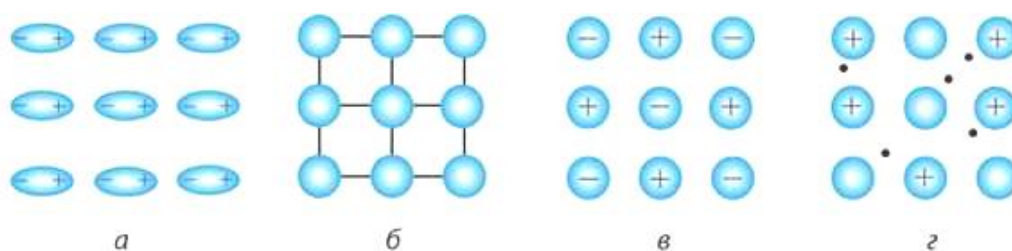


Рис. 3.1 – Типи кристалічних ґраток:
а – молекулярні; б – атомні; в – йонні; г – металічні

Молекулярні кристали. У вузлах молекулярних кристалічних ґраток (рис. 3.1, а) містяться молекули (полярні та неполярні), зв'язані між собою слабкими міжмолекулярними силами, зокрема водневими зв'язками. Наприклад, кристали льоду складаються з молекул води, які утримуються в ґратці водневими зв'язками, що значно слабкіші за сили ковалентного зв'язку. Тому речовини з молекулярними ґратками мають невелику твердість, вони легкоплавкі й леткі. До таких речовин належать кристали йоду, хлору, бром, водню, кисню, азоту, інертних газів, «сухого льоду» CO_2 , амоніаку, метану та майже всіх органічних сполук:

а) неполярні молекули: $Cl_2, F_2, Br_2, I_2, O_2, N_2, P_4, S_8, CH_4, C_2H_2, CO_2$ тощо.

б) полярні молекули: $H_2O, NH_3, HF, HCl, H_2S, P_2O_5, SO_3$ та ін.

Атомні кристали. У вузлах атомних кристалічних ґраток містяться атоми, сполучені між собою міцними ковалентними зв'язками (рис. 3.1, б).

Тому речовини з таким типом кристалічних ґраток характеризуються великою твердістю, дуже високими температурами плавлення і кипіння; вони нелеткі, практично не розчиняються в жодних розчинниках, електричний струм не проводять. Атомні ґратки мають лише деякі речовини в твердому стані – алмаз С, силіцій, бор, силіцій(IV) оксид, силіцій(IV) карбід: $C, Si, As, Se, Sb, Te, SiC, SiO_2, BN$ та інші.

Йонні кристали. У вузлах йонних кристалічних ґраток містяться позитивно і негативно заряджені йони – як прості (Na^+, K^+, Cl^-, S^{2-}), це сполуки – оксиди лужних і лужноземельних металів, галогеніди, сульфідні та ін. солі, так і складні йони: $SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, NH_4^+$ (рис. 3.1, в). Вони сполучені один з одним силами електростатичного тяжіння. До них належать солі, гідроксиди. Речовини з йонними ґратками мають порівняно високу твердість; вони доволі тугоплавкі, майже нелеткі та крихкі.

Металічні кристали. У вузлах металічних кристалічних ґраток містяться атоми і позитивно заряджені йони. Між ними – «електронний газ», розподілений по всьому металу (рис. 3.1, г). Отже, валентні електрони атомів не локалізовані. Між позитивно зарядженими йонами металічних елементів та нелокалізованими електронами існує електростатична взаємодія. Речовини з металічними ґратками – метали – мають різні температури плавлення, здебільшого високі. Це Fe, Co, Ag, Cu, Al, Na та інші метали. Вони нелеткі (крім ртуті), тверді, пластичні, ковкі. Мають високу електро- та теплопровідність.

Тип кристалічної ґратки чітко визначає фізичні властивості речовини. Чим міцніший зв'язок між структурними частинками кристалічної ґратки, тим переважно вищі твердість речовини і температура плавлення. Міцними є атомні та металічні ґратки, а молекулярні мають незначну міцність і невисокі температури плавлення, особливо якщо у вузлах ґратки містяться неполярні молекули.

Тверді тіла перебувають у двох станах: **аморфному** і **кристалічному**. **Аморфний стан** характеризується хаотичним розміщенням частинок у просторі. Для аморфного стану характерна **ізотропія** властивостей, тобто фізичні властивості у різних напрямках однакові. Прикладом аморфного стану можуть бути скло, смола, пластмаса, твердий клей тощо. У кристалічному стані молекули, атоми чи йони речовин знаходяться тільки в певних точках простору, що мають назву вузлів кристалічної ґратки.

Для кристалічного стану характерна *анізотропія* властивостей кристалу (міцність, електро- і теплопровідність, оптичні властивості тощо у різних напрямках різні). Для кристалічного стану речовини характерні явища *ізо- і поліморфізму*.

Ізоморфізм – це явище полягає в тому, що різні хімічні речовини мають однакову кристалічну ґратку. Наприклад, галуни: $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; $KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

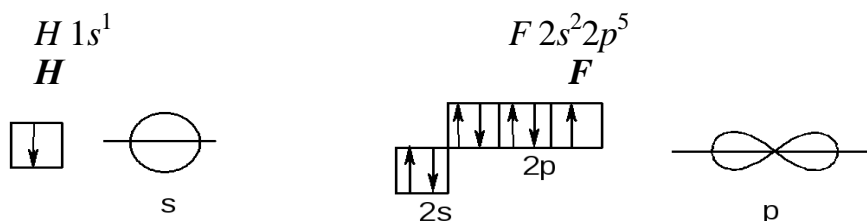
Поліморфізм – це явище, коли одна й та сама речовина має кілька кристалічних структур. Наприклад, оксид цинку має різні кристалічні ґратки і відповідно забарвлення кристалів біле й жовте.

3.4 Пояснення на прикладах

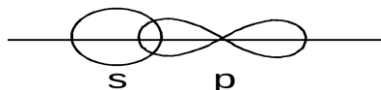
Приклад 1. Складіть електронну схему утворення з атомів молекул HF і O_2 . Які зв'язки, *сигма-*, *пі-* чи *дельта-*, утворюються в цих молекулах?

Розв'язання.

а) Молекула HF складається з атомів H і F . Запишемо електронні формули атомів цих елементів і визначимо, які електрони є валентними в кожного з них:

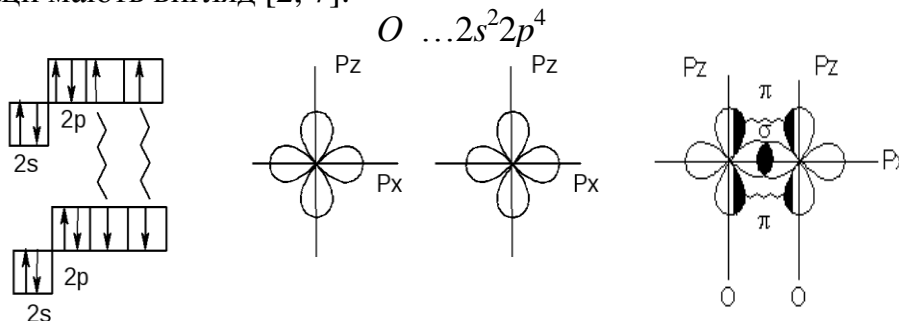


В утворенні зв'язку $H-F$ беруть участь неспарені s -електрон атома Гідрогену і p -електрон атома Флуору. Їх орбіталі перекриваються уздовж лінії утворення зв'язку й утворюють HF .



Зв'язок між двома атомами, напрямлений вздовж прямої, що сполучає їх ядра, який збігається з віссю симетрії електронних хмар, називається *сигма-зв'язком* (σ -зв'язком).

б) Молекула кисню складається з двох атомів Оксигену. Їхні електронні конфігурації мають вигляд [2, 7]:



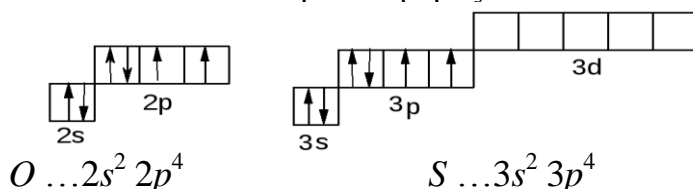
Неспареними електронами у кожного атома Оксигену є два p -електрони. У разі утворення кратних (подвійних, потрійних) зв'язків, як правило, тільки один із них може бути σ -зв'язком. Інші зв'язки, утворені за участю p -електронів, називаються *пі-зв'язками* (π -зв'язками). Зв'язок, що виникає

внаслідок взаємодії *p*-електронних хмар, *орієнтованих перпендикулярно* до осі зв'язку, називається (*π-зв'язком*).

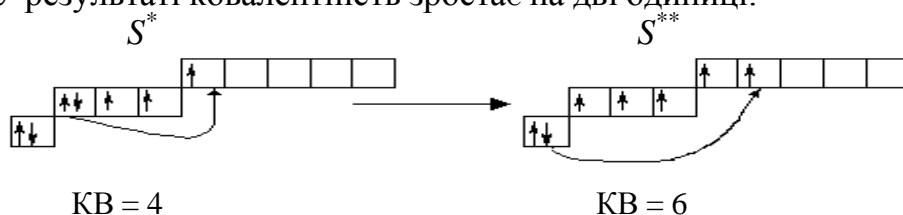
При утворенні молекули кисню, між атомами Оксигену утвориться один *σ-зв'язок* і один *π-зв'язок* (за рахунок неспарених *p*-електронів). Вони орієнтовані у перпендикулярних площинах.

Приклад 2. Визначити **ковалентність** Оксигену та Сульфуру в стаціонарному і збудженому станах.

Розв'язання. Запишемо електронні формули атомів Оксигену і Сульфуру:



У стаціонарному (незбудженому) стані і атом Оксигену, і атом Сульфуру мають по два неспарених валентних електрона. Отже, ковалентність Оксигену і Сульфуру дорівнює двом ($KB = 2$). В атомі Сульфуру 6 валентних електронів розташовані на III енергетичному рівні, на якому є ще вакантні орбіталі *d*-підрівня (на відміну від атома Оксигену). Тому при підведенні енергії атом Сульфуру переходить у збуджений стан: його спарені електрони розпарюються, після чого один з них переходить (промотується) на вільну орбіталь вищого підрівня. У результаті ковалентність зростає на дві одиниці:



Приклад 3. Як змінюється **полярність зв'язку** в ряду: *HF, HCl, HBr, HI*?

Розв'язання. Оцінимо полярність зв'язку в кожній молекулі, обчисливши різницю електронегативностей атомів, які утворюють зв'язок:

<i>H - F,</i>	<i>H - Cl,</i>	<i>H - Br,</i>	<i>H - I</i>
<i>EH</i> 2,1 4,0	2,1 3,0	2,1 2,9	2,1 2,6
<i>ΔEH</i> 1,9	0,9	0,8	0,5

Різниця ΔEN у ряду зменшується, отже, полярність зв'язку в ряду *HF, HCl, HBr, HI* також зменшується.

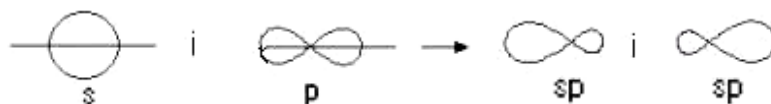
Приклад 4. Визначте **тип гібридизації і геометрію молекул** *BeCl₂, AlCl₃, і SiH₄*.

Розв'язання. а) Розглянемо електронну структуру атомів *Be* і *Cl*.

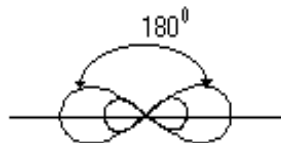
У стаціонарному стані атом Берилію не має неспарених валентних електронів і не може утворити зв'язки шляхом їх спарювання з електронами інших атомів. У збудженому стані один з електронів промотується на вільну *p*-орбіталь і тепер атом Берилію спроможен надавати для утворення зв'язку *s*- і одну *p*-орбіталь:



Різні за формою й енергією *s*- і *p*-орбіталі гібридизуються й утворюють дві *sp*-гібридні орбіталі, розташовані одна відносно одної під кутом 180° :

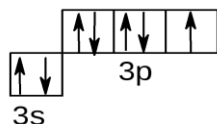


або якщо розглядати їх разом:

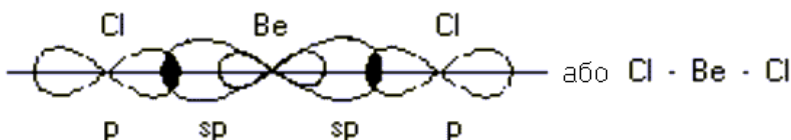


Такий тип гібридизації називається sp-гібридизацією.

Валентною орбітальною атома хлору є p-орбіталь ($Cl \dots 3s^2 3p^5$):

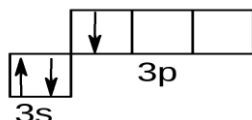


Отже, ковалентні зв'язки в молекулі $BeCl_2$ утворюються перекриванням sp-гібридних орбіталей атома Берилія з двома p-орбітальми двох атомів Хлору:

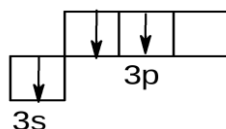
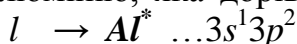


Зв'язки спрямовані під кутом 180° , молекула $BeCl_2$ має лінійну форму.

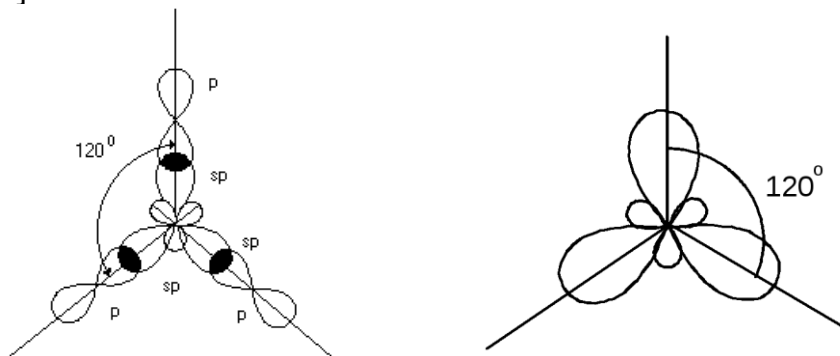
б) Електронна структура валентної оболонки атома Алюмінію має вигляд: $Al \dots 3s^2 3p^1$:



У стаціонарному стані атом Алюмінію має один неспарений електрон і може утворити за обмінним механізмом лише один хімічний зв'язок. Ковалентність атома Алюмінію, яка дорівнює трьом, можлива у збудженому стані атома:



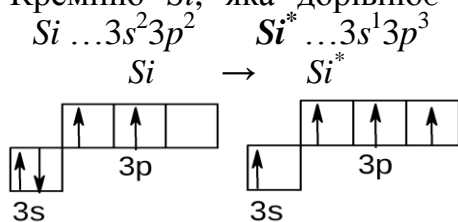
Одна s- і дві p-орбіталі атома Алюмінію в момент утворення зв'язку перетворюються на три sp^2 -гібридні орбіталі, розташовані в одній площині під кутом 120° [6].



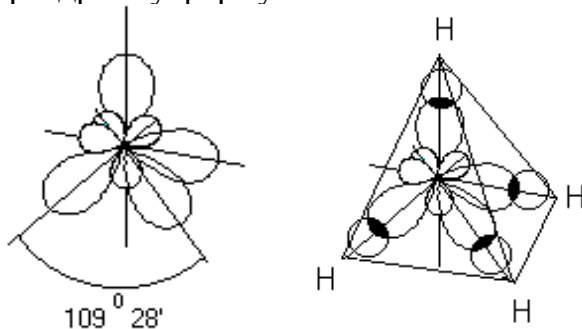
Такий тип гібридизації називається sp^2 -гібридизацією. Ковалентні зв'язки у молекулі $AlCl_3$ утворюються перекриванням трьох sp^2 -гібридних орбіталей

атома Алюмінію з трьома p -орбітальми трьох атомів Хлору. Гібридні зв'язки спрямовані під кутом 120° . Ядра всіх взаємодіючих атомів лежать в одній площині. Молекула має форму плоского трикутника.

в) Ковалентність Кремнію Si , яка дорівнює чотирьом, можлива при збудженні його атома:



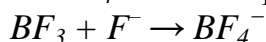
При гібридизації однієї s - і трьох p -орбіталей атома Кремнію утворюються чотири sp^3 -гібридні орбіталі, спрямовані від центра тетраедра до його вершин під кутом $109^\circ 28'$. Такий тип гібридизації називається sp^3 -гібридизацією. Ковалентні зв'язки в молекулі SiH_4 утворюються шляхом перекривання чотирьох sp^3 -гібридних орбіталей атома Кремнію з чотирма s -орбітальми чотирьох атомів Гідрогену ($H \ 1s^1$). Молекула SiH_4 , що утворюється, має тетраедричну форму.



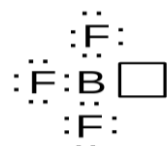
Крім розглянутих вище, існують і інші типи гібридизації. У елементів третього і наступних періодів в утворенні гібридних орбіталей і відповідних їм просторових конфігурацій молекул можуть брати участь d - і f -орбіталі, наприклад, sp^2d -, sp^3d -, sp^3d^2 -гібридизації [3].

Приклад 5. Описати з позиції методу ВЗ утворення йона тетрафтороборату BF_4^- .

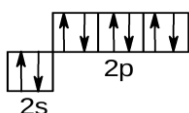
Розв'язання. Утворення йона BF_4^- можна представити так:



В утворенні молекули BF_3 беруть участь 3 електрони атома Бора і три електрони трьох атомів Флуору за схемою:

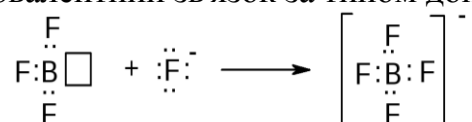


Зі схеми видно, що у атома Бора є вакантна (вільна) орбіталь. Отже, в утворенні ковалентного зв'язку за донорно-акцепторним механізмом атом Бору може виступати у ролі акцептора. Електронна структура валентної оболонки йона F^- має вигляд: $F^- \ 2s^2 2p^6$.



Йон флуору, що має чотири неподілені пари електронів, є донором

електронів. Надаючи одну з чотирьох неподілених електронних пар атому Бору, йон F^- утворить з ним ковалентний зв'язок за типом донорно-акцепторного.



3.5 Запитання для самоперевірки

1. Визначте тип хімічного зв'язку, ковалентність і ступінь окиснення елементів у наступних сполуках: а) H_2S , Cl_2 , KI , NH_4Cl , NH_3 ; б) HF , CCl_4 , O_2 , N_2 , KF .
2. Визначте валентність і ступінь окиснення азоту і вуглецю в молекулах: а) N_2 , NH_3 , N_2H_4 , NH_2OH , NF_3 ; б) CH_4 , CCl_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_2H_2 .
3. Чому дорівнює ковалентність фосфору у стаціонарному та збудженому станах? Які атомні орбіталі беруть участь в утворенні сполук PCl_3 і PCl_5 ?
4. У стаціонарному чи збудженому стані знаходяться атоми Фосфору, Сульфуру і Арсену при утворенні молекул: PCl_3 та PCl_5 ; H_2S та SO_3 ; AsH_3 та H_3AsO_4 ?
5. Зобразіть електронну схему утворення молекул Cl_2 , H_2 , N_2 . Поясніть, чому молекула азоту має високу міцність?
6. Чому вода і фтороводень, маючи меншу молекулярну масу, киплять при більш високих температурах, чим водневі сполуки їхніх аналогів по підгрупі?
7. Простежте утворення йона $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ за методом ВЗ. Яка геометрія цього йона?
8. Визначте тип гібридизації атомних орбіталей і геометрію молекул у сполуках: а) SiF_4 , BeF_2 , AlF_3 ; б) BeH_2 , SiH_4 , BBr_3 .
9. Поясніть, чому максимальна ковалентність Фосфору може дорівнювати п'яти, а у Нітрогену такий валентний стан відсутній?
10. Які типи хімічного зв'язку між атомами є в йоні NH_4^+ ? Покажіть схему утворення цього йона з молекули NH_3 , електрони яких орбіталей можуть брати участь у їх утворенні?
11. Що розуміють під гібридизацією атомних орбіталей і з чим вона пов'язана?
17. Які умови необхідні для виникнення водневого зв'язку?
18. Які види взаємодії можуть виявлятися між молекулами і від яких факторів вони залежать?
19. Які особливості дисперсійних сил взаємодії між частинками?
20. Назвати типи кристалічних ґраток і навести приклади речовин до кожного з них.
21. У чому полягає принципова відмінність властивостей йонного та ковалентного зв'язку?
22. Які особливості металічного зв'язку порівняно з іншими типами хімічного зв'язку?

4 ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕБІГУ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Термодинаміка – це наука, яка вивчає взаємні перетворення різних видів енергії, можливість і напрямок хімічних процесів.

Системою називають будь-яку частину Всесвіту, ізольовану від навколишнього середовища.

Термодинамічна система – це газ, рідина, розчин, тверде тіло, тобто будь-яка сукупність дуже великого числа частинок. Наприклад, газ, поміщений в циліндр – проста термодинамічна система, вода-лід-пара, які знаходяться у рівновазі – складна система.

Макроскопічна система – це система, фізичні властивості якої (маса, об'єм, тиск, температура) можна визначити експериментально. Система називається **рівноважною**, якщо макроскопічні властивості її постійні в часі.

Фаза – частина системи, однорідна в усіх точках за хімічним складом та фізичними властивостями і відокремлена від інших частин системи поверхнею поділу. Перехід з одного стану в інший називається **фазовим**.

Наприклад: лід-вода-водяна пара.

Розрізняють такі види систем:

- *ізолювані* – не обмінюються із навколишнім середовищем ні масою, ні енергією;
- *закриті* – здійснюють обмін з навколишнім середовищем енергією, але не масою, наприклад розчини в нагрівачах, холодильниках;
- *відкриті* – обмінюються з навколишнім середовищем і масою, і енергією, наприклад, жива клітина, організм.

Стан системи визначається її термодинамічними параметрами або функціями.

Основні термодинамічні функції:

U – *внутрішня енергія* (сукупність всіх видів енергій частинок в системі, це є частина її повної енергії);

H – *теплоємність (ентальпія)*, $H = U + PV$;

S – *ентропія*: $\Delta S = Q_T/T = \Delta H/T$;

G – *ізобарно-ізоермічний потенціал* або *енергія Гіббса* (вільна енергія):
 $G = H - TS$;

A – *енергія Гельмгольца*: $A = U - TS$.

Хімічна термодинаміка вивчає рівновагу хімічних реакцій, фазові переходи і фазовий стан, вивчає наскільки повно відбувається реакція, передбачає можливість здійснення тієї чи іншої реакції.

Перший закон термодинаміки: *енергія замкненої системи є величиною сталою*. Це означає, що підведена до системи теплота Q витрачається на зміну її внутрішньої енергії ΔU і на виконання роботи A . У математичному вираженні:

$$Q = \Delta U + W;$$
$$\Delta U = U_2 - U_1,$$

де Q – кількість теплоти, що поглинає система;

ΔU – приріст внутрішньої енергії;

W – сумарна робота, яку виконала система.

Суму ($U + PV$) називають *ентальпією* – H , тобто:

$$H = U + PV.$$

Важливо знати зміну ентальпії – ΔH :

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

Тоді $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$, або $\Delta U = \Delta H - P\Delta V$.

Під час ізобарних процесів ($P = const$), крім зміни внутрішньої енергії ΔU в системі за рахунок зміни об'єму виконується певна робота, яка дорівнює добутку тиску P на зміну об'єму системи ΔV : $W = P\Delta V$.

Отже, тепловий ефект реакції дорівнює: $Q = \Delta U + P\Delta V$; взявши, що $U + PV = H$, матимемо, що для ізобарного процесу тепловий ефект реакції дорівнює зміні ентальпії системи:

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

ΔH можна визначити за молярною теплоємністю (Дж/(моль·К)) речовини при $P = const$:

$$\Delta H = Q_p = \ln C_p \Delta T$$

Під час **ізохорних процесів** ($V = \text{const}$, $\Delta V = 0$): $Q_v = \Delta U$, вся теплота, підведена до системи, витрачається на збільшення U .

Під час **ізотермічних процесів** ($T = \text{const}$, $U = \text{const}$, тобто $\Delta U = 0$):

$$Q_T = W = P \cdot \Delta V; \quad dQ_T = PdV.$$

Для одного моль ідеального газу $P = RT/V$, тоді:

$$W = RT \ln(V_2/V_1) = RT \ln(P_1/P_2).$$

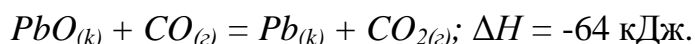
В адіабатичних процесах ($\Delta Q = 0$): $W = -\Delta H$, тобто робота виконується за рахунок зменшення внутрішньої енергії.

Тепловий ефект реакції – це кількість виділеної ($-\Delta H$) або поглинутої ($+\Delta H$) теплоти.

В хімічній термодинаміці тепловий ефект екзотермічних реакцій позначають зі знаком «-» (система віддає теплоту) або зі знаком «+» (система поглинає теплоту).

Знання теплового ефекту реакції необхідне для розрахунку теплового балансу в хімічному реакторі з метою безпечного проведення реакції для конструювання двигунів, в біохімії, медицині, техніці [3, 4].

Термохімічні рівняння. Хімічні рівняння, в яких зазначений тепловий ефект реакції, називаються **термохімічними рівняннями реакцій**, наприклад:



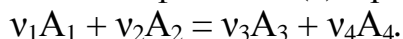
Це означає, що при відновленні 1 моль PbO Карбон (II) оксидом виділяється 64 кДж теплоти. Скорочення «к», «г», «р» вказують на агрегатний стан речовини. Теплові ефекти реакції вивчає термохімія.

4.1 Закони термохімії

В основі термохімічних розрахунків лежать два основні закони.

1. **Закон Лавуазьє-Лапласа:** «Тепловий ефект прямої реакції дорівнює тепловому ефекту зворотної реакції з протилежним знаком».
2. **Другий закон термохімії (закон Гесса, 1840 р., російський вчений):** «Сумарний тепловий ефект ряду послідовних хімічних реакцій дорівнює сумарному тепловому ефекту будь-якого іншого ряду реакцій з тими самими початковими і кінцевими продуктами реакції».

Висновок із закону Гесса: тепловий ефект хімічної реакції дорівнює сумі теплот утворення продуктів реакції за вирахуванням суми теплот утворення вихідних речовин з урахуванням коефіцієнтів (ν) в рівнянні реакції. Для реакції

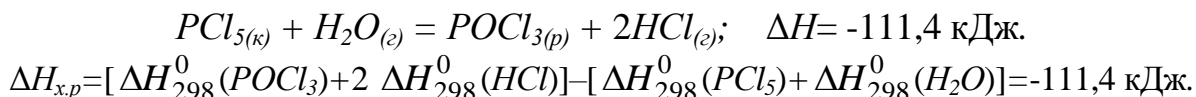


$$\Delta H_p = (\nu_3 \Delta H_{298}^0 A_3 + \nu_4 \Delta H_{298}^0 A_4) - (\nu_1 \Delta H_{298}^0 A_1 + \nu_2 \Delta H_{298}^0 A_2),$$

де ΔH_{298}^0 – теплота утворення; $\Delta \nu = (\nu_3 + \nu_4) - (\nu_1 + \nu_2)$ – зміна кількості речовини.

До термохімічних рівнянь можна застосовувати всі алгебраїчні дії: множення, ділення, перенесення членів рівняння із однієї частини в іншу із протилежним знаком та ін.

Наприклад, розглянемо термохімічне рівняння:



Для термохімічних даних вибрані стандартні умови: температура 298,16 К (25 °С) і 103,3 кПа (760 мм рт. ст., 1 атм).

Тепловий ефект (ентальпія) реакції ΔH_{298}^0 за стандартних умов, віднесений до 1 моль речовини, називається **стандартним тепловим ефектом реакції**.

Теплові ефекти реакції можна розрахувати за теплотами утворення, теплотами згорання речовин, теплотами нейтралізації, розчинення та теплотами інших процесів.

Теплотою утворення (ΔH_{298}^0) складної речовини називають стандартний тепловий ефект утворення 1 моль її із простих речовин.

ΔH_{298}^0 простих речовин дорівнює нулю.

Теплотою згорання речовин називається стандартний тепловий ефект $\Delta H_{згор}^0$ реакції його згорання в кисні до вищих оксидів або до відповідних оксигеновмісних сполук.

В довідникових таблицях вказуються стандартні теплоти утворення ΔH_{298}^0 , які відомі для багатьох речовин (додаток 4).

За теплотами згорання:

$$\Delta H_{x,p} = \sum \nu \Delta H_{згор. \text{ вих. реч.}} - \sum \nu \Delta H_{згор. \text{ прод. реакц.}}$$

Теплотою нейтралізації називають тепловий ефект взаємодії 1 моль еквівалента кислоти і 1 моль еквівалента основи.

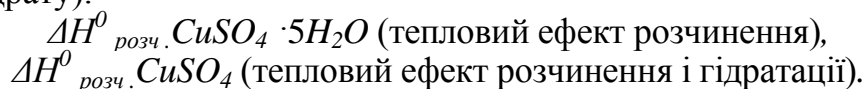
Для всіх сильних кислот і основ теплота нейтралізації дорівнює:



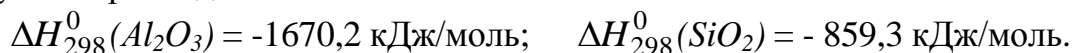
У випадку слабких кислот або слабких основ тепловий ефект реакції буде нижчий, що зумовлено гідролізом солей, які утворюються.

Теплотою розчинення речовини називається тепловий ефект реакції розчинення 1 моль речовини.

Знаючи тепловий ефект розчинення кристалогідрату і безводної солі, можна обчислити теплоту гідратації цієї солі (тобто теплоту утворення кристалогідрату).



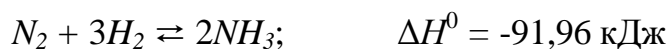
Знаючи теплоти утворення речовин, можна обчислити теплові ефекти реакції за їх участю і передбачити їх ймовірний напрямок хоча б за не дуже високих температур. Величина ΔH_{298}^0 наближено характеризує стійкість сполук. Наприклад:



Ці сполуки досить стійкі, для їх розкладу необхідні високі температури. Знак «+» біля ΔH_{298}^0 свідчить про реакційноздатні сполуки.

Ентропія. Енергія Гіббса. Ентальпійний і ентропійний фактори хімічного процесу.

Системи мають тенденцію переходити в стан із найменшою внутрішньою енергією і досягати найбільш стійкого стану. Тому атоми об'єднуються в такі молекули, в результаті яких виділяється найбільша кількість енергії (закон мінімуму енергій). Найбільш імовірні ті реакції, в ході яких зростає число частинок. Наприклад, для реакції



- а) мінімуму енергії системи відповідає аміак;
- б) найбільша ймовірність стану системи – азотно-воднева суміш.

Обидва ці фактори, а також результат їх сумісної дії можна виразити кількісно через термодинамічні функції. Іншими словами, самодовільно можуть відбуватися екзотермічні реакції (*принцип Бертоло*). Однак, тепловий ефект реакції не завжди є критерієм, за яким однозначно можна визначити самодовільність того чи іншого процесу, тому що самодовільно можуть відбуватись і деякі ендотермічні реакції.

В хімічних реакціях проявляється закон діалектики єдності і боротьби протилежностей. З одного боку, система прагне до впорядкованості (агрегації), до зменшення H , а з іншого – до неупорядкованості (деагрегації). Перша тенденція наростає зі зниженням температури, а друга – з її підвищенням.

Для кількісної оцінки відносної ймовірності двох станів системи, або для оцінки ступеня неупорядкованості, введено нову функцію – **ентропію** S (введена німецьким вченим К. Клаузіусом, 1885 р.). Основною властивістю ентропії є: у будь-якій замкнутій системі, яка змінює свій стан у бік рівноваги, ентропія обов'язково зростає. Тобто за будь-яких самодовільних змін в ізольованій системі ентропія завжди зростає.

Перехід системи з більш впорядкованого до менш впорядкованого стану супроводжується збільшенням ентропії. Чим більша ентропія, тим більш неупорядкована система. Рівноважний стан характеризується максимальною неупорядкованістю і найбільшим значенням ентропії.

Зрозуміло, що ентропія зростає в результаті перетворення твердих речовин на рідину, рідин на газ, а також під час розчинення речовин. У всіх цих випадках спостерігається зменшення порядку в розташуванні частинок системи. Навпаки, під час конденсації, кристалізації ентропія речовин зменшується.

Отже, ймовірність стану речовини (газу, рідини, кристалу) можна охарактеризувати як певну властивість системи, яка кількісно виражається ентропією.

Ентропія пов'язана з термодинамічною ймовірністю реалізації даного стану системи рівнянням:

$$S = K \cdot \ln W,$$

де K – константа Больцмана; W – термодинамічна ймовірність, або число можливих мікростанів, які можуть реалізуватись для даного макростану системи.

Ентропію S , [Дж/(моль·К)] відносять до певної кількості речовини і до певних умов так само, як і ентальпію. З поняття ентропія випливає, що за абсолютного нуля ентропія чистого ідеального кристалу дорівнює нулю.

Виходячи з цього, можна обчислити абсолютні значення ентропії за різних температур.

Ентропія залежить від агрегатного стану речовини. $S_{(г)} > S_{(р)} > S_{(к)}$.

1. Ентропія алотропічних модифікацій тим менша, чим твердіша речовина (алмаз – $S_{298}^0 = 2,38$; графіт – $S_{298}^0 = 5,74$);
2. Чим більш складна будова молекули, тим більшою є ентропія ($O_2 - S_{298}^0 = 205,03$; $O_3 - S_{298}^0 = 238,8$);
3. Ентропія пари значно більша за ентропію рідини ($H_2O_{пар} - S_{298}^0 = 188,74$; $H_2O_p - S_{298}^0 = 69,96$; $H_2O_{лід} - S_{298}^0 = 39,33$);
4. Ентропія типових сполук, наприклад солей або за однакового валентного стану елементів, мало відрізняється одна від одної.

Обчислення ΔS^0 здійснюється аналогічно обчисленню ΔH^0 за законом Гесса.

Ентальпійний і ентропійний фактори.

З розглянутого вище видно, що на перебіг хімічного процесу можуть впливати два фактори: ентальпійний та ентропійний. Самодовільному перебігу процесу сприяє зменшення ентальпії системи, тобто від'ємне значення ΔH . Для хімічних перетворень це, як правило, означає утворення більш складних частинок із менш складних. Крім того, самодовільний перебіг процесу характеризується збільшенням ентропії або додатним значенням ΔS . Додатна величина ΔS свідчить про тенденцію частинок до подрібнення. Кожна із цих протилежних тенденцій залежить від природи речовини і умов, за яких відбувається процес (T, P , співвідношення між реагентами та ін.) [1, 3].

В стані рівноваги (обидві тенденції однакові) $\Delta H = T\Delta S$, де ΔH – ентальпійний фактор, а $T\Delta S$ – ентропійний (в кДж/моль). Це рівняння є універсальним (характеризує стан даної системи в умовах рівноваги, коли швидкості протилежних процесів, які в ній відбуваються, стають рівними). Звідси можна розрахувати зміну ентропії в рівноважному процесі:

$$\Delta S = \Delta H / T.$$

Як видно, ентальпійний та ентропійний фактори мають протилежний характер. Можливість перебігу хімічного процесу визначають за енергією Гіббса:

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

Це математичний вираз другого закону термодинаміки. За постійної температури і тиску умовою принципової можливості перебігу реакції є від'ємне значення ΔG , тобто $\Delta G < 0$. Якщо реакція відбувається в прямому напрямку, то в зворотному напрямку за даної температури та тиску і концентрації речовини (для реакції в розчинах) вона відбуватися не може, тому що в цьому випадку $\Delta G > 0$. Ця нерівність є індикатором принципу неможливості процесу.

Коли в системі настає істинна хімічна рівновага, то $\Delta G_{P,T} = 0$, тому що $\Delta H = T\Delta S$. За цих умов можна розрахувати температуру початку реакції:

$$T = \Delta H / \Delta S.$$

При $PV = const$ напрямок реакції визначається за зміною енергії Гельмгольца ΔF .

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S.$$

Отже, за виразом $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ можна зробити такі висновки:

1. За низьких температур $\Delta H > T\Delta S$, напрямок реакції визначається ентальпійним фактором: $\Delta G \approx \Delta H$, тобто знаком ΔH .
2. За високих температур: $T\Delta S > \Delta H$, тому напрямок визначається ентропійним фактором (прагненням до розриву зв'язків): $\Delta G \approx T\Delta S$.
3. ΔG обчислюють згідно із законом Гесса, так як і ΔH та ΔS , враховуючи, що ΔG простих речовин дорівнює 0.
4. Враховують температуру:

$$\Delta G_T = \Delta G_{298} - \Delta S(T - 298 \text{ K}).$$

4.2 Пояснення на прикладах. Термодинамічні розрахунки

Приклад 1. При сполученні 2,1 г заліза із сіркою виділилось 3,77 кДж теплоти. Обчислити теплоту утворення ферум(II)сульфіду.

Розв'язання. $Fe_{(к)} + S_{(к)} = FeS_{(к)}; \quad \Delta H^\circ = ?$
 В результаті взаємодії 2,1 г Fe виділилось 3,77 кДж
 56 г Fe - x кДж

$$x = \frac{56 \cdot 3,77}{2,1} = 100,53 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^\circ = -100,53 \text{ кДж/моль}$$

Приклад 2. Які із перерахованих нижче оксидів можуть бути відновлені воднем до вільного металу за 298 К: CaO, NiO?

Розв'язання.

а) $CaO_{(к)} + H_{2(г)} = Ca_{(к)} + H_2O_{(г)}$
 $\Delta G^\circ_{298} = \Delta G^\circ_{298}(H_2O) - \Delta G^\circ_{298}(CaO) = -228,6 - (-604,2) = 375,6 \text{ кДж/моль.}$
 Таким чином $\Delta G^\circ_{298} > 0$, отже, реакція неможлива.

б) $NiO_{(к)} + H_{2(г)} = Ni_{(к)} + H_2O_{(г)}$
 $\Delta G^\circ_{298} = \Delta G^\circ_{298}(H_2O) - \Delta G^\circ_{298}(NiO) = -228,6 - (-211,6) = -17 \text{ кДж/моль.}$
 Таким чином $\Delta G^\circ_{298} < 0$, отже, реакція можлива.

Приклад 3. Реакція відбувається за рівнянням:



Визначте можливість самодовільного перебігу реакції за стандартних умов. При якій температурі почнеться розклад NH_4Cl ?

Розв'язання: Обчислимо ΔG за рівнянням:

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

Функції стану визначаємо:

$$\Delta H_{x.p.} = \sum n\Delta H^\circ_{298 \text{ утв. (кінц.)}} - \sum n\Delta H^\circ_{298 \text{ утв. (вихідн.)}},$$

де \sum – сума.

$$\begin{aligned} \Delta S_{x.p.} &= \sum nS^\circ_{298 \text{ утв. (кінц.)}} - \sum nS^\circ_{298 \text{ утв. (вихідн.)}} \\ \text{Тому: } \Delta H_{x.p.} &= (\Delta H^\circ_{298}(NH_3) + \Delta H^\circ_{298}(HCl)) - \Delta H^\circ_{298}(NH_4Cl) = \\ &= (-46,19 - 32,30) - (-313,39) = 176,9 \text{ кДж/моль,} \end{aligned}$$

де ΔH°_{298} – табличні значення.

$$\begin{aligned} \Delta S_{x.p.} &= (S^\circ_{298}(NH_3) + S^\circ_{298}(HCl)) - S^\circ_{298}(NH_4Cl) = \\ &= (192,5 + 186,7) - 94,56 = 284,6 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} = 0,2846 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К)} \\ \Delta G_{x.p.} &= 176,9 - 0,2846 \cdot 298 = 176,9 - 84,8 = 92,1 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Оскільки $\Delta G_{x,p} > 0$, то за стандартних умов реакція неможлива, відбувається зворотна реакція. Обчислюємо температуру, при якій $\Delta G_{x,p} = 0$, тобто $\Delta H = T\Delta S$:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{176,9}{0,2846} = 621,5 \text{ К.}$$

Відповідь: реакція можлива при температурі 621,6 К ($621,5 - 273 = 348,8 \text{ }^\circ\text{C}$).

Приклад 4. Визначте зміну ентропії ΔS процесу плавлення 90 г льоду, тобто фазового переходу $H_2O(k) - H_2O(p)$, за стандартних умов.

Розв'язання: Функція стану ΔS може бути обчислена:

$$\Delta S_{x,p} = \sum n S_{298}^{\circ} \text{ умв. (кінц.)} - \sum n S_{298}^{\circ} \text{ умв. (вихідн.)}$$

$$\Delta S_{\text{плав.}} = S_{298}^{\circ} H_2O(p) - S_{298}^{\circ} H_2O(k) = 70,1 - 39,3 = 30,8 \text{ Дж/(моль К)}.$$

Обчислюємо число моль льоду ν :

$$\nu = \frac{m}{M} = \frac{90 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 5 \text{ моль.}$$

Зміна ентропії при плавленні 90 г льоду дорівнює:

$$\Delta S_{\text{плав}} = 30,8 \text{ Дж/(моль К)} \cdot 5 \text{ моль} = 154 \text{ Дж/К.}$$

Відповідь: $\Delta S_{\text{плав}} = 154 \text{ Дж/К} = 0,154 \text{ кДж/К.}$

4.3 Запитання для самоперевірки

- Що розуміють під терміном «термодинамічна функція стану»? Доведіть, що внутрішня енергія системи є термодинамічною функцією стану.
- У чому полягає спільна властивість теплоти і роботи?
- Запишіть математичний вираз першого закону термодинаміки.
- У якому із процесів розширення ідеального газу виконується найбільша робота: ізотермічному, ізобарному чи адіабатному?
- Доведіть, що значення теплового ефекту для реакції утворення Сульфур(IV) оксиду із газоподібного кисню і твердої сірки при сталому тиску і сталому об'ємі однакові.
- Як залежить тепловий ефект від температури і чим визначається характер цієї залежності?
- В якому з процесів: ізотермічному, адіабатному, ізохорному, ізобарному – при зворотному їх перебігу не відбувається зміни ентропії системи?
- Які параметри системи необхідно підтримувати сталими, щоб за знаком зміни ентропії визначити напрямок самодовільного процесу?
- В якому із зворотних процесів за участю 1 моль ідеального газу зміна ентропії буде найбільшою:
 - ізобарне нагрівання від 300 до 400 К;
 - ізохорне нагрівання від 300 до 400 К;
 - ізотермічне розширення від 300 до 400 м³;
 - адіабатне розширення від 300 до 400 м³?
- Розрахувати значення теплового ефекту реакції: $4NH_{3(g)} + 3O_{2(g)} = 4N_{2(g)} + 6H_2O_{(l)}$. Зробити висновок щодо теплового ефекту реакції.

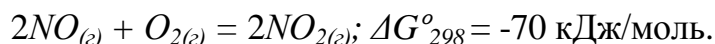
4.4 Основні фактори, що впливають на швидкість хімічних реакцій

Швидкість і механізм хімічних реакцій вивчає хімічна кінетика. Важливість цього питання можна показати на наступних прикладах:



Не дивлячись на те, що $\Delta G_{298}^{\circ} < 0$, через низьку швидкість реакція

практично не відбувається.



Ця реакція відбувається за кімнатної температури практично миттєво.

Основна задача хімічної кінетики – можливість керування хімічним процесом з метою прискорення або сповільнення швидкості реакцій, досягнення максимально високого виходу продукту реакції.

В хімічних реакціях можуть брати участь газоподібні, рідкі або тверді речовини. Тому розрізняють гомогенні та гетерогенні реакції.

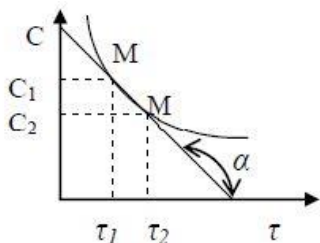
Гомогенні реакції відбуваються в однорідному середовищі (газові суміші, рідкі розчини).

Гетерогенні реакції – в неоднорідному середовищі, коли речовини знаходяться в різних фазах. Для гомогенних процесів, що відбуваються без зміни об'єму, швидкість хімічної реакції визначають як зміну концентрацій реагуючих речовин або продуктів реакції за одиницю часу. Для гетерогенних реакцій швидкість визначають як число елементарних актів реакції, які відбуваються в одиницю часу на одиниці поверхні поділу фаз. Середня швидкість реакції дорівнює: $v = -\Delta C/\Delta \tau$, знак «-» означає, що концентрація вихідних речовин зменшується з часом.

Миттєва швидкість реакції виражається першою похідною концентрації «С» [моль/дм³] за часом τ :

$$v = \pm \frac{dC}{dt}.$$

Залежність концентрації вихідної речовини від часу можна представити графіком [3, 4, 8]:

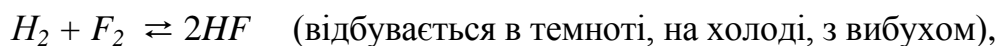


в кожен даний момент часу (наприклад, τ) миттєва швидкість реакції дорівнює тангенсу кута нахилу кривої $v = \operatorname{tg} \alpha$.

Істинна швидкість реакцій дорівнює тангенсу кута нахилу дотичної до кривої залежності концентрації від часу: $v = \operatorname{tg} \alpha$.

Швидкість хімічної реакції залежить:

1. Від природи реагуючих речовин. В цьому випадку велику роль відіграють як внутрішньомолекулярні (хімічні) зв'язки, так і міжмолекулярні (Ван-дер-Ваальса) сили. Реакції:



2. Від стану реагуючих речовин. В цьому випадку дуже важливу роль відіграє агрегатний стан речовини, ступінь дисперсності, чим він більший, тим більша буде поверхня контакту.

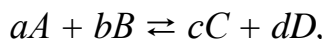
3. Від середовища, в якому відбувається реакція. Так на швидкість реакції у розчинах великий вплив має природа розчинника, можливість утворення водневих зв'язків між молекулами розчинника і розчиненої речовини.

4. Від зовнішніх умов. В цьому випадку велику роль відіграють температура, тиск, наявність каталізатора.

5. Від концентрації. Чим вища концентрація, тим більше частинок речовини знаходиться в одиниці об'єму, тим більша імовірність співударів, що призводить до підвищення швидкості реакції.

Ця залежність визначається **законом дії маси**: за постійної температури швидкість хімічної реакції прямопропорційна добуткові концентрацій реагуючих речовин, які входять до рівняння хімічної реакції у степенях, що дорівнюють їхнім стехіометричним коефіцієнтам (К. Гульдберг, П. Вааге – норвежські вчені; основи для цього закону заклав російський вчений М. М. Бекетов).

Для реакції типу:



закон дії маси виражається співвідношенням:

$$\begin{aligned} v_1 &= k_1 [A]^a \cdot [B]^b && \text{(пряма реакція),} \\ v_2 &= k_2 [C]^c \cdot [D]^d && \text{(зворотна реакція),} \end{aligned}$$

де v_1 і v_2 – швидкість реакцій,

k_1 і k_2 – коефіцієнти пропорційності або сталі швидкості реакцій.

« k » – це швидкість реакції, коли концентрація реагуючих речовин дорівнює 1 моль/дм³. k залежить від природи реагуючих речовин і температури, наявності каталізаторів і не залежить від концентрації;

$[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ – концентрації речовин в моль/дм³;

a , b , c , d – стехіометричні коефіцієнти в рівнянні реакції.

У вираз швидкості реакції не входять концентрації твердих речовин.

Механізм хімічних реакцій. Розрізняють елементарні (одно стадійні) і неелементарні (складні, багатостадійні) реакції, при чому, більшість реакцій – багатостадійні.

Число молекул, які беруть участь в елементарному акті хімічної реакції, називається **молекулярністю** реакції. Це завжди позитивне число, ціле: 1, 2, дуже рідко 3.

Розрізняють:

а) мономолекулярні



б) бімолекулярні



в) тримолекулярні (зустрічаються досить рідко)



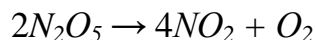
Чотиримолекулярні реакції – невідомі.

Сума показників степенів в кінетичному рівнянні є загальним (сумарним) **порядком реакції**. Він визначає залежність швидкості реакції від концентрації. Порядок і молекулярність реакції не завжди співпадають. Порядок реакції може бути:

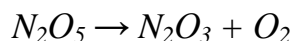
- **нульовим**, коли швидкість реакції не залежить від концентрації в об'ємі (відбувається на поверхні різних речовин);
- **першим**: $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$, $v_1 = k [\text{H}_2]$, а молекулярність реакції дорівнює 2;
- **другим**, коли сума показників степенів дорівнює двом:

$$v_1 = k[\text{A}]^2 \quad \text{або} \quad v_1 = k [\text{A}] [\text{B}].$$
- а також **дробним** – у випадку багатостадійних реакцій, коли найбільш повільні із них визначають швидкість всієї реакції, а швидкість цих елементарних стадій приблизно однакова, хоча порядок різний.

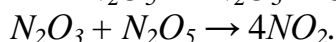
Наприклад, реакція



є реакцією першого порядку. Вона відбувається у дві стадії. Перша стадія – повільна:



і друга:



Тоді, не дивлячись на те, що це бімолекулярна реакція $v_1 = k [\text{N}_2\text{O}_5]^2$, вона відноситься до реакції першого порядку і її швидкість визначається найбільш повільною стадією: $v_1 = k[\text{N}_2\text{O}_5]$ із рівняння реакції [3]



Вплив температури на швидкість реакції.

Температура є важливим фактором, що впливає на швидкість реакції. Підвищення температури значно прискорює хімічний процес. Наприклад, для синтезу 15 % води за 20 °C необхідно 54 млрд років, а за 500 °C – 50 хвилин, при 700 °C – реакція відбувається миттєво. Встановлена така закономірність (*правило Вант-Гоффа*) залежності швидкості реакції від температури: з підвищенням температури на кожні 10 °C швидкість реакції зростає в 2-4 рази (це правило для сучасної хімії представляє лише історичний інтерес, тому що має наближений характер і справедливе тільки для реакцій з малою енергією активації).

Вплив нагрівання на швидкість реакції визначається, в основному, зростанням константи швидкості реакції k , оскільки температура на концентрацію не впливає. Цей вплив характеризується так званим температурним коефіцієнтом швидкості реакції (γ), який дорівнює відношенню константи швидкості при температурі $(t_1 + 10)$ до константи швидкості при температурі t_1 :

$$\gamma_{10} = \frac{k_1 + 10}{k_2},$$

звідси, за правилом Вант-Гоффа:

$$v_{T2} = v_{T1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

де v_{T1} – швидкість реакції за початкової температури,

v_{T2} – швидкість реакції при кінцевій температурі;

γ – температурний коефіцієнт швидкості, який показує, у скільки разів збільшується швидкість реакції з підвищенням температури на кожні 10 °C.

Подібно до нагрівання швидкість реакції зростає під дією світла (видимого, ультрафіолетового), реакції синтезу при цьому називаються *фотосинтезом*, а розкладання – *фотолізом*; під впливом γ -проміння – *радіолізом*.

Енергія активації.

Не кожне зіткнення між молекулами спричиняє утворення нової речовини. В хімічну взаємодію вступають тільки активні молекули, які володіють достатнім запасом енергії для того, щоб подолати сили відштовхування (енергетичний бар'єр) між електронними оболонками. Звідси, молекули, які володіють максимальною енергією, називаються активними, а додаткова енергія, яку необхідно їм надати для переведення в активний стан – **енергією активації** (в кДж/моль). Вона завжди менша, ніж енергія розриву хімічного зв'язку.

Константа швидкості реакції k пропорційна не загальному числу молекул в одиниці об'єму системи, а тільки числу активних із них. Тому, чим вища концентрація активних молекул в системі, тим більша k і тим швидше відбувається хімічний процес. Залежність константи швидкості реакції від температури (від енергії активації) виражається *рівнянням Арреніуса* (теорія активних зіткнень):

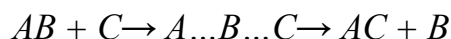
$$k = A \cdot e^{\frac{-E_{ак}}{RT}}$$

де k – константа швидкості; A – передекспоненціальний множник; e – основа натурального логарифма ($e = 2,718$); $E_{ак}$ – енергія активації; R – універсальна

газова стала; T – температура; $e^{\frac{-E_{ак}}{RT}} = \frac{N_{ак}}{N} = a$ – частка активних молекул.

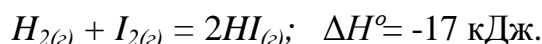
Звідси, константа швидкості реакції тим більша, чим менша енергія активації і чим вища T .

Сучасною теорією хімічної кінетики є *теорія перехідного стану* (активованих комплексів). Так, для реакції типу: $AB + C \rightarrow AC + B$ спочатку утворюється активний комплекс ($A...B...C$), а потім – кінцеві продукти:



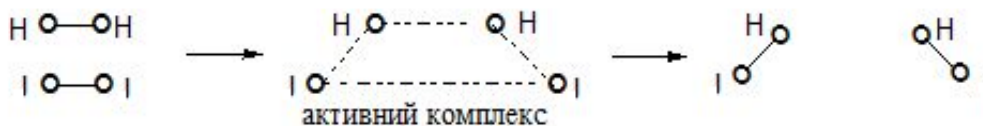
Таким чином, процес розглядається з точки зору структури, енергетичних змін в системі з урахуванням перерозподілу зв'язків та їх послаблення. Різниця між енергією активованого комплексу і середньою енергією молекул вихідних речовин і є енергія активації. Різниця енергій активації прямої ($E_{ак1}$) і зворотної ($E_{ак2}$) реакцій дорівнює тепловому ефекту реакції: $\Delta H = E_{ак1} - E_{ак2}$. Якщо $\Delta H > 0$ (ендотермічна реакція), то $E_{ак1} > E_{ак2}$; якщо $\Delta H < 0$ (екзотермічний процес), то $E_{ак1} < E_{ак2}$. Коли під час розпаду активованого комплексу на продукти реакції енергії виділяється більше, ніж витрачено на активацію молекул вихідних речовин, то реакція буде екзотермічна, а якщо менше – ендотермічна.

Розглянемо реакцію:



Ця реакція може відбуватися такими двома способами:

- а) шляхом дисоціації молекул H_2 і I_2 на атоми із наступною їх взаємодією і утворенням молекули HI ;
- б) активні молекули H_2 і I_2 при зіткненні об'єднуються в проміжний активний комплекс $H_2 \dots I_2$, де зв'язки $H-H$ і $I-I$ значно послаблюються і при розпаді $H_2 \dots I_2$ синхронно рвуться зв'язки $H-H$ і $I-I$, а зв'язки $H-I$ утворюються, що схематично зображають так:

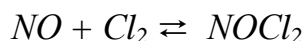
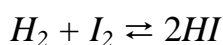


Розраховано, що у випадку а) енергія активації дорівнює 571 кДж/моль, а для випадку б) – 168 кДж/моль [8].

Висновок: шлях реакції через проміжний активний комплекс енергетично більш вигідний, ніж шлях через повний розрив зв'язків молекул, які вступають в реакцію. Більшість реакцій відбувається через стадію утворення проміжних активних комплексів. Отже енергія активації – це енергія, необхідна для переведення реагуючих речовин в стан активного комплексу.

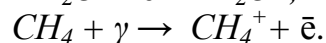
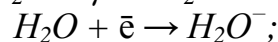
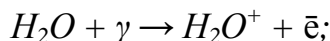
В реакції можуть брати участь атоми, молекули, радикали або йони. У зв'язку із цим розрізняють прості, йонні та радикальні реакції.

Простими називають реакції, які відбуваються між молекулами:



Енергія активації становить 150-450 кДж/моль.

Йонними є реакції, які протікають за участі йонів – заряджених частинок. Енергія активації становить 0-80 кДж/моль. Утворення йонів може відбуватися при дисоціації речовини, під дією електророзряду, наприклад, випромінюванні високих енергій і т. д. Наприклад, дія γ -проміння:

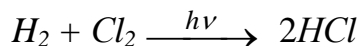


Молекулярні йони є надзвичайно реакційноздатними і за звичайних умов існують лише мільйонні частки секунди.

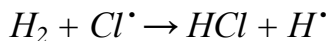
Радикальні реакції – реакції, які відбуваються через проміжне утворення вільних радикалів (останні можна уявити як осколки молекул, що містять непарні електрони).

Сюди відносять і вільні атоми. Енергія активації таких реакцій становить 0-40 кДж/моль.

Ланцюгові реакції (М. М. Семенов, С. Н. Хіншенвуд). Радикальні реакції протікають за ланцюговим механізмом. Їхня особливість полягає в тому, що один первинний акт активації призводить до перетворення великого числа молекул вихідних речовин. Наприклад реакція:



відбувається під час нагрівання або опромінення сонячним світлом. За рахунок поглинання квантів світла ($h\nu$) молекула хлору дисоціює на вільні атоми – радикали Хлору $Cl_2 \xrightarrow{h\nu} Cl^\cdot + \cdot Cl$, які потім реагують з молекулами водню, утворюючи молекулу HCl і атом – радикал H^\cdot , останній взаємодіє з молекулою Cl_2 з утворенням HCl та радикала Cl^\cdot і т. д.



Вище були наведені приклади **нерозгалужених** ланцюгових реакцій

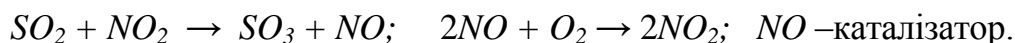
(утворювався один активний центр). На кожен квант світла, що поглинається, утворюється до 100 тисяч молекул HCl . За ланцюговим механізмом відбуваються реакції вибуху, горіння, окиснення вуглеводнів, полімеризації, ядерні реакції.

Каталіз – це селективне прискорення хімічної реакції за наявності речовин-каталізаторів. Він відіграє важливу роль в хімічній технології для вирішення проблем прискорення або сповільнення швидкості хімічних реакцій.

Каталізатори – речовини, які змінюють швидкість хімічної реакції, беручи участь у проміжних стадіях, але самі при цьому не витрачаються. Каталізатори, які прискорюють швидкість реакції, називаються позитивними, а ті, які сповільнюють – негативними (інгібітори, стабілізатори, антикаталізатори). Вони широко використовуються в промисловості і в техніці. **Промотори** – речовини, які підвищують активність каталізаторів; **каталітичні отрути** – речовини, які пригнічують дію каталізаторів (знижують або зовсім знищують їх активність).

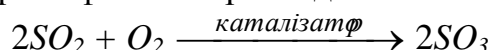
Розрізняють гомогенний та гетерогенний каталіз.

Гомогенний каталіз – реакційна суміш і каталізатор утворюють одну фазу (газ або рідина). Наприклад:



Каталіз пояснюється утворенням проміжних сполук за участі каталізатора (активованих комплексів), наприклад $A + B \rightarrow AB$; $A + K \rightarrow AK$, де K – каталізатор; $AK + B \rightarrow AKB \rightarrow AB + K$; при цьому змінюються термодинамічні параметри: ΔG , ΔH , ΔS , тим самим змінюється константа швидкості і швидкість реакції. Найчастіше каталізатор суттєво знижує $E_{ак}$ процесу і значно підвищує швидкість реакції. (в $10^2 - 10^{20}$ разів) при $A = const$; але є реакції, в яких $E_{ак}$ майже не змінюється, а сильно зростає (на декілька десятитисячних порядків) передекспоненціальний множник A (див. рівняння Арреніуса).

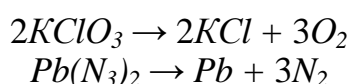
Гетерогенний каталіз характеризується тим, що реакційна суміш і каталізатор утворюють різні фази. Наприклад:



Під час гетерогенного каталізу також утворюються проміжні поверхневі активовані сполуки на активних центрах поверхні каталізатора. Тому, дуже важливе значення в цьому випадку має поверхня контакту, явища адсорбції та хемосорбції.

Оборотність хімічних реакцій. Константа хімічної рівноваги.

Ряд хімічних процесів відбуваються в одному напрямку, такі реакції називаються **необоротними**. Наприклад:

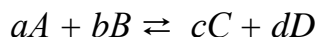


і проходять, доки не витратиться одна із реагуючих речовин, тобто до кінця. Інші реакції (їх більшість) відбуваються як у прямому, так і в зворотному напрямках, тобто є **оборотними**. Такі реакції не проходять до кінця. Наприклад:



В оборотному процесі, коли швидкість *прямої* і *зворотної* реакції стають однаковими, настає момент рівноваги (концентрації речовин не змінюється і називаються *рівноважними концентраціями* за даних умов). Але ні пряма, ні зворотна реакція не припиняються, тобто процес відбувається в обох напрямках із однаковими швидкостями. Тому хімічна рівновага є рівновагою динамічною (рухомою).

Для оборотної реакції:



швидкість реакцій відповідно дорівнює

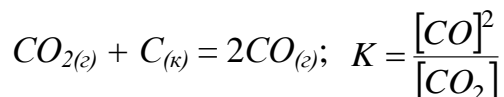
$$v_1 = k_1 [A]^a \cdot [B]^b \quad \text{і} \quad v_2 = k_2 [C]^c \cdot [D]^d$$

в момент рівноваги $v_1 = v_2$:

$$k_1 [A]^a \cdot [B]^b = k_2 [C]^c \cdot [D]^d \quad \text{або} \quad \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = K_c,$$

де K_c – константа хімічної рівноваги, а наведене рівняння, де фігурують рівноважні концентрації $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ – один із виразів закону дії маси для реакцій з простим механізмом.

Константа хімічної рівноваги визначає глибину проходження процесу в момент рівноваги. Чим більше K , тим повільніше взаємодіють речовини. K_c залежить від природи реагуючих речовин і від температури, але не залежить від концентрації реагуючих речовин. Крім концентраційної (кінетичної) константи K_c є термодинамічна константа хімічної рівноваги – K_a , яка містить активні концентрації ($a = f \cdot c$, де f – коефіцієнт активності) або активності a . У вираз константи рівноваги не входять концентрації твердих речовин. Наприклад:



Для визначення константи рівноваги реакції взаємодії між газоподібними речовинами користуються формулою:

$$K_c = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b},$$

в якій реагенти подані рівноважними парціальними тисками P_i .

$$K_p = K_c RT^{\Delta \nu}, \quad \text{якщо} \quad \Delta \nu = 0, \quad K_p = K_c.$$

Константа хімічної рівноваги пов'язана зі зміною стандартного ізобарно-ізотермічного потенціалу хімічної реакції: $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$.

Якщо врахувати, що $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, то після деяких перетворень отримаємо:

$$K = e^{\frac{-\Delta H^{\circ}}{RT}} \cdot e^{\frac{-\Delta S^{\circ}}{R}}; \quad \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H_T^{\circ}}{R} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_2 \cdot T_1}.$$

Для екзотермічної реакції із підвищенням температури константа рівноваги зменшується, а для ендотермічних реакцій зі зростанням температури K_c збільшується. Якщо ΔH прямує до нуля, то температура практично не впливає на константу хімічної рівноваги [8].

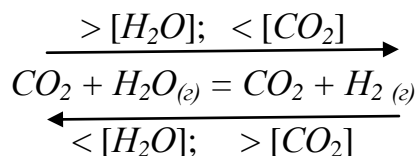
Висновки:

1. Більш негативним значенням ΔG° відповідає більше значення K_c , тобто в рівноважній системі (суміші) переважають продукти взаємодії, і, навпаки, при $\Delta G^\circ > 0$ – в рівноважній суміші переважають вихідні речовини.
2. Константа рівноваги дуже чутлива до зміни температури.
3. Вплив на константу рівноваги природи реагуючих речовин визначає її залежність від ентальпійного та ентропійного факторів.

Знаючи концентрацію вихідних речовин і величину K_c , можна обчислити рівноважні концентрації всіх реагуючих речовин за умов хімічної рівноваги. І, навпаки, за рівноважними концентраціями легко обчислити K_c і вихідні концентрації взятих для реакції речовин.

При зміні температури, тиску або концентрації реагуючих речовин, рівновага порушується, при цьому змінюються рівноважні концентрації всіх речовин, які беруть участь у реакції. В результаті переважного проходження реакції в одному із можливих напрямків встановлюється новий стан хімічної рівноваги, який відрізняється від попереднього. Процес переходу від одного рівноважного стану до іншого називається *зміщенням хімічної рівноваги*. Визначити напрямок, в який зміститься хімічна рівновага, можна за принципом Ле-Шательє: *якщо на систему, яка знаходиться в рівновазі, подіяти ззовні (змінити температуру, тиск чи концентрацію реагуючих речовин), то рівновага зміститься в бік тієї реакції, яка послаблює цю дію*.

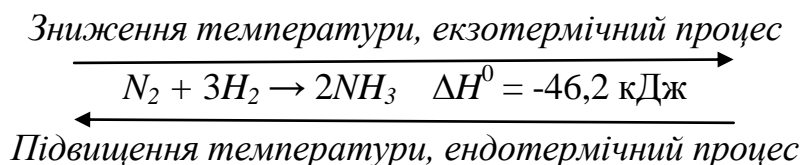
Вплив зміни концентрації на хімічну рівновагу: збільшення концентрації одного із компонентів рівноважної системи призводить до зміщення хімічної рівноваги в бік підсилення тієї реакції, за якої відбувається переробка цього компонента; зменшення концентрації одного із компонентів системи зміщує рівновагу в бік утворення останнього.



В даному випадку практичне значення відіграє питання виходу водню, тому задача полягає в тому, щоб максимально переробити вихідні речовини.

Вплив температури на хімічну рівновагу.

Нагрівання зміщує рівновагу в бік ендотермічного процесу, охолодження, навпаки, – в бік екзотермічного процесу.

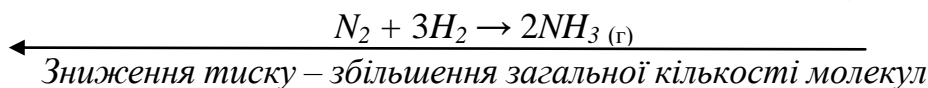


В реакціях, які відбуваються практично без теплових ефектів, зміна температури не призводить до зміщення рівноваги (наприклад, реакції етерифікації). В даному випадку підвищення температури призводить лише до більш швидкого встановлення тієї ж рівноваги, яка була б досягнута в даній системі і без нагрівання, але за довший проміжок часу.

Вплив тиску на хімічну рівновагу.

В лівій частині рівняння в сумі є 4 моль газів, а в правій – 2 моль. При збільшенні тиску рівновага зміщується в бік реакції, яка відбувається зі зменшенням об'єму (вправо), а при зменшенні тиску – в бік реакції, яка відбувається зі збільшенням об'єму (вліво).

Підвищення тиску – зменшення загальної кількості молекул



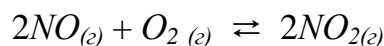
Зниження тиску – збільшення загальної кількості молекул

Якщо в ході оборотної реакції загальне число молекул не змінюється, то зміна тиску не впливає на стан хімічної рівноваги [3, 8].

4.5 Пояснення на прикладах

Приклад 1. В гомогенній системі $2NO_{(г)} + O_{2(г)} \rightleftharpoons 2NO_{2(г)}$ рівноважні концентрації реагуючих речовин при сталій температурі становлять $[NO] = 0,4$ моль/дм³, $[O_2] = 0,2$ моль/дм³, $[NO_2] = 1,2$ моль/дм³. Визначити константу рівноваги та концентрації вихідних речовин.

Розв'язання: Для наведеної системи:



вираз для константи рівноваги має вигляд:

$$K_p = \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2 \cdot [O_2]} = \frac{1,2^2}{0,4^2 \cdot 0,2} = \frac{1,44}{0,16 \cdot 0,2} = 45.$$

За рівнянням 2 моль NO реагує з 1 моль O_2 та утворюється 2 моль NO_2 . На утворення 1,2 моль NO_2 витрачено 1,2 моль NO та 0,6 моль O_2 тоді

$$\begin{aligned} C_{\text{вих}}(NO) &= [NO] + 1,2 = 0,4 + 1,2 = 1,6 \text{ моль/дм}^3 \\ C_{\text{вих}}(O_2) &= [O_2] + 0,6 = 0,2 + 0,6 = 0,8 \text{ моль/дм}^3 \end{aligned}$$

Приклад 2. Визначити як зміниться швидкість прямої та зворотної реакції в системі, якщо тиск зменшиться у 4 рази: $CO_{2(г)} + C(m) = 2CO_{(г)}$

Розв'язання: Згідно із законом дії мас, швидкості реакцій в гетерогенній системі становлять:

$$v_{\text{пр}} = \vec{K} [CO_2] \text{ const} = K' [CO_2] \qquad v_{\text{зв}} = \overset{\leftarrow}{K} [CO]^2$$

Якщо тиск зменшиться у 4 рази (використовуємо тиск (P) замість концентрації (C)), а вирази для швидкостей будуть мати вигляд:

$$v'_{\text{пр}} = \vec{K} [1/4 CO_2] = 1/4 \vec{K} [CO_2] \qquad v'_{\text{зв}} = \overset{\leftarrow}{K} [1/4 CO]^2 = 1/16 \overset{\leftarrow}{K} [CO]^2$$

Співвідношення $\frac{v'_{\text{пр}}}{v_{\text{пр}}} = \frac{\frac{1}{4} K' [CO_2]}{K' [CO_2]} = \frac{1}{4}$, вказує, що швидкість прямої реакції зменшиться у 4 рази.

Співвідношення $\frac{v'_{\text{зв}}}{v_{\text{зв}}} = \frac{\frac{1}{16} K [CO]^2}{K [CO]^2} = \frac{1}{16}$, вказує, що швидкість зворотної реакції зменшиться у 16 разів.

Приклад 3. Визначити як зміниться швидкість реакції в гомогенній системі при зниженні температури з 90 до 60 °С, якщо $\gamma = 3$.

Розв'язання: Згідно з правилом Вант-Гоффа :

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

де v_2, v_1 – швидкості реакцій за температур T_1 та T_2 ,

ΔT – зміна температури.

$$v_2 = v_1 \cdot 3^{\frac{60-90}{10}}, \quad v_2 = v_1 \cdot 3^{\frac{-30}{10}}, \quad v_2 = v_1 \cdot 3^{-3} = 1/9 v_1$$

Відповідь: швидкість реакції зменшиться у 9 разів.

Приклад 4. Як зміниться напрямок хімічної рівноваги в системі, якщо: $P \downarrow, T \uparrow, C_3 \uparrow$; або $P \uparrow, T \downarrow, C_3 \downarrow$.



Розв'язання: Для виявлення впливу температури на зсув рівноваги в системі визначаємо за ΔH , що прямий процес – ендотермічний, а зворотний – екзотермічний.

При підвищенні температури за принципом Ле-Шательє рівновага зрушується в напрямку зворотного процесу, тобто $T \uparrow \rightarrow$, а при $T \downarrow \leftarrow$.

Для визначення дії тиску на рівновагу рахуємо кількість моль газоподібних речовин до та після реакції: 3 та 2 відповідно. При зміні тиску рівновага в системі зрушується: $P \uparrow \rightarrow$ (в напрямку меншої кількості моль газів), $P \downarrow \leftarrow$ (в напрямку більшої кількості газоподібних сполук)

Якщо змінюється кількість третьої речовини – CO_2 , то зсув рівноваги відбудеться в протилежному напрямку: $[CO_2] \uparrow \leftarrow, [CO_2] \downarrow \rightarrow$.

4.6 Запитання для самоперевірки

1. Який термодинамічний потенціал слід вибрати як критерій напрямку реакції, якщо вона відбувається в закритому автоклаві при постійній температурі?
2. Які умови самочинного перебігу процесу?
3. Що розуміють під терміном «активність компонента термодинамічної системи»?
4. Запишіть вираз закону дії мас для реакції:

$$2FeCl_3 + 2KI \rightarrow 2FeCl_2 + I_2 + 2KCl$$
5. Як впливає зростання загального тиску і температури на рівноважний вихід продуктів екзотермічної реакції?
6. Як вплине зміна концентрації вихідних компонентів реакційної суміші на час досягнення рівноваги, величину константи рівноваги?
7. Як експериментально визначити момент досягнення рівноваги в досліджуваній системі?
8. Які зовнішні чинники необхідно змінити для того, щоб збільшити вихід продуктів реакції?
9. На скільки градусів треба підвищити температуру, щоб швидкість реакції збільшилася в 81 раз, якщо температурний коефіцієнт швидкості дорівнює 3?
10. Температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 2. Як зміниться швидкість цієї реакції, якщо температура зменшиться від 70 до 20 °С?
11. Як зміниться швидкість реакцій в прямому та зворотному напрямку при збільшенні об'єму в 2 рази при сталій температурі?



5 ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

5.1 Властивості розчинів електролітів

За здатністю речовин в розчиненому або розплавленому вигляді проводити електричний струм їх поділяють на електроліти (кислоти, основи, солі) і неелектроліти (спирти, етери, вуглеводи та ін.). **Електроліти** – це речовини, розчини або розплави яких проводять електричний струм, тоді як розчини або розплави неелектролітів його не проводять.

Для розчинів електролітів характерні такі ж властивості, як і для розчинів неелектролітів, але експериментально виміряні величини осмотичного тиску, температур кипіння та замерзання значно більші, ніж розраховані за відповідними математичними рівняннями. Вант-Гофф не зміг пояснити причину цього явища, але запропонував використовувати в обчисленнях поправку – **ізотонічний коефіцієнт (i)**. Його можна визначити із таких відношень:

$$i = \frac{P_{\text{осм.факт.}}}{P_{\text{осм.теор.}}} \qquad i = \frac{\Delta t_{\text{факт.}}}{\Delta t_{\text{теор.}}},$$

де $P_{\text{осм. факт.}}$ та $\Delta t_{\text{факт.}}$ – експериментально визначені відповідно осмотичний тиск і температура кипіння (або замерзання) розчину електроліту,

$P_{\text{осм. теор.}}$ та $\Delta t_{\text{теор.}}$ – осмотичний тиск і температура кипіння (або замерзання) розчину електроліту, розраховані за **законами Рауля**.

Тоді $\Delta t_{\text{еб.}}$ та $\Delta t_{\text{кр.}}$ для розчинів електролітів можна розрахувати за формулами:

$$\Delta t_{\text{еб.}} = i \cdot K_{\text{еб}} C_m \qquad \Delta t_{\text{кр.}} = i \cdot K_{\text{кр}} C_m$$

Відхилення від законів Вант-Гоффа і Рауля, характерні для розчинів електролітів, зумовили створення **теорії електролітичної дисоціації** шведським вченим С. Арреніусом (1887 р.).

Головні положення **теорії електролітичної дисоціації** зводяться до такого:

- а) при розчиненні у воді електроліти дисоціюють (розпадаються на позитивно і негативно заряджені частинки (йони); при цьому сума позитивних і негативних зарядів однакова (розчин залишається електронейтральним);
- б) під впливом електричного струму катіони рухаються до катода (негативно заряджений електрод), а аніони до анода (позитивно заряджений електрод);
- в) атоми і йони відрізняються за фізичними, хімічними і біологічними властивостями;
- г) не всі електроліти в однаковій мірі розпадаються на йони, це залежить від природи електроліту, концентрації, характеру розчинника і температури.

Арреніус експериментально дійшов висновку, що в розчині електроліту збільшується число частинок, тому що електроліт в процесі розчинення розпадається на йони. Їхній рух в електричному полі пояснює здатність електролітів проводити електричний струм. Фізичний зміст ізотонічного коефіцієнта, запропонованого Вант-Гоффом, в тому, що він показує, в скільки разів зростає число частинок в розчині електроліту внаслідок дисоціації на йони. Наприклад, для розчину HNO_2 ізотонічний коефіцієнт повинен дорівнювати 2, бо під час дисоціації молекули HNO_2 число частинок в розчині

збільшиться вдвічі ($HNO_2 \rightarrow H^+ + NO_2^-$), для розчину $H_2SO_4 - 3$ ($H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$).

Насправді значення ізотонічного коефіцієнта не набувають цілих чисел. Арреніус припустив, що дисоціація відбувається не повністю і процес дисоціації зворотний.

Для кількісної характеристики співвідношення дисоційованих і недисоційованих молекул електроліту за даних умов Арреніус ввів поняття **ступінь дисоціації** – відношення кількості молекул електроліту, які розпалися на йони (X), до загальної кількості молекул у розчині (n):

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

Ступінь електролітичної дисоціації (α) можна визначити за осмотичним тиском, підвищенням або зниженням температури кипіння чи замерзання розчину. Якщо концентрація розчину C , ступінь електролітичної дисоціації – α , число йонів, одержаних при дисоціації – n , тоді $C\alpha$ буде показувати число молекул, які продисоціювали, а $(C - C\alpha)$ – число недисоційованих молекул, Can – число йонів. Загальне число частинок N у розчині буде дорівнювати:

$$N = C - C\alpha + Can = C[1 + \alpha(n - 1)]$$
$$i = \frac{C[1 + \alpha(n - 1)]}{C} = 1 + \alpha(n - 1) \quad \text{або} \quad \alpha = \frac{i - 1}{n - 1}.$$

За ступенем дисоціації електроліти поділяються на:

- ❖ **сильні** – $\alpha > 30\%$ (кислоти: HCl , HBr , HI , H_2SO_4 , HNO_3 , $HClO_4$; основи $LiOH$, $NaOH$, KOH , $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $La(OH)_3$; розчинні солі);
- ❖ **середні** – $3\% < \alpha < 30\%$ (H_2SO_3 , H_3PO_4);
- ❖ **слабкі** – $\alpha < 3\%$ (H_2S , H_2CO_3 , H_3BO_3 , NH_3 , H_2O).

Ступінь дисоціації залежить:

- ✓ від природи електроліту;
- ✓ від природи розчинника.

За законом Кулона сила взаємодії між зарядженими частинками F дорівнює:

$$F = \frac{e_1 \cdot e_2}{\epsilon \cdot r^2},$$

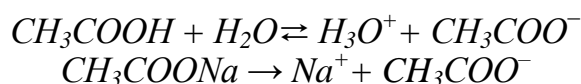
де e_1 і e_2 – заряди йонів;

ϵ – діелектрична проникність (величина, яка показує, у скільки разів сили взаємодії між двома зарядами в даному середовищі менші, ніж у вакуумі);

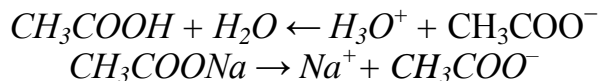
r – відстань між йонами.

Чим вища діелектрична проникність, тим більше значення ступеня дисоціації. Наприклад, $\epsilon(H_2O) = 81$, $\epsilon(\text{бензен}) = 2$, $\epsilon(\text{вакуум}) = 1$, тоді розчин HCl у воді – сильний електроліт, а у бензені – неелектроліт [3, 4].

- від температури (дисоціація – ендотермічний процес, тому з підвищенням температури ступінь дисоціації зростає);
- від концентрації розчину (зі зменшенням концентрації ступінь дисоціації зростає);
- від добавки в електроліт однойменно заряджених йонів, що призводить до зниження ступеня дисоціації



Добавка до розчину оцтової кислоти натрій ацетату (CH_3COONa), який містить CH_3COO^- -йони, згідно з принципом Ле-Шательє, зміщує рівновагу вліво:



(у бік утворення недисоційованих молекул CH_3COOH), тому значення α для оцтової кислоти зменшується.

Розчини сильних електролітів дисоціюють у водних розчинах майже незворотно, але ізотонічний коефіцієнт для сильних електролітів також не набуває цілих чисел, тому що йони сильного електроліту оточені в розчині йонами протилежного знаку, так званою йонною атмосферою, що впливає на швидкість переміщення молекул в електричному полі (зниження електропровідності зі збільшенням концентрації).

Тому розчини сильних електролітів характеризуються, так званим, уявним ступенем дисоціації. Льюїс (США, 1907 р.) ввів поняття про активну (ефективну) концентрацію – **активність** (α) – величину, яку можна підставити у рівняння закону дії мас і це зробить його справедливим для сильних електролітів:

$$\alpha = f \cdot C_M$$

де f – коефіцієнт активності (безрозмірна величина), який вносить поправку на взаємодію даного йона з оточуючим середовищем;

C_M – молярна концентрація розчину.

Для дуже розбавлених розчинів ($C_M > 10^{-4}$ моль/дм³), $f = 1$, тоді $\alpha = C_M$.

Коефіцієнт активності визначають за теорією сильних електролітів Дебая і Хюккеля (1923 р.), f залежить від йонної сили розчину (міри електростатичної взаємодії між йонами):

$$\lg f = -0,5Z^2 \cdot \sqrt{\mu},$$

де Z – заряд йона; μ – істинна сила розчину, це половина суми добутків концентрації C_M йонів, присутніх у розчині, на їх заряд піднесений до квадрата.

$$\mu = 1/2 \sum C_{M_i} Z_i^2$$

5.2 Рівновага в розчинах електролітів

Дисоціація слабких електролітів – процес зворотний (на відміну від дисоціації сильних електролітів), тому для неї справедливі загальні закони рівноваги (принципи Ле-Шательє).

У розчині слабого електроліту встановлюється рівновага між йонами і недисоційованими молекулами:



де K – константа рівноваги або константа дисоціації, а $[K^+]$, $[A^-]$, $[KA]$ – рівноважні концентрації відповідно катіона, аніона і недисоційованих молекул.

Взаємозв'язок між K , α і C виражається законом розведення Оствальда:

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

якщо $\alpha < 5\%$, то $K = C\alpha^2$ звідки: $\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$, а $C = \frac{K}{\alpha^2}$.

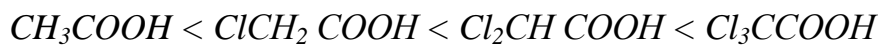
Якщо ступінь дисоціації бінарного електроліту KA дорівнює α , то концентрація йонів K^+ і A^- в розчині буде однаковою і становитиме:

$$[K^+] = [A^-] = \alpha C, \text{ оскільки } \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}, \text{ тоді: } [K^+] = [A^-] = C \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{KC} \text{ звідки}$$

$$C_{\text{йона}} = \sqrt{KC}.$$

Отже при збільшенні концентрації розчину слабого електроліту ступінь дисоціації зменшується, і навпаки, при розбавленні розчину – зростає.

Величина K залежить від характеру хімічного зв'язку в молекулі сполуки, яка дисоціює. Наприклад, в ряду:



K зростає, що пояснюється відтягуванням електронів від карбоксильної групи електронегативним атомом Хлору.

Константа йонізації K – характерна величина для даного електроліту і розчинника, залежить від температури, яка впливає на гідратацію йонів і нейтральних молекул (додаток 5).

Силу електроліту краще характеризувати за величиною K або pK – показника константи дисоціації або силового показника електроліту:

$$pK = -\lg K;$$

$pK < 0$ – дуже сильні електроліти;

$pK 0 \dots 4,5$ – сильні або середньої сили;

$pK 4,5 \dots 9$ – слабкі електроліти;

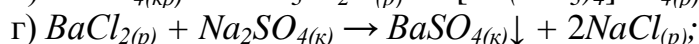
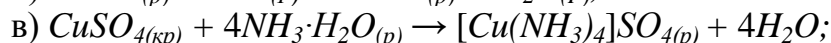
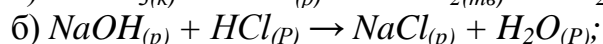
$pK 9 \dots 14$ – дуже слабкі електроліти;

$pK > 14$ – надзвичайно слабкі електроліти.

Якщо відома pK_a («acidum» – кислоти), то можна обчислити pK_b («basicum» – основа):

$$pK_a + pK_b = 14; \text{ тоді } pK_b = 14 - pK_a.$$

Реакції обміну між йонами відбуваються з великими швидкостями. Зміщення рівноваги у бік утворення продуктів реакції спостерігається у тому випадку, коли реакції супроводжуються утворенням газоподібних (летких) речовин (а), слабких електролітів (б), комплексних йонів (в) і осадів (г) (за правилом Бертолле). Наприклад:



Якщо кристали малорозчинної солі побудовані із йонів, то у розчин переходять не молекули, а йони солі. Для малорозчинної сполуки, наприклад $BaSO_4$ або $AgCl$, що перебуває у рівновазі із своїм насиченим розчином, рівняння динамічної рівноваги матиме вигляд:



тобто за сталої температури в одиницю часу в розчин переходить така кількість солі, яка в той же самий час із розчину випадає в осад.

Для наведеного вище процесу за сталої температури можна записати:

$$K = \frac{[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]}{[BaSO_4]},$$

де K – константа рівноваги.

З вище наведеного рівняння випливає, що у насиченому при певній температурі розчині, добуток концентрації йонів малорозчинного електроліту є сталою величиною, яка називається **добутком розчинності**.

$$DP_{BaSO_4} = K[BaSO_4] = [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}].$$

У загальному вигляді вираз добутку розчинності насиченого розчину малорозчинної речовини K_xA_y , що розпадається на йони за рівнянням $K_xA_y \rightleftharpoons xK^{y+} + yA^{x-}$, матиме вигляд:

$$DP_{K_xA_y} = [K^{y+}]^x [A^{x-}]^y$$

Виходячи із значень DP , можна порівнювати розчинність різних сполук, які дисоціюють на однакове число йонів. Знаючи DP , можна знайти концентрацію йонів або солі в насиченому розчині, тобто розчинність цієї солі.

5.3 Пояснення на прикладах

Приклад 1. В одному літрі води розчинили гідроген флуорид кількістю 5 моль. Отриманий розчин містить 0,06 моль йонів Гідрогену. Визначте ступінь дисоціації флуоридної кислоти (у відсотках).

Розв'язання виконано у формі задачі:

Дано:

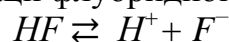
$$v(HF) = 5 \text{ моль}$$

$$v(H^+) = 5 \text{ моль}$$

$$\alpha(HF) = ?$$

Розв'язання:

Рівняння дисоціації флуоридної кислоти:



При дисоціації з одної молекули кислоти утворюється один йон Гідрогену.

Наявність $v(H^+) = 0,06$ моль в розчині, означає, що дисоціювало 0,06 моль молекул HF . Ступінь дисоціації дорівнює:

$$\alpha = \frac{v(H^+)}{v(HF)} \cdot 100\% = \frac{0,06}{5} \cdot 100\% = 1,2\%.$$

Відповідь: $\alpha = 1,2\%$.

Приклад 2. $DP(PbI_2) = 8,0 \cdot 10^{-9}$. Обчислити розчинність солі у моль/дм³ і г/дм³.

Розв'язання: Позначають розчинність через S (моль/дм³). Тоді, у насиченому розчині PbI_2 , буде міститися S моль/дм³ Pb^{2+} -іонів і $2S$ моль/дм³ I^- -іонів. Звідки:

$$DP_{PbI_2} = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2 = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$$

$$\text{Тоді} \quad S = \sqrt[3]{\frac{DP_{PbI_2}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{8,0 \cdot 10^{-9}}{4}} = \sqrt[3]{2 \cdot 10^{-9}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3,$$

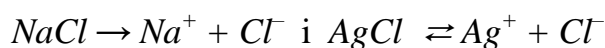
$M_{PbI_2} = 461 \text{ г/моль}$, звідки розчинність PbI_2 становить:

$$1,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3 \cdot 461 \text{ г/дм}^3 = 0,6 \text{ г/дм}^3.$$

Оскільки DP за певної температури є сталою величиною, то збільшення концентрації у розчині одного із йонів, на які дисоціює сполука, призводить до зменшення концентрації іншого. Так, якщо до насиченого розчину $BaSO_4$ додати розчин сполуки, яка містить йон SO_4^{2-} , то рівновага порушується, і згідно з принципом Ле-Шательє, вона зміститься вліво ($BaSO_4 \leftarrow Ba^{2+} + SO_4^{2-}$), тобто з розчину почне випадати $BaSO_4$. Те саме відбудеться і при введенні в насичений розчин $BaSO_4$ надлишку йонів Ba^{2+} .

Приклад 3. Обчислити $[Ag^+]$ у насиченому розчині $AgCl$, що містить $NaCl$ у концентрації $0,1 \text{ моль/дм}^3$.

Розв'язання: У даному випадку $[Ag^+] \cdot [Cl^-]$, оскільки $[Cl^-]$ значно більша завдяки наявності у розчині солі $NaCl$ і буде дорівнювати сумі концентрацій Cl^- -іонів, одержаних за реакціями:



Оскільки сіль $NaCl$ повністю дисоціює на йони, тоді $[Cl^-] = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ (нехтуємо $[Cl^-]$ із $AgCl$). Оскільки $DP_{AgCl} = 1,56 \cdot 10^{-10}$, можна записати:

$$DP = [Ag^+] \cdot 0,1 = 1,56 \cdot 10^{-10},$$

звідки:
$$[Ag^+] = \frac{1,56 \cdot 10^{-10}}{0,1} = 1,56 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3.$$

Таким чином, якщо в 1 дм^3 насиченого розчину $AgCl$ міститься $[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{1,56 \cdot 10^{-10}} = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ Ag^+ - і Cl^- -іонів, то у розчині солі $NaCl$ ($0,1 \text{ моль}$), концентрація Cl^- -іонів буде більша:

$[Cl^-] > 1,25 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 = 1,25 \cdot 10^{-6} \approx 10000$ разів, тоді як концентрація Ag^+ -іонів буде на цю величину менша ($< \approx 10000$ разів).

Отже введення однойменних йонів в розчин малорозчинного електроліту знижує його розчинність. Цей висновок має велике практичне значення, зокрема у кількісному аналізі, оскільки дає змогу практично повністю осаджувати той чи інший йон у вигляді малорозчинної сполуки.

Зміна температури або розчинника також є важливим чинником, який впливає на величину DP . При підвищенні температури DP деяких речовин істотно зростає, що використовують для розділення осадів, наприклад, погано розчинний за кімнатної температури осад Плюмбум(І) хлориду повністю переходить у розчин за температури $80 \text{ }^\circ\text{C}$, оскільки його добуток розчинності збільшується майже у 400 раз. Заміна одного розчинника іншим може зменшити або збільшити добуток розчинності сполуки, так додавання етилового спирту до розчину кальцій сульфату істотно зменшує його добуток розчинності. Тому підбір температурних режимів, розчинників відіграє важливу роль при розробці технологій виготовлення продовольчих та непродовольчих товарів.

5.4 Дисоціація води. Йонний добуток води. Водневий показник

Вода є типовим *амфолітом*. Це – слабкий електроліт, який у незначній мірі розпадається на йони (схематично): $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

Константа рівноваги реакції дисоціації води за 22 °C дорівнює:

$$K_{H_2O} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

Нехтуючи концентрацією молекул води, які продисоціювали і взявши масу 1 дм³ води за 1000 г, можна визначити концентрацію молекул води, які не продисоціювали в 1 дм³:

$$[H_2O] = \frac{1000 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 55,56 \text{ моль.}$$
$$[H^+] \cdot [OH^-] = 55,56 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} = 1 \cdot 10^{-14} = K_w$$
$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

Попереднє рівняння називають **йонним добутком води**. Добуток концентрацій йонів Гідрогену і гідроксид-йонів у водному розчині є величиною постійною за даної температури. У чистій воді $[H^+] = [OH^-]$, тому

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль – йонів / дм}^3.$$

У будь-якому водному розчині присутні одночасно H^+ і OH^- -іони, і як би не змінювалися їх концентрації, добуток $[H^+] \cdot [OH^-]$ буде постійною величиною за даної температури. Для нейтрального середовища – $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ моль/дм³; у кислому середовищі – $[H^+] > 10^{-7}$, а $[OH^-] < 10^{-7}$; у лужному середовищі – $[H^+] < 10^{-7}$, а $[OH^-] > 10^{-7}$. Для характеристики кислотності (лужності) середовища можна використати будь-яку з цих величин:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} \quad [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

Для водних розчинів сильних кислот і основ сталість йонного добутку води справедлива, якщо замість концентрації йонів використовувати їх активності.

Зручніше виражати кислотність середовища у логарифмічних одиницях (через введені Дж. Серенсенем **водневий** або **гідроксильний показники pH** і **pOH** відповідно).

- **pH** сильних кислот обчислюють за формулою:

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

- **pH** сильних основ за формулою:

$$pH = 14 - pOH,$$

де $pOH = -\lg[OH^-]$.

Наприклад: $C_M(HCl) = 10^{-5}$ моль/дм³, тоді $pH = -\lg[H^+] = -\lg 10^{-5} = 5$.

Отже, в нейтральному середовищі (розчині) $pH = 7$; у кислому – $pH < 7$ і у лужному $pH > 7$.

Сума $pH + pOH = 14$.

- для слабких кислот $[H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a}$, тому **pH** слабких кислот обчислюють за

формулою:

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \lg C_a$$

- для слабкої основи: $pH = 14 - \frac{1}{2}pK_b + \frac{1}{2}lgC_b$.

Водневий показник вимірюють різними методами. Грубо, але швидко, його вимірюють індикаторами (спеціальними реактивами, які змінюють своє забарвлення залежно від концентрації H^+ і OH^- йонів, наприклад, метиловий оранжевий, фенолфталеїн, лакмус, універсальний індикатор та ін.). Значно точніше – за допомогою pH -метрів на основі потенціометричного методу.

pH питної води, хліба, молока та ін. продуктів повинно відповідати вимогам технічних умов, ДСТУ або іншим нормативним документам. Відхилення значення pH від допустимого вказує на неможливість вживання цих продуктів. Наближені pH деяких продовольчих та непродовольчих товарів наведені у таблиці 5.1 [1-4].

Таблиця 5.1 – pH деяких товарів

pH	↑	0	1 М HCl ; свинцевий акумулятор
		1	Шлунковий сік; 0,1 М HCl
		2	Лимон, апельсин
		3	Оцет, вино, кока-кола
		4	Помідор, пиво, яблуко
		5	Кава, банан
		6	Дощова вода, молоко
		7	Дистильована вода
		8	Морська вода, розчин Na_2CO_3
		9	Розчин бури
		10	Вапняна вода
		11	Аміак
		12	Розчин для проявки фото
		13	Сода, засоби для миття посуду
	↓	14	1 М $NaOH$

5.5 Гідроліз солей

Реакція обміну між речовиною та водою називають гідролізом. Гідролізу підлягають солі, вуглеводи, білки, етери, жири тощо.

В неорганічній хімії найчастіше мають справу з **гідролізом солей**: *хімічна взаємодія йонів солі з водою призводить до утворення слабого електроліту або слаботорозчинного електроліту та супроводжується зміною pH середовища.*

Гідроліз є наслідком поляризаційної взаємодії йонів солі з їх гідратною оболонкою.

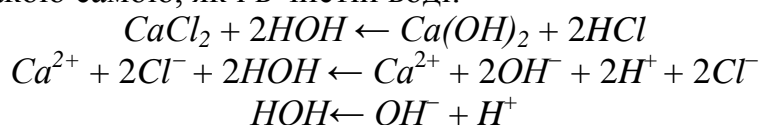
Існує чотири типи солей.

1) Солі, утворені сильною основою та сильною кислотою не підлягають гідролізу .

До **сильних основ** належать луги – розчинні гідроксиди лужних металів – $LiOH$, $NaOH$, KOH , $RbOH$, $CsOH$ та гідроксиди лужно-земельних металів $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$.

Сильні кислоти – HCl , HBr , HI , HNO_3 , H_2SO_4 , $HClO_4$.

При взаємодії солі CaCl_2 , утвореної сильною основою $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та сильною кислотою HCl , з водою не утворюється слабкий електроліт. Рівновага дисоціації води не порушується і концентрація йонів H_3O^+ і OH^- (H^+ і OH^-) залишається такою самою, як і в чистій воді:



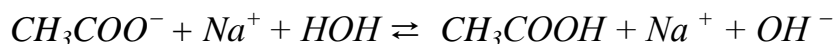
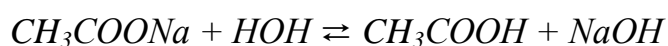
Внаслідок цього рівновага зміщується вліво, в бік малодисоційованої речовини H_2O : $\text{CaCl}_2 + 2\text{HOH} \leftarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$

Тобто **солі, утворені лугами та сильними кислотами, не гідролізують**. А розчини таких солей нейтральні: $\text{pH} = 7$, індикатор не змінює забарвлення.

2) Солі, утворені сильними основами та слабкими кислотами гідролізують, внаслідок чого утворюється слабкий електроліт, а розчин має лужну реакцію: $\text{pH} > 7$. Відбувається гідроліз за **аніоном** (йоном слабого електроліту) – H_2S , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , CN^- , CNS^- , CH_3COO^- та ін.



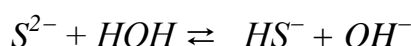
Наприклад, **гідроліз солі натрій ацетата CH_3COONa :**



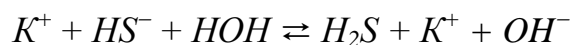
За рахунок взаємодії аніона слабкої кислоти з водою утворюється слабкий електроліт – ацетатна кислота та залишається надлишок OH^- -іонів. Тому **розчини солей, утворені сильною основою та слабкою кислотою, мають лужну реакцію: $\text{pH} > 7$.**

Солі багатоосновних кислот гідролізують ступінчасто.

I. Перший ступінь: $\text{K}_2\text{S} + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{KHS} + \text{KOH}$



II. Другий ступінь: $\text{KHS} + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{KOH}$



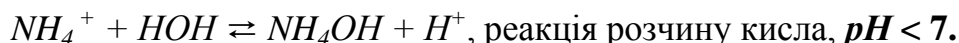
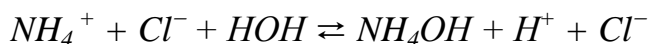
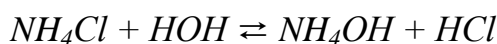
Солі, утворені з багатоосновних кислот і лугів, гідролізують з утворенням кислих солей (KHS). Розчин таких солей теж має лужну реакцію – $\text{pH} > 7$.

Гідроліз тим інтенсивніший, чим слабкіша кислота.

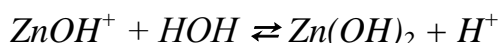
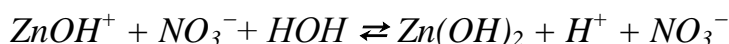
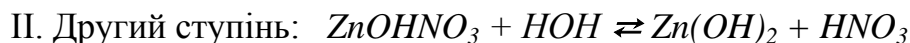
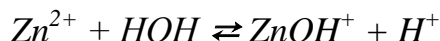
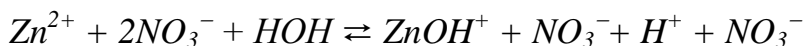
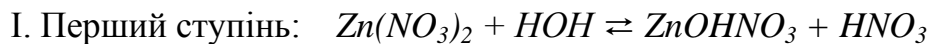
3) Солі, утворені слабкими основами та сильними кислотами. В цьому разі відбувається **гідроліз за катіоном** (Al^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , NH_4^+ та ін.).



Рівновага електролітичної дисоціації води зміщується в бік утворення слабкої основи, а в розчині накопичується надлишок гідроген-іонів H^+ , реакція розчину кисла – $\text{pH} < 7$. Наприклад:



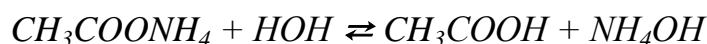
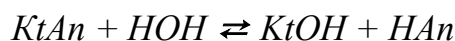
Солі багатоосновних основ гідролізують ступінчасто.



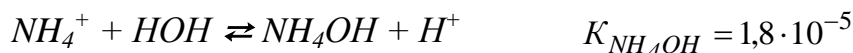
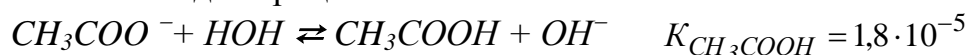
Накопичується надлишок H^+ – реакція розчину кисла, $pH < 7$.

Чим слабша основа, тим повніше йде гідроліз.

4) Солі, утворені слабкою основою та слабкою кислотою, гідролізуються за катіоном та аніоном. Наприклад:

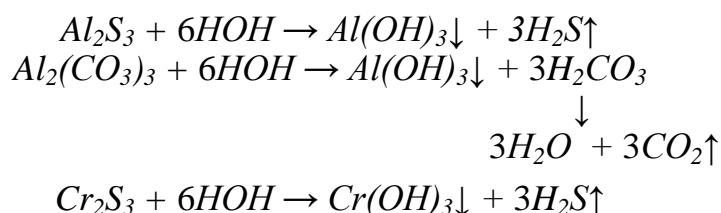


Одночасно відбуваються обидва процеси:



Реакція розчину залежить від співвідношення констант йонізації речовин, що утворюються, – слабкої основи і слабкої кислоти. Вона може бути або слабо кислою, або слабо основною – $pH \approx 7$. В наведеному прикладі константи дисоціації кислоти і основи співпали, то реакція розчину – нейтральна ($pH = 7$).

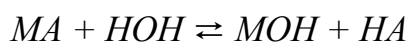
Прикладом повного гідролізу солі є взаємодія алюміній сульфід, алюміній карбонату, хром сульфід з водою:



Такі солі неможливо добути внаслідок їх гідролізу в водних розчинах.

Константа гідролізу. Кількісно гідроліз характеризується константою гідролізу (K_p).

Гідроліз солі MA можна записати в загальному вигляді:



Константа рівноваги:

$$K_p = \frac{[MOH] \cdot [HA]}{[MA] \cdot [HOH]}$$

Але концентрація води $[H_2O]$ в розведених розчинах стала і дорівнює $55,5 \text{ моль/дм}^3$. Тоді: $K_p \cdot [H_2O] = \text{const}$ і називається константою гідролізу K_r , яка визначається рівнянням:

$$K_2 = \frac{[MOH] \cdot [HA]}{[MA]}$$

Для гідролізу за аніоном:

$$K_2 = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HA}}$$

де K_{H_2O} йонний добуток води; $K_{H_2O} = 1 \cdot 10^{-14}$,

K_{HA} – константа дисоціації кислоти.

Для гідролізу за катіоном:

$$K_2 = \frac{[MOH] \cdot [H^+]}{[M^+]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{MOH}}$$

K_{MOH} – константа дисоціації основи.

Для гідролізу за катіоном та аніоном:

$$K_2 = \frac{K_{H_2O}}{K_{HA} \cdot K_{MOH}}$$

Ці рівняння – кількісні підтвердження зробленого раніше висновку: чим слабкіша кислота або основа, сіль якої підлягає гідролізу, тим повільніше відбувається гідроліз. Тому розчини солей треба зберігати концентрованими та додавати луги (для солей, утворених сильною основою і слабкою кислотою) або кислоти (для солей, утворених сильною кислотою і слабкою основою).

5.6 Пояснення на прикладах

Приклад 4. Визначити концентрацію гідроген-іонів (H^+), гідроксид-іонів (OH^-), pOH в розчині, pH якого становить 7,4.

Розв'язання:

Оскільки pH і pOH – негативні логарифми, то треба користуватися таблицею логарифмів.

1. Знаючи, що сума: $pH + pOH = 14$,

визначимо значення pOH розчину як різницю

$$pOH = 14 - pH = 14 - 7,4 = 6,6$$

Таблиця 5.2 – Деякі значення логарифмів

$lg 1$	= 0	$lg 5$	= 0,70
$lg 1,4$	= 0,15	$lg 6$	= 0,78
$lg 1,6$	= 0,20	$lg 6,31$	= 0,80
$lg 2$	= 0,30	$lg 6,61$	= 0,82
$lg 2,5$	= 0,40	$lg 7$	= 0,84
$lg 3$	= 0,48	$lg 8$	= 0,90
$lg 4$	= 0,60	$lg 9$	= 0,95

2. Розраховуємо концентрацію гідроген-іонів за рівнянням

$$pH = -\lg [H^+] = -7,4 = -8 + 0,6$$

$$[H^+] = 4 \cdot 10^{-8} \text{ моль/дм}^3.$$

$\lg x = 0,6 \Rightarrow x = 4$ (див. табл. 5.2 \lg);

-8 – вказує на степінь, до якого треба піднести основу десяткового логарифма – 10.

3. Визначаємо концентрацію OH^- -іонів в розчині

$$pOH = -\lg[OH^-] = -6,6 = -7 + 0,4$$

Відповідно: $[OH^-] = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3.$

Висновок: якщо розчин має $pH = 7,4$, то $pOH = 6,6$; $[H^+]$ становить $4 \cdot 10^{-8} \text{ моль/дм}^3$, а $[OH^-] = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3$.

Приклад 5. Концентрація гідроген-іонів в розчині становить $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$. Визначити pH , pOH розчину і концентрацію гідроксид-іонів.

Розв'язання: $[H^+] = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$

1. Визначаємо:

$$*pH = -\lg [H^+] = -\lg [1,4 \cdot 10^{-3}] = -[\lg 1,4 + \lg 10^{-3}] = -[0,15 - 3] = 2,85$$

(* див. табл. 5.2 в прикладі 1).

2. Розраховуємо pOH :

$$pOH = 14 - pH = 14 - 2,85 = 11,15$$

3. Визначаємо концентрацію гідроксид-іонів в розчині

$$pOH = -\lg[OH^-] = -11,15 - 11,15 = -12 + 0,85$$

$$[OH^-] = 7,1 \cdot 10^{-12} \text{ моль/дм}^3.$$

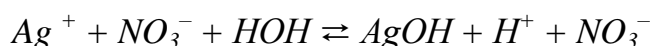
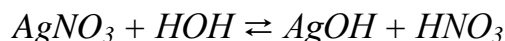
4. Концентрацію $[OH^-]$ також можна визначити за йонним добутком води:

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{1,4 \cdot 10^{-3}} = 0,71 \cdot 10^{-11} = 7,1 \cdot 10^{-12} \text{ моль/дм}^3$$

Висновок: при концентрації гідроген-іонів $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$, $pH = 2,85$; $pOH = 11,15$; $[OH^-] = 7,1 \cdot 10^{-12} \text{ моль/дм}^3$.

Приклад 6. Скласти молекулярні, йонно-молекулярні та скорочені йонні рівняння гідролізу солі $AgNO_3$, вказати реакцію розчину (pH), як її визначити (індикатор) та записати константу гідролізу.

Розв'язання: $AgNO_3$ – сіль, утворена слабкою основою та сильною кислотою. Гідроліз завжди йде з утворенням слабого електроліту, тобто слід очікувати утворення слабкої основи (гідроліз за катіоном). Йони Аргентуму будуть зв'язуватись водою, а гідроген-іони будуть накопичуватися в розчині. Надлишок гідроген-іонів в розчині відповідає кислому середовищу ($pH < 7$):



Кислу реакцію розчину визначають за допомогою індикатора – лакмусу. Розчин забарвлюється в червоний колір.

Константу гідролізу за катіоном визначають за рівнянням:

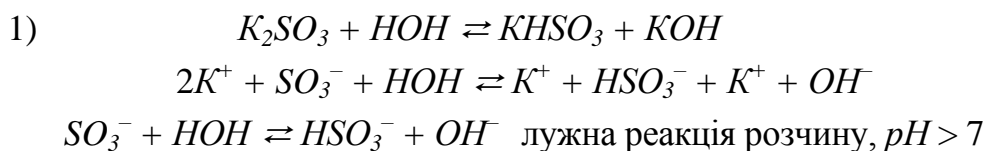
$$K_2 = \frac{K_{H_2O}}{K_{MOH}} = \frac{K_{H_2O}}{K_{AgOH}} = \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-3}} = 2 \cdot 10^{-12}.$$

Константа йонізації $AgOH$ становить $5,0 \cdot 10^{-3}$

Висновок: гідроліз за катіоном йде з утворенням слабкої основи $AgOH$, реакція розчину кисла ($pH < 7$), на що вказує червоне забарвлення розчину при додаванні лакмусу. Константа гідролізу дорівнює $2,0 \cdot 10^{-12}$.

Приклад 7. Скласти молекулярні, йонно-молекулярні та скорочені йонні рівняння гідролізу солі K_2SO_3 , вказати реакцію розчину (pH), як її визначити та записати константу гідролізу за першим ступенем.

Розв'язання: K_2SO_3 – сіль, утворена сильною основою та слабкою кислотою. Гідроліз йде з утворенням слабого електроліту. Слід очікувати утворення слабкої кислоти – H_2SO_3 . Сульфітна кислота – двоосновна, тобто гідроліз йде за двома ступенями. За першим ступенем буде утворюватися кислота сіль:



Аніони сульфітної кислоти SO_3^{2-} зв'язуються водою та утворюється деякий надлишок гідроксид-іонів OH^- , які вказують на лужну реакцію розчину ($pH > 7$). Лужне середовище можна визначити за допомогою індикатора **фенолфталеїну**, який забарвлює розчин у малиновий колір.

Константа гідролізу за аніоном за першим ступенем має вигляд:

$$K_{21} = \frac{[HSO_3^-] \cdot [OH^-]}{[SO_3^{2-}]} \quad \text{або} \quad K_{21} = \frac{K_{H_2O}}{K_{H_2SO_3}}.$$

5.7 Запитання для самоперевірки

1. Що називають ізотонічним коефіцієнтом і його фізичний зміст?
2. Які основні положення теорії електролітичної дисоціації С. Арреніуса?
3. Чи є різниця між ступенями дисоціації у слабких і сильних електролітів?
4. Що називають активною концентрацією та якій її фізичний зміст?
5. Як можна визначити, чи буде утворюватись осад малорозчинного електроліту в розчині?
6. Які умови утворення та розчинення осадів?
7. Які фактори впливають на розчинність осадів?
8. Що таке йонний добуток води?
9. Дайте визначення водневого показника (pH). Яке значення pH у різних середовищах розчинів?
10. Які речовини називають кислотно-лужними індикаторами?
11. Яку реакцію називають гідролізом?
12. Які є типи гідролізу солей? Який тип солей не піддається реакції гідролізу?
13. За яким показником визначають силу і слабкість кислот та основ?
14. Яких значень набуває pH у розчинах різних типів солей?
15. В якому разі відбувається ступінчастий гідроліз солей?
16. Охарактеризуйте константу гідролізу, вкажіть, як її розрахувати.
17. Які фактори впливають на швидкість реакції гідролізу?

18. Як уповільнити гідроліз солей? Як посилити гідроліз солей?
19. Чи буде стійким розчин солі алюміній хлориду?
20. Чи буде стійким розчин солі натрій сульфїду?
21. Які солі піддаються повному гідролїзу?

6 ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

6.1 Теоретичні основи окисно-відновних реакцій

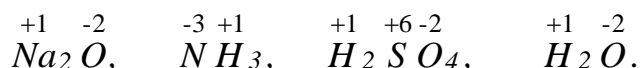
Окисно-відновні реакції (ОВР) відносяться до найпоширеніших хімічних процесів у природі. Це згоряння палива, корозія металів, добування металів із руд, електроліз тощо. Вони лежать в основі кругообігу хімічних елементів в природі, багатьох виробничих процесів, вони є основою життєдіяльності – обмін речовин і дихання, гниття та бродіння органічних сполук, засвоєння вуглекислого газу зеленими листками рослин (фотосинтез).

ОВР – це джерело енергії в ланцюзі дихання, за рахунок чого організм отримує майже 99 % усієї енергії. Вони лежать в основі синтезу життєво необхідних органічних сполук – незамінних амінокислот, вуглеводів, жирних кислот, гормонів.

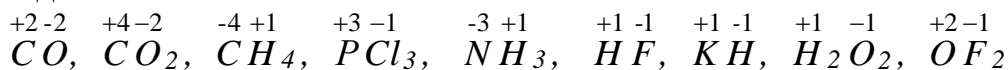
Значний внесок у розвиток теорії процесів окиснення-відновлення зробив французький хімік Л. Лавуазьє. Сучасна теорія ОВР ґрунтується на електронних уявленнях. Її розробляли такі українські й російські вчені, як Л. Писаржевський, М. Шилов, С. Даїн, Я. Михайленко та інші.

*Реакції, які відбуваються зі зміною ступеня окиснення атомів, що входять до складу молекул реагуючих речовин, називаються **окисно-відновними**.*

Ступінь окиснення – це умовний заряд атома в сполуці, обчислений на основі припущення, що ця сполука складається з йонів. Отже ступінь окиснення є формальною величиною і тому його не використовують для пояснення природи хімічних зв'язків у сполуках. Ступінь окиснення заведено позначати арабською цифрою із знаком «+» або «-» перед нею та записувати над елементом, наприклад:



Ступінь окиснення хімічного елемента з більшою електронегативністю позначають цифрою зі знаком мінус, а з меншою – цифрою зі знаком плюс, наприклад:



Ступінь окиснення, як величина формальна, може набувати й дробових значень, наприклад, в сполуці Mn_3O_4 для Мангану це дорівнює $+8/3$.

Алгебрична сума ступенів окиснення атомів у сполуці дорівнює нулю, а в складному йоні – його заряду.

Окиснення і відновлення.

Окиснення – це процес віддачі електронів атомом, молекулою або йоном.

Відновлення – це процес приєднання електронів атомом, молекулою або йоном.

Ці процеси (окиснення і відновлення) відбуваються одночасно, тобто вони є поєднаними (спряженими).

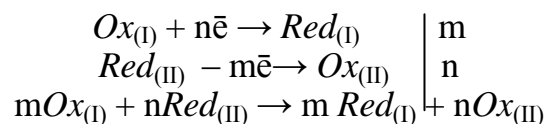
6.2 Складання окисно-відновних реакцій (ОВР)

Для складання ОВР потрібно знати функцію реагуючих речовин в ОВ процесі та встановити продукти реакції. Продукти визначають експериментально або передбачають на основі хімічних властивостей вихідних речовин. Другим етапом є визначення стехіометричних коефіцієнтів. Найбільш поширені такі методи: *електронного балансу* та *йонно-електронний* (метод напівреакцій). Обидва ґрунтуються на такому положенні:

Загальне число електронів, які віддає відновник, повинно дорівнювати числу електронів, які приєднує окисник.

Метод електронного балансу

Окисник $Ox_{(I)}$, елемент у вищому або високому ступені окиснення, приєднуючи n електронів, перетворюється на відновник $Red_{(I)}$ де ступінь окиснення зменшується. Відновник $Red_{(II)}$ – елемент у нижчому або низькому ступені окиснення, віддаючи m електронів, перетворюється на окисник $Ox_{(II)}$ в якому ступінь окиснення більш високий.



Метод електронно-йонного балансу

Послідовність визначення коефіцієнтів в ОВР методом електронно-йонного балансу

1. Записати схему реакції (іноді треба дописати праву частину).
2. Переписати схему реакції в йонному вигляді, враховуючи дисоціацію (сильні електроліти у вигляді йонів, оксиди, газоподібні сполуки, осадки у вигляді молекул).
3. Записати спрощене йонне рівняння, в якому відсутні однакові йони до та після реакції
4. За спрощеним йонним рівнянням визначаємо в якому середовищі (кислому (H^+), лужному (OH^-), нейтральному (H_2O) перебігає реакція (ліва частина рівняння).
5. За зміною стану йонів в розчині складаємо напівреакції *окиснення* та *відновлення* за допомогою агентів середовища, пам'ятаючи закон збереження маси (кількість атомів кожного елемента однакові до і після реакції).
6. Підсумовуємо заряди. Сума зарядів до реакції має дорівнювати сумі зарядів після реакції, визначаємо та дописуємо кількість відданих або прийнятих електронів.
7. За кількістю електронів у напівреакціях визначаємо найменше спільне кратне та обчислюємо коефіцієнти для окисника і відновника.
8. Підсумовуємо дві напівреакції з урахуванням коефіцієнтів. Якщо є однакові частинки (H^+ , OH^- , H_2O), їх скорочують.
9. Записуємо молекулярне рівняння зі знайденими коефіцієнтами і перевіряємо кількість атомів до та після реакції.

6.3 Типи окисно-відновних реакцій

Розрізняють такі типи ОВР: міжмолекулярні, внутрішньо-молекулярні, диспропорціювання.

Міжмолекулярні ОВР – відбуваються зі зміною ступеня окиснення атомів у різних молекулах, вони становлять найбільшу групу ОВР. Під час перебігу цих реакцій обмін електронами відбувається між атомами, які входять до складу різних молекул.

Внутрішньомолекулярні ОВР – під час перебігу цих реакцій відбувається зміна ступеня окиснення атомів різних елементів, що входять до складу однієї молекули. Більшість таких ОВР – реакції термічного розкладання.

Диспропорціювання або самоокиснення-самовідновлення відбуваються з одночасним збільшенням і зменшенням ступеня окиснення атомів одного й того самого елемента. Цей атом перебуває в проміжному ступені окиснення, тобто може бути водночас як окисником, так і відновником. Такі процеси трапляються рідше ніж інші ОВР.

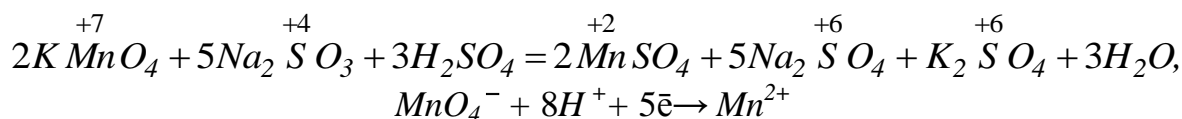
Кількісні характеристики ОВР, спрямованість

Ймовірність перебігу будь-якої окисно-відновної реакції за тих чи інших умов зумовлена рядом чинників: хімічною природою окисника та відновника, температурою, значенням *pH* середовища, концентрацією реагентів, наявністю каталізатора тощо.

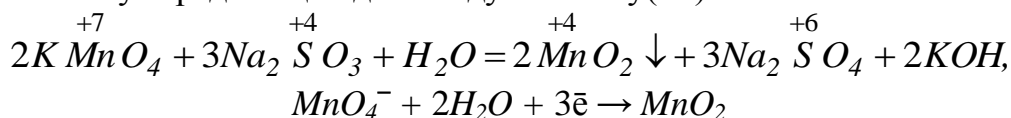
Вплив реакції середовища

Можливість і характер перебігу ОВР залежить від *pH* середовища. Це можна проілюструвати на прикладі взаємодії окисника $KMnO_4$ та відновника Na_2SO_3 .

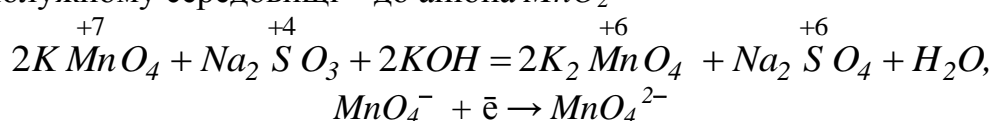
У кислому середовищі йон MnO_4^- , відновлюється натрій сульфітом до Mn^{2+} :



в нейтральному середовищі – до оксиду Мангану(IV):



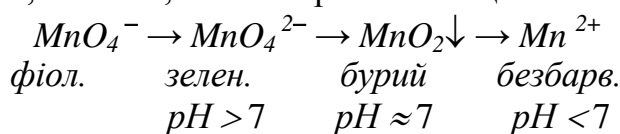
у сильнолужному середовищі – до аніона MnO_4^{2-}



Вплив середовища на перебіг зазначених реакцій можна пояснити тим, що в кислому середовищі йони Гідрогену спричинюють сильну деформацію перманганат-іонів, послаблюють зв'язок між атомами Мангану й Оксигену, здатні відщеплювати атоми Оксигену й утворювати з ними молекули води.

У нейтральному середовищі аніони MnO_4^- деформуються значно менше, оскільки поляризаційна дія молекул води значно слабкіша, ніж йонів H^+ .

Гідроксид-іони, навпаки, навіть сприяють зміцненню зв'язку $Mn - O$.



Глибина відновлення зростає зі зменшенням *pH*.

Спрямованість ОВР

Майже всі чинники впливають на величину стандартного окисно-відновного потенціалу. Користуючись цим потенціалом, можна встановити можливість перебігу ОВР.

Оскільки будь-який окисно-відновний процес відбувається з перенесенням електронів від відновника до окисника, то критерієм самодовільного перебігу ОВР є додатне значення електрорушійної сили (ЕРС) (позначають E^0), яке одержують шляхом віднімання стандартних окисно-відновних потенціалів **окисника** (процес відновлення) та **відновника** (процес окиснення).

$$E^0 = \varphi^0_{(ок)} - \varphi^0_{(відн)} > 0$$

де $\varphi^0_{(ок)}$ і $\varphi^0_{(відн)}$ – стандартні ОВП окисника і відновника, наведені у відповідних довідниках і додатку б).

Обов'язковою умовою перебігу будь-якої ОВР є позитивне значення різниці потенціалів. При негативній різниці потенціалів реакція неможлива в прямому напрямку.

Знаючи значення стандартних окисно-відновних потенціалів, можна вирішувати питання не тільки про напрям тієї чи іншої ОВР, а й про швидкість реакції. Чим більша різниця потенціалів, тим енергійніше відбувається реакція.

Окиснення та відновлення

Процес втрати електронів називається **окисненням**. Ступінь окиснення при цьому збільшується. Атом чи йон, який віддає електрони називається **відновником**. При цьому він окиснюється, а ступінь окиснення його підвищується.

Процес приєднання електронів називається **відновленням**. Ступінь окиснення при цьому зменшується. Атом чи йон, який приєднує електрони, називається **окисником**. При цьому він відновлюється, а ступінь окиснення його зменшується.

Відновник \rightleftharpoons електрон + окисник

Окиснення-відновлення – це єдність двох протилежних процесів.

Без окиснення не може бути відновлення і навпаки. Окисник окиснює іншу речовину під впливом відновника, сам при цьому відновлюється.

Окисники, відновники та їх еквіваленти

Найважливіші окисники:

1. Прості речовини – неметали VI та VII груп: $Br_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2Br^-$
2. Катіони металів у вищому ступені окиснення:
 $Sn^{4+} + 2\bar{e} \rightarrow Sn^{2+}$; $Fe^{3+} + 1\bar{e} \rightarrow Fe^{2+}$.
3. Аніони, в яких центральний атом має вищий ступінь окиснення –
 $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- , NO_3^- , $S^{+6}O_4^{2-}$.
4. Пероксиди металів – Na_2O_2 , BaO_2 .

Найважливіші відновники:

1. Метали – $Zn - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$.
2. Катіони, у яких ступінь окиснення може зростати
 $Sn^{2+} - 2\bar{e} \rightarrow Sn^{4+}$; $Fe^{2+} - 1\bar{e} \rightarrow Fe^{3+}$.

3. Аніони прості та складні, в яких центральний атом має нижчий або проміжний ступінь окиснення – Cl^- , S^{2-} , $S^{+4}O_3^{2-}$, $N^{+3}O_2^-$ тощо.

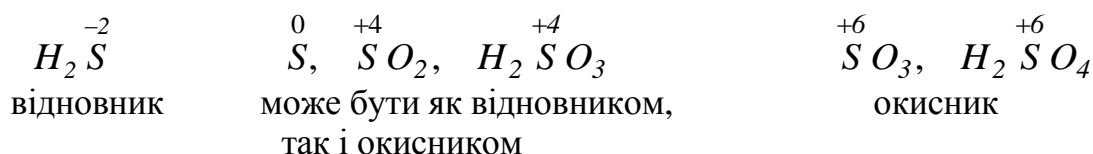
4. Гідриди – CaH_2 , NaH , SiH_4 , CH_4 .

5. Водень, вуглець, монооксид вуглецю, сірка – H_2 , C , CO , S – при високих температурах.

Окисно-відновна двоїстість характерна для сполук, йонів, в яких елемент знаходиться в проміжному ступені окиснення та в залежності від умов може виявляти як окисні, так і відновні властивості.

Сполуки елемента з вищим ступенем окиснення завжди окисники, а з нижчим ступенем окиснення – відновники.

Здатність сполуки вступати в реакції з окисниками і відновниками називається *окисно-відновною двоїстістю*.



Еквівалентом називається така кількість речовини, що взаємодіє з 1 моль атомів водню.

1 моль атомів водню приєднує (віддає) 1 моль електронів:

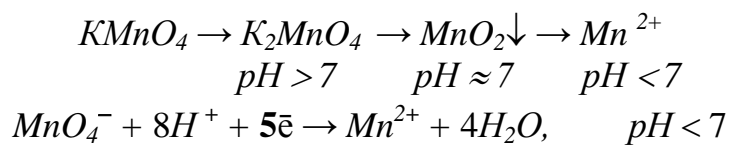


Еквівалентом окисника (відновника) називається така його кількість, що приєднує (віддає) 1 моль електронів.

Молярна маса еквівалента окисника (відновника) дорівнює його мольній масі M , помноженій на фактор еквівалентності [1-3, 9]:

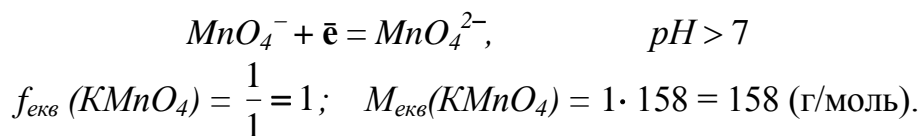
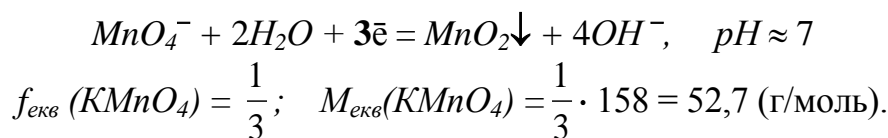
$$M_{екв} = f_{екв} \cdot M$$

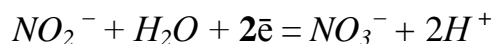
Фактор еквівалентності окисника (відновника) дорівнює одиниці, поділений на кількість електронів, які приєднує (віддає) 1 моль окисника (відновника), наприклад:



$$M(KMnO_4) = 158 \text{ г/моль}; \quad f_{екв}(KMnO_4) = \frac{1}{5};$$

$$M_{екв}(KMnO_4) = \frac{1}{5} \cdot 158 = 31,6 \text{ (г/моль)}$$





$$M(NaNO_2) = 69 \text{ г/моль}; f_{\text{екв}}(NaNO_2) = \frac{1}{2};$$

$$M_{\text{екв}}(NaNO_2) = \frac{1}{2} \cdot 69 = 34,5 \text{ (г/моль)}.$$

6.4 Пояснення на прикладах

Приклад 1. Визначити ступінь окиснення елементів у їх сполуках і вказати до виділених елементів, які з них можуть бути: тільки окисниками; тільки відновниками; як окисниками, так і відновниками: H_2S , SO_2 , H_2SO_4 , K_2SO_3 , S_2 .

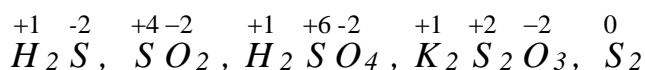
Розв'язання.

а) треба визначати ступінь окиснення елементів, маючи на увазі таке:

1. молекула електронейтральна, ступінь окиснення кисню в сполуках «-2», водню «+1».
2. ступінь окиснення простих речовин дорівнює нулю.
3. ступінь окиснення простих йонів металів дорівнює заряду йонів.
4. алгебраїчна сума ступенів окиснення атомів в молекулі дорівнює нулю.
5. алгебраїчна сума ступенів окиснення атомів в йоні дорівнює заряду йона.

Розрахунок є алгебраїчним: позначивши ступінь окиснення Сульфуру X , знаючи ступінь окиснення $K^+ = (+1)$ та попередні вказівки:

H_2S	$2(+1) + X = 0$	$X = -2$
SO_2	$X + 2(-2) = 0$	$X = 4$
H_2SO_4	$2(+1) + X + 4(-2) = 0$	$X = 6$
K_2SO_3	$2(+1) + X + 3(-2) = 0$	$X = 4$
S_2	$2X = 0$	$X = 0$



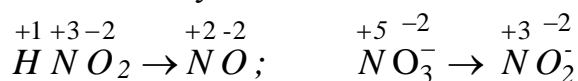
Оскільки Сульфур – елемент шостої групи, значення вищого ступеня окиснення дорівнюватиме +6, тому в сполуці H_2SO_4 він може бути тільки окисником.

Значення нижчого ступеня окиснення буде: $6 - 8 = -2$ (за правилом: **№ групи – 8**), тому S в сполуці H_2S може бути тільки відновником.

Всі інші – проміжні ступені окиснення Сульфуру, тому сполуки можуть бути як окисником, так і відновником, це залежить від другого агента ОВР (SO_2 , Na_2SO_3 , S_2).

Приклад 2. Вказати, які з реагентів у парі можуть виконувати функції відновника, окисника; складіть відповідні схеми процесів і визначити молярні маси еквівалентів окисника та відновника: HNO_2/NO ; NO_3^-/NO_2^- .

Розв'язання. Визначаємо ступені окиснення:

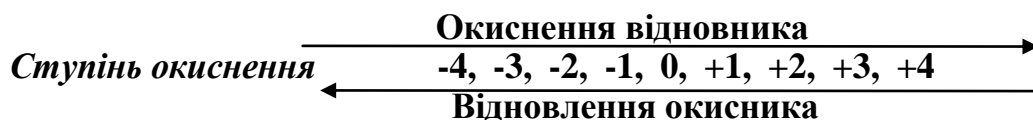


Оскільки Нітроген – елемент п'ятої групи, значення вищого ступеня окиснення дорівнюватиме +5, тому NO_3^- може бути тільки окисником.

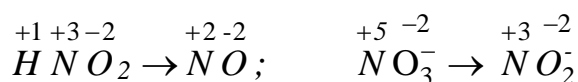
В системі $NO_3^-:NO_2^-$, йон NO_3^- буде окисником, йон NO_2^- буде відновником, де Нітроген (+3) має нижче значення ступеня окиснення ніж в NO_3^- .

В системі $HNO_2:NO$, Нітроген сполуки HNO_2 має ступінь окиснення вищий, тому він буде окисником, а Нітроген сполуки NO – відновником.

Окисно-відновні властивості атомів елементів залежать від їх місця у періодичній системі елементів, від їх ступеня окиснення в речовині, окисно-відновних властивостей інших речовин, які беруть участь у реакції.



Для складання схем ОВ процесів використовуємо метод електронного балансу:



Для першої напівреакції:

$+3 \quad - \quad +2$
 $N + 1e \rightarrow N$ – елемент окисник, приєднує електрон, зменшує ступінь окиснення, процес відновлення.

$+2 \quad - \quad +3$
 $N - 1e \rightarrow N$ – елемент відновник, віддає електрон, збільшує ступінь окиснення, процес окиснення.

Для другої реакції:

$+5 \quad - \quad +3$
 $N + 2e \rightarrow N$ – елемент окисник, приєднує електрони, зменшує ступінь окиснення, процес відновлення.

$+3 \quad - \quad +5$
 $N - 2e \rightarrow N$ – елемент відновник, віддає електрони, збільшує ступінь окиснення, процес окиснення.

Фактор еквівалентності:

Для Нітрогену в сполуках HNO_2 та NO зміна електронів однакова – 1 електрон; $f_{\text{екв}}(HNO_2) = 1, \quad f_{\text{екв}}(NO) = 1,$

$$M_{\text{екв}}(HNO_2) = f_{\text{екв}}(HNO_2) \cdot M(HNO_2) = 1 \cdot 47 = 47 \text{ (г/моль)}$$

$$M_{\text{екв}}(NO) = f_{\text{екв}}(NO) \cdot M(NO) = 1 \cdot 30 = 30 \text{ (г/моль)}$$

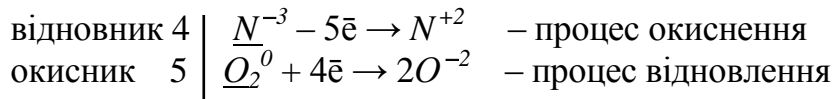
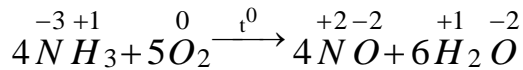
Для Нітрогену в йонах NO_3^- та NO_2^- зміна – 2 електрона, тому фактор еквівалентності дорівнює 1.

$$M_{\text{екв}}(NO_3^-) = M(NO_3^-) = 1/2 \cdot 62 = 31 \text{ (г/моль);}$$

$$M_{\text{екв}}(NO_2^-) = M(NO_2^-) = 1/2 \cdot 46 = 23 \text{ (г/моль);}$$

Складання ОВР

Метод електронного балансу ґрунтується на визначенні ступеня окиснення реагуючих речовин. Його застосовано для процесів в твердій і газоподібній фазах при високих температурах. Це процеси згорання, плавлення. Наприклад, каталітичне окиснення NH_3 :

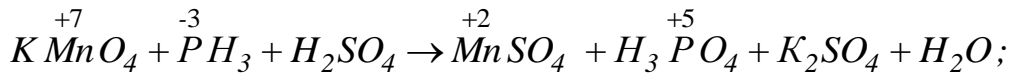


Приклад 3. Підібрати стехіометричні коефіцієнти методом електронного балансу до схеми:

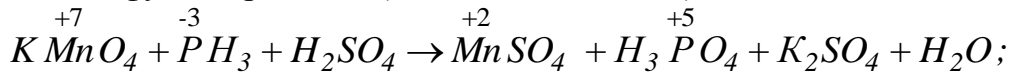


Розв'язання:

1) Записуємо над символами елементів ступені окиснення елементів, які змінюються

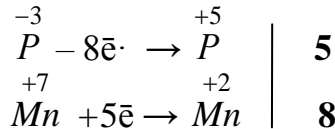


2) Визначаємо функції речовин (окисник, відновник)



Окисник Відновник Середовище

3) Складаємо електронні рівняння, збалансовуємо електрони (коефіцієнти від електронів зліва переносимо «хрест-навхрест» справа)



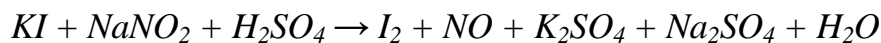
4) Ставимо одержані числа в схему реакції як стехіометричні коефіцієнти, урівнюємо решту елементів і кислотні залишки



5) Перевіряємо за Оксигеном: 80 (O) зліва = 80 (O) у правій частині.

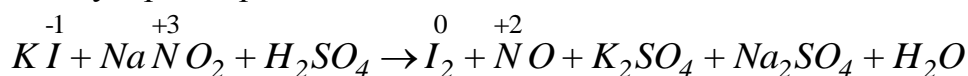
Методом електронно-йонного балансу визначити коефіцієнти в рівняннях окисно-відновних реакцій, вказати процеси окиснення, відновлення та вказати окисник, відновник.

Приклад 4. Визначити коефіцієнти в рівняннях ОВР в кислому середовищі. Визначити молярні маси еквівалентів окисника і відновника.



Розв'язання.

1) Записуємо над символами елементів ступені окиснення елементів, визначаємо, які з них змінюються в ОВР (їх можна підкреслити або ще якимось виділити). Якщо є деякі навички і є бачення щодо елементів, які змінюють ступінь окиснення, то цю дію можна не виконувати, починати з другої дії, тобто з йонно-молекулярного рівняння.



2) Записуємо рівняння в йонно-молекулярному вигляді:



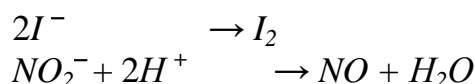
I_2 – проста речовина, NO – оксид, вони в розчині не дисоціюють, H_2O – дуже слабкий електроліт. Тому ці сполуки записуємо у вигляді молекул.

3) Визначаємо середовище. В лівій частині рівняння присутні йони H^+ – **середовище кисле**. В правій частині рівняння присутні молекули води – нейтральне середовище. Тобто реакція перебігає в кислому середовищі з утворенням нейтрального середовища. Допоміжні йони – йони H^+ .

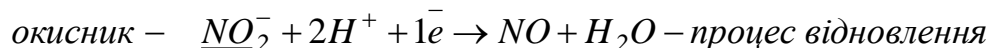
4) Записуємо схеми напівреакцій (виділені йони, молекули):



5) Визначаємо баланс атомів та йонів:



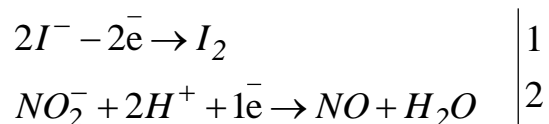
6) Визначаємо баланс зарядів в лівій і правій частинах напівреакцій за допомогою електронів та йонів (молекул) середовища



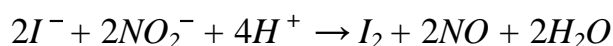
Йони йоду утворюють молекулу I_2 , яка складається з двох атомів, тому потрібно взяти $2I^-$, які втратять 2 електрони, а йон I^- – відновник.

Йон NO_2^- за допомогою двох йонів H^+ перетвориться на молекули NO та H_2O , прийнявши один електрон, йон NO_2^- – окисник.

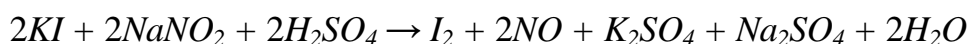
7) Знаходимо для напівреакцій найменше спільне кратне – 2 ($2e^-$ та $1e^-$), яке поділимо на кількість електронів в напівреакціях, та визначимо коефіцієнти:



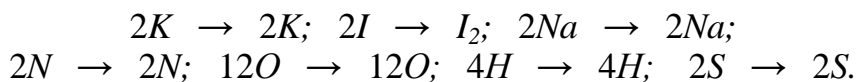
8) Підсумовуємо напівреакції у єдину реакцію з урахуванням коефіцієнтів



9) Записуємо молекулярне рівняння зі знайденими коефіцієнтами



За законом збереження матерії перевіряємо кількість атомів кожного елемента в лівій та правій частині рівняння



10) Визначаємо молярні маси еквівалентів окисника та відновника за формулою:

$$M_{екв} = f_{екв} \cdot M$$

де $f_{екв}$ – фактор еквівалентності, $f_{екв} = \frac{1}{n}$;

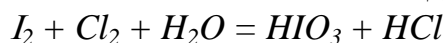
n – кількість електронів, що бере участь в реакціях окиснення і відновлення.

$$M_{екв}(KI) = \frac{1}{2} \cdot 166 = 83 \text{ г/моль}$$

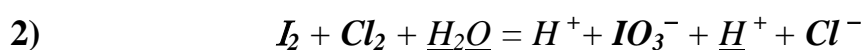
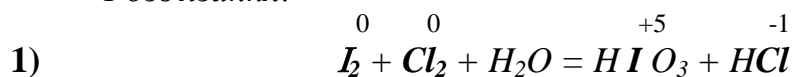
$$M_{екв}(NaNO_2) = 1 \cdot 69 = 69 \text{ г/моль}$$

Відповідь: визначені коефіцієнти в рівняннях ОВР, процес втрати йонами I^- електронів – процес окиснення; процес приєднання електрона до йона NO_2^- – процес відновлення; йон I^- – відновник; йон NO_2^- – окисник.
 $M_{екв}(KI) = 166$ г/моль, $M_{екв}(NaNO_2) = 69$ г/моль.

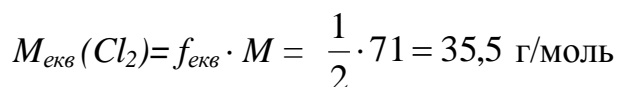
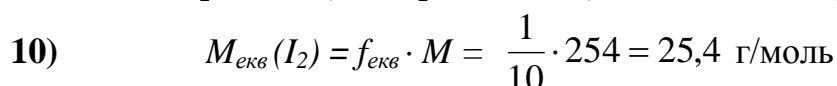
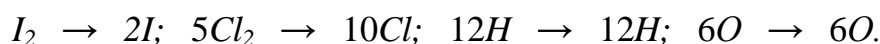
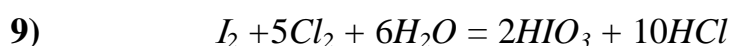
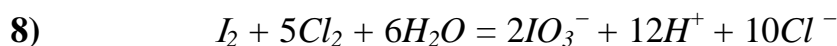
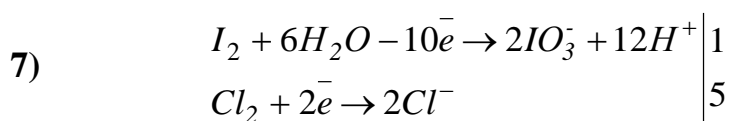
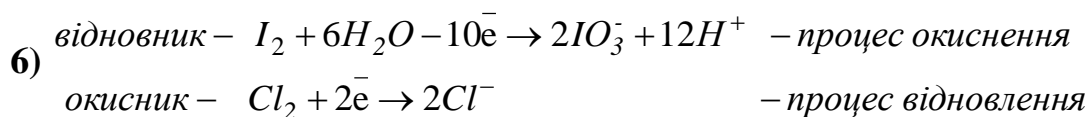
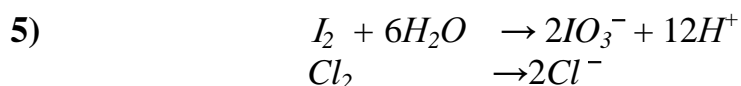
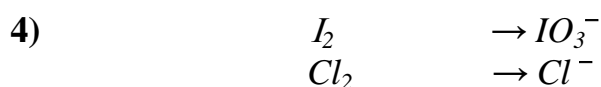
Приклад 5. Визначити коефіцієнти в рівняннях ОВР в нейтральному середовищі, молярні маси еквівалентів окисника та відновника.



Розв'язання:



3) нейтральне середовище перейде в кисле

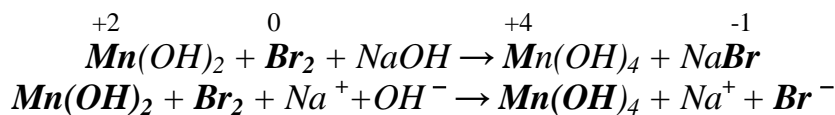


Відповідь: Визначені коефіцієнти в рівняннях ОВР, процеси окиснення, відновлення; окисник – Cl_2^0 , відновник – I_2^0 . $M_{екв}(I_2) = 25,4$ г/моль, $M_{екв}(Cl_2) = 35,5$ г/моль.

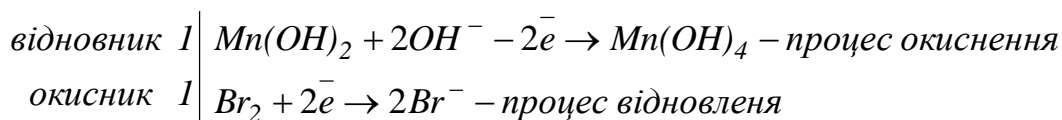
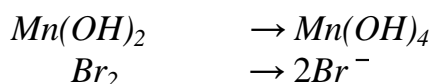
Приклад 6. Визначити коефіцієнти в рівняннях ОВР в лужному середовищі, молярні маси еквівалентів окисника та відновника



Розв'язання:



$Mn(OH)_2$, $Mn(OH)_4$ – слабкі електроліти, Br_2 – неелектроліт.



$$M_{екв}(Mn(OH)_2) = f_{екв} \cdot M = \frac{1}{2} \cdot 89 = 44,5 \text{ г/моль}$$

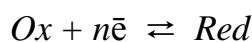
$$M_{екв}(Br_2) = f_{екв} \cdot M = \frac{1}{2} \cdot 160 = 80 \text{ г/моль}$$

Відповідь: визначені коефіцієнти в рівняннях ОВР; процеси окиснення, відновлення; окисник – Br_2 , відновник – $Mn(OH)_2$.

$$M_{екв}(Mn(OH)_2) = 44,5 \text{ г/моль}, M_{екв}(Br_2) = 80 \text{ г/моль}$$

Спрямованість ОВР

У хімії заведено всі напівреакції процесів окиснення і відновлення записувати як відновні. Це означає, що окиснена форма речовини (*Ox*), приєднуючи електрони, перетворюється на відновлену форму (*Red*) за схемою:

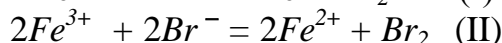
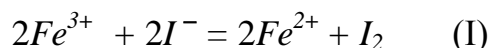


Кожна напівреакція, що характеризується більшим значенням окисно-відновного потенціалу (ОВП), відбувається легше, ніж реакція, в якій значення цього потенціалу менше.

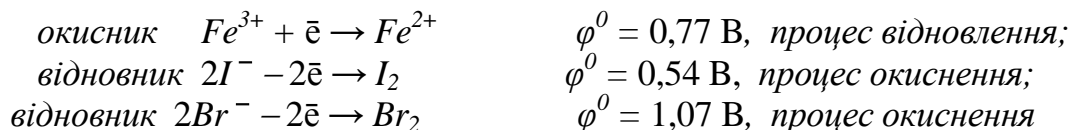
Приклад 7. Пояснити, чому за стандартних умов йони $Fe(III)$ можуть окислити йони Йоду I^- , проте не окиснюють йони Броду Br^- .

Розв'язання:

1. Записуємо схему теоретично можливих реакцій між цими йонами:



2. Знаходимо значення стандартних ОВП напівреакцій окиснення і відновлення (додаток)



3. Обчислюємо значення ЕРС першої і другої реакцій:

$$\begin{array}{l} E^0_{(I)} = 0,77 - 0,54 = 0,23 \text{ В} \\ E^0_{(II)} = 0,77 - 1,07 = -0,30 \text{ В} \end{array}$$

На основі одержаних даних робимо висновок.

- ✓ У першій реакції $E^0 > 0$, вона буде відбуватися
- ✓ У другій реакції $E^0 < 0$, вона неможлива.

Це вказує на те, що йони Fe^{3+} у складі будь-якої солі не здатні окислити бромід-іони до вільного броду.

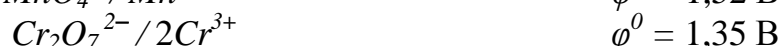
Приклад 8. Встановити, який з сильних окисників – PbO_2 , $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ – може окислити за стандартних умов галогенід-іони (Cl^- , Br^- , I^-) до галогенів.

Розв'язання:

1. Записуємо схеми напівреакцій окиснення і значення їх стандартних ОВП (табл. 7.1)



2. Знаходимо значення ОВП (додаток б) окисників, записуючи їх для спрощення в скороченому вигляді:



3. Порівнявши між собою ці значення, робимо *висновок*, що всі галогенід-іони (Gal^-) можна перетворити на галогени (Gal_2) при використанні PbO_2 або калій перманганату, оскільки:

$$\varphi^0 (PbO_2 / Pb^{2+}) > \varphi^0 (2Gal^- / Gal_2) \text{ і } \varphi^0 (MnO_4^- / Mn^{2+}) > \varphi^0 (2Gal^- / Gal_2).$$

В обох випадках електрорушійна сила реакцій буде більша від нуля.

$$E^0_{(I)} = 1,46 - 1,36, (1,07; 0,54) > 0 \text{ В}$$

$$E^0_{(II)} = 1,52 - 1,36 (1,07; 0,54) > 0 \text{ В}$$

При використанні калій дихромату можливі тільки реакції (б), (в), там додатні значення E^0 :

$$E^0_{(III)} = 1,35 - 1,07 (0,54) > 0 \text{ В}$$

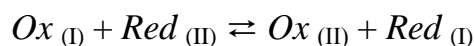
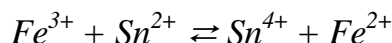
При реакції (а) значення E^0 негативне:

$$E^0_{(IV)} = 1,35 - 1,36 < 0 \text{ В}$$

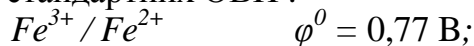
Приклад 9. Визначити напрямок перебігу реакції між йонами Феруму(III) і Стануму(II) за стандартних умов.

Розв'язання:

1. Записуємо схему можливої реакції між цими йонами, визначимо окисник та відновник:



2. Знаходимо значення стандартних ОВП :



4. Обчислюємо E^0 :

$$E^0 = 0,77 - 0,15 = 0,62 \text{ В}; > 0 \text{ В}$$

Висновок: реакція відбуватиметься у прямому напрямку.

6.5 Запитання для самоперевірки

1. Чим відрізняються реакції окиснення-відновлення від інших хімічних реакцій?
2. Що таке ступінь окиснення?
3. Які є правила визначення ступеня окиснення?

4. Чому дорівнює ступінь окиснення елементів в простих речовинах?
5. Які процеси називаються окисненням і відновленням?
6. Що відбувається з окисником і відновником під час окисно-відновних реакцій? Як змінюється їх ступінь окиснення?
7. Яку роль відіграє середовище при окисно-відновних процесах?
8. Що зветься окисно-відновним процесом?
9. Назвіть окисники, які мають найбільше значення в техніці і лабораторній практиці.
10. Вкажіть найважливіші відновники.
11. Які речовини можуть бути тільки окисниками, а які тільки відновниками?
12. Коли можна очікувати від сполуки окисно-відновну двоїстість?
13. За яких умов для визначення коефіцієнтів в ОВР використовують метод електронного балансу, а коли метод електронно-іонного балансу?
14. Як визначаються молярні маси еквівалентів окисника та відновника?
15. Які чинники впливають на характер перебігу ОВР?

7 ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ

7.1 Основні поняття електрохімії

Електрохімія – це наука, яка вивчає електрохімічні процеси та фізико-хімічні властивості йонних систем (розчинів, розплавів і твердих електролітів).

Предметом вивчення електрохімії є електрохімічний процес і електрохімічна система *заряджених частинок на межі поділу фаз між електронним та йонним провідниками*.

Електрохімічні процеси умовно поділяються на дві основні групи:

- *перетворення хімічної енергії на електричну*, при якому за рахунок хімічної окисно-відновної реакції виникає різниця потенціалів і виконується робота;
- *перетворення електричної енергії на хімічну*, при якому під дією електричного струму проходять хімічні реакції.

Сукупність всіх речовин, що беруть участь в окремому електрохімічному процесі, – це **електрохімічна система**.

Електрохімічна система обов'язково містить окиснену і відновлену форми, які у загальному випадку позначаються відповідно *Ox* і *Red*.

Для умовного запису електрохімічної системи спочатку зазначають окиснену форму, а потім через скісну риску – відновлену (*Ox/Red*), наприклад: Zn^{2+}/Zn^0 ; $NO_3^- + 2H^+/NO_2^- + H_2O$.

Оскільки електрохімічні процеси мають окисно-відновну природу, вони завжди супроводжуються просторовим переміщенням електронів. Однак на відміну від звичайної окисно-відновної взаємодії, яка відбувається одночасно в усьому реакційному об'ємі, електрохімічні процеси проходять виключно на межі поділу двох контактуючих фаз – електронного та йонного провідників (тобто провідників відповідно першого роду і другого роду) [3, 4].

*Електрохімічна система, що виникає при контакті електронного та йонного провідників, називається **електрод***.

*Електрод, на якому відбувається окиснення, називається **анод**, а той електрод, на якому відбувається відновлення, – **катод***.

Подвійний електричний шар

При контакті електропровідної та йонопровідної фаз (наприклад, система *метал-розчин його солі*) відбувається перехід заряджених частинок крізь межу поділу. Навіть при зануренні металевої пластинки у дистильовану воду

йони металу під дією полярних молекул води теж можуть відриватися від поверхні й гідратованими переходити у рідину. Рушійними силами цього явища є прагнення електрохімічної системи до стану термодинамічної рівноваги і зростання ентропії при розчиненні ($\Delta S > 0$).

Перехід заряджених частинок із однієї фази в іншу супроводжується порушенням балансу зарядів у кожній фазі та спричиняє виникнення подвійного електричного шару.

Подвійний електричний шар (ПЕШ) – це тонкий шар просторово розділених електричних зарядів протилежних знаків, утворення яких на межі поділу фаз супроводжується виникненням різниці потенціалів.

Як впливає із визначення, ПЕШ утворюється на межі поділу фаз, коли тонкий приповерхневий шар кожної з них одержує заряд протилежного знаку, тому подвійний електричний шар деякою мірою подібний до обкладинок конденсатора. Він складається з двох частин (рис. 7.1):

- **адсорбційний шар** – щільна внутрішня площина товщиною 10^{-10} м, яка безпосередньо прилягає до поверхні металу і характеризується меншою діелектричною проникністю, ніж в об'ємі розчину. В адсорбційному шарі локалізуються жорстко орієнтовані диполі розчинника, а також ті йони з розчину, що частково десольватувалися внаслідок хімічної взаємодії з поверхнею металу;
- **дифузійний шар** товщиною 10^{-9} - 10^{-5} м, в якому концентрація йонів поступово зменшується, але зберігається їх певна орієнтація відносно металу. Розподілення сольватованих йонів на поверхні металу зумовлюється протидією теплового руху і кулонівських сил – подібно до молекул газу в земній атмосфері. Ступінь дифузійності зростає з підвищенням температури та зменшенням концентрації розчину і заряду металу.

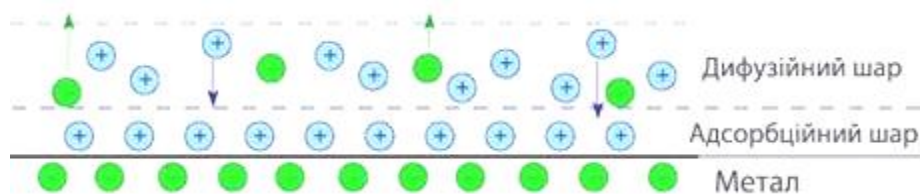
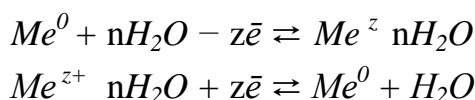


Рис. 7.1 – Подвійний електричний шар

Механізм виникнення **ПЕШ** зумовлюється сукупністю багатьох окремих процесів, кожен з яких залежить від впливу певних чинників: природи металу і стану його поверхні, складу і концентрації електроліту, температури, швидкості дифузії, кількості розчиненого у рідкій фазі газу тощо. У реальних умовах подвійний електричний шар виникає одночасно за кількома паралельними схемами, але найчастіше зустрічається йоногенний механізм. Розглянемо граничні випадки, беручи до уваги дію одного-двох чинників і нехтуючи рештою [4, 10].

- **Йоногенний механізм** виникнення подвійного електричного шару. Після занурення металевої пластини у розчин електроліту починається складна взаємодія металу з компонентами розчину. Найбільш важливою є реакція поверхневих йонів і атомів металу, які містяться у вузлах кристалічних ґрат, з йонами розчину та полярними молекулами води, які розміщуються біля поверхні електрода. Внаслідок цієї взаємодії може відбуватися як окиснення

металу та перехід гідратованих йонів ($Me^{z+} \cdot nH_2O$) у розчин, так і зворотний процес – відновлення катіонів металу Me^{z+} із розчину та осадження їх на пластинці у вигляді чистого металу Me^0 . Коли швидкості обох процесів зрівнюються, встановлюється динамічна рівновага



Зміщення цієї рівноваги у той чи інший бік залежить у першу чергу від природи металу та концентрації розчину. Для *активних металів* із сильними відновлювальними властивостями (Mg, Al, Fe, Zn) переважає окиснення поверхневих атомів металу.

Під впливом полярних диполів води деяка частина атомів металу, що знаходиться на поверхні, окиснюється ($Me^0 \rightleftharpoons Me^{z+} + z\bar{e}$) і переходить у розчин у вигляді катіонів. Електрони, які при цьому вивільнюються, залишаються на пластинці, а катіони металу скупчуються у приелектродному просторі, причому, їх концентрація набагато більша ніж у розчині. Сумарний заряд електронів на пластинці не компенсується позитивно зарядженими йонами, що містяться у вузлах кристалічних ґрат, тому поверхня металу набуває негативного заряду. Катіони металу з розчину притягуються до неї, внаслідок чого приелектродна площа розчину заряджається позитивно. Разом вони складають **ПЕШ**, між обкладинками якого виникає стрибок потенціалу.

Малоактивні метали (наприклад, Cu, Ag, Au, Bi, Hg) мають дуже слабкі відновлювальні властивості, а їх катіони (відповідно $Cu^{2+}, Ag^+, Au^{3+}, Bi^{3+}, Hg^{2+}$), навпаки, виявляють помітну окисню здатність. Для таких металів більш характерним є зворотний процес, тобто спостерігається не перехід йонів металу в розчин, а навпаки, частина катіонів із розчину переходить на пластинку, відновлюючись і осаджуючись на ній. Внаслідок цього пластина заряджається позитивно, а концентрація катіонів біля неї стає набагато меншою, ніж в об'ємі розчину. З цієї причини розчин біля поверхні набуває негативного заряду за рахунок надлишку аніонів. Таким чином, на межі поділу метал-розчин виникає **ПЕШ**.

Слід зазначити, що малоактивні метали здатні «витягувати» свої йони навіть із дуже розведених розчинів, тому вони завжди заряджаються позитивно.

- **Ліоелектричний механізм** виникнення подвійного електричного шару частково здійснюється паралельно з йоногенним механізмом і полягає в утворенні **ПЕШ** за рахунок певної орієнтації адсорбованих на фазовій межі дипольних молекул розчинника, наприклад води.

- **Адсорбційний механізм** реалізується у тих випадках, коли інертні електроди (графіт, благородні метали) контактують з розчинами, що містять електроліти одночасно в окисненій та відновленій формах, наприклад: Fe^{3+}/Fe^{2+} ; $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ / 2Cr^{3+} + 7H_2O$; $2H^+ / H_2$. Саме ці йони, адсорбуючись на поверхні електрода, утворюють подвійний електричний шар, а інертні електроди відіграють лише роль переносника електронів.

Подвійний електричний шар виявляє суттєвий вплив на швидкість електродних процесів, стійкість дисперсних систем, змочуваність твердих тіл, адсорбцію, коефіцієнт тертя та інші фізико-хімічні властивості міжфазних меж.

7.2 Електродні потенціали

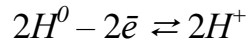
Різниця потенціалів, що виникає у подвійному електричному шарі на межі метал-розчин електроліту, є кількісною характеристикою подвійного електричного шару і називається електродним потенціалом (позначається символами ε чи ϕ), який може набувати додатного або від'ємного значення.

Електродний потенціал – це певна різниця електростатичних потенціалів, що виникає між електродом і електролітом при їх контакті.

Абсолютне значення електродного потенціалу ε виміряти неможливо, оскільки введення будь-яких вимірювальних приладів неминує призводить до появи нової контактної різниці потенціалів. Тому необхідно мати еталонний електрод, щоб відносно нього вимірювати електродні потенціали усіх електрохімічних систем. З цією метою створені *електроди порівняння*, за які найчастіше використовують водневий, хлорсрібний чи каломельний електроди.

Важливішим серед них є **стандартний водневий електрод**, що має досить просту конструкцію. Він складається з посудини, заповненої розчином сульфатної кислоти концентрації 1 моль/дм³, яка забезпечує активність йонів гідрогену H^+ ; $a_{H^+} = 1$ моль/дм³.

В розчин занурена платинова пластина, покрита електролітично осадженою губчастою платиною для збільшення площини поверхні та кращої адсорбції водню. Крізь розчин H_2SO_4 під тиском 101325 Па при 298 К крізь трубку пропускають ретельно очищений водень, який омиває платину і, адсорбуючись на ній, покриває всю поверхню суцільним шаром – цим і зумовлюється функціонування електрода у якості саме водневого, а не платинового. Платина каталізує розщеплення молекули водню на атоми ($H_2 \rightleftharpoons 2H^0$), тому на межі поділу метал-розчин між атомарним Гідрогеном, адсорбованим платиною, та йонами H^+ у розчині встановлюється рівновага:



якій відповідає потенціал водневого електрода $\varepsilon^0 2H^+/H_2$.

За стандартних умов (298 К, 101325 Па, $a_{H^+} = 1$ моль/дм³) потенціал стандартного водневого електрода вважають таким, що дорівнює нулю, $\phi^0(\varepsilon^0) 2H^+/H_2 = 0$.

Для визначення електродного потенціалу будь-якої окисно-відновної системи збирають гальванічний елемент з двох напівелементів – стандартного водневого електрода і досліджуваного електрода (рис. 7.2).

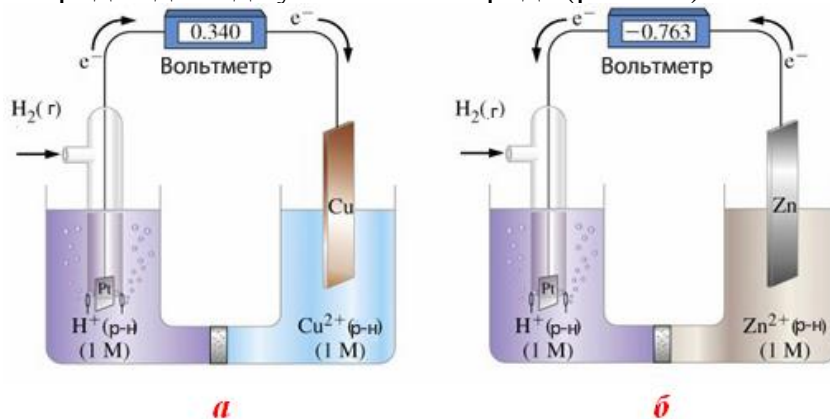


Рис. 7.2 – Схема приладу для вимірювання електродних потенціалів металів: а) міді; б) цинку [10]

Як правило, вимірювання проводять за стандартних умов ($T = 298 \text{ K}$, $P = 101325 \text{ Па}$) і концентрації катіонів металу в розчині $[Me^{z+}] = 1 \text{ моль/дм}^3$.

Оскільки стандартний електродний потенціал водневого електрода дорівнює нулю, то електродний потенціал досліджуваної окисно-відновної системи (наприклад, деякого металу Me^{z+}/Me^0), дорівнює електрорушійній силі E^0 гальванічного елемента, складеного з досліджуваного напівелемента і водневого електрода порівняння:

$$E^0 = \varphi^0 Me^{z+}/Me^0 - \varphi^0 2H^+/H_2 = \varphi^0 Me^{z+}/Me^0 - 0 = \varphi^0 Me^{z+}/Me^0$$

або
$$E^0 = \varepsilon^0 Me^{z+}/Me^0 - \varepsilon^0 2H^+/H_2 = \varepsilon^0 Me^{z+}/Me^0 - 0 = \varepsilon^0 Me^{z+}/Me^0$$

У парі зі стандартним водневим електродом метал відносно нього може заряджатися негативно чи позитивно. Залежно від цього електродному потенціалу металу приписують знак мінус або плюс відповідно.

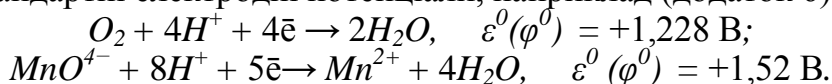
Якщо перебіг електронів (рис. 7.2а) відбувається від водневого електрода до металу то $\varepsilon^0 Me^{z+}/Me^0 > 0$ і має знак плюс, якщо навпаки (рис. 7.2б), то $\varepsilon^0 Me^{z+}/Me^0 < 0$ і має знак мінус.

На значення електродних потенціалів впливають різні чинники (природа металу і електроліту, температура і концентрація розчину тощо), тому для порівняльної характеристики хімічної активності металів необхідно знати їх потенціали, виміряні за однакових, стандартних умов.

Стандартний електродний потенціал ε^0 (φ^0) – це потенціал, виміряний відносно стандартного водневого електрода за стандартних умов при активності йонів металу в розчині 1 моль/дм^3 .

Значення стандартних електродних потенціалів для багатьох поширених металів наводять у спеціальних довідниках.

Якщо електрохімічний процес перебігає у розчинах на інертних електродах за участю складних йонів і води і продуктів її дисоціації (йонів H^+ у кислому середовищі чи OH^- – у лужному), то електродний потенціал виникає переважно за адсорбційним механізмом. Для таких електрохімічних систем теж визначені стандартні електродні потенціали, наприклад (додаток б):



Значення стандартних електродних потенціалів характеризують силу окисників і відновників: чим вище значення ε^0 (φ^0), тим активнішим окисником є окиснена форма електрохімічної системи, і навпаки, чим нижче значення ε^0 (φ^0), тим активнішим відновником є відновлена форма.

Для прикладу розглянемо електрохімічні системи Ag^+/Ag ($\varphi^0 = +0,80 \text{ В}$) і Fe^{2+}/Fe ($\varphi^0 = -0,44 \text{ В}$). Із порівняння значень стандартних електродних потенціалів випливає, що сильнішим **окисником** є окиснена форма срібла Ag^+ , а активнішим **відновником** – відновлена форма заліза Fe^0 .

На практиці електрохімічні процеси дуже рідко відбуваються за стандартних умов. А за реальних умов числове значення електродного потенціалу розраховують за **рівнянням Нернста**:

$$\varepsilon(\varphi) = (\varphi^0) \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{[Ox]}{[Red]},$$

де ε^0 (φ^0) – стандартний електродний потенціал;

R – універсальна молярна стала, $R = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$;

T – температура, К;

F – стала Фарадея, $F = 96500$ Кл/моль;

z – кількість електронів, що беруть участь в елементарному акті електрохімічного процесу;

$[Ox]$ і $[Red]$ – концентрація відповідно окисненої та відновленої форм.

Таблиця 7.1 – Стандартні електродні потенціали ε^0 (φ^0)

Електрод	Електродна реакція	φ^0 , В	Електрод	Електродна реакція	φ^0 , В
Li^+/Li	$Li^+ + \bar{e} = Li$	-3,045	Sn^{2+}/Sn	$Sn^{2+} + 2\bar{e} = Sn$	-0,136
Rb^+/Rb	$Rb^+ + \bar{e} = Rb$	-2,925	Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+} + 2\bar{e} = Pb$	-0,126
K^+/K	$K^+ + \bar{e} = K$	-2,925	W^{3+}/W	$W^{3+} + 3\bar{e} = W$	-0,05
Cs^+/Cs	$Cs^+ + \bar{e} = Cs$	-2,923	Fe^{3+}/Fe	$Fe^{3+} + 3\bar{e} = Fe$	-0,036
Ra^{2+}/Ra	$Ra^{2+} + 2\bar{e} = Ra$	-2,916	H^+/H_2	$H^+ + \bar{e} = \frac{1}{2} H_2$	0,00
Ba^{2+}/Ba	$Ba^{2+} + 2\bar{e} = Ba$	-2,906	Ge^{2+}/Ge	$Ge^{2+} + 2\bar{e} = Ge$	+0,01
S_2^{2+}/S_2	$S_2^{2+} + 2\bar{e} = S_2$	-2,89	Sb^{3+}/Sb	$Sb^{3+} + 3\bar{e} = Sb$	+0,20
Ca^{2+}/Ca	$Ca^{2+} + 2\bar{e} = Ca$	-2,866	Bi^{3+}/Bi	$Bi^{3+} + 3\bar{e} = Bi$	+0,23
Na^+/Na	$Na^+ + \bar{e} = Na$	-2,714	Re^{3+}/Re	$Re^{3+} + 3\bar{e} = Re$	+0,3
La^{3+}/La	$La^{3+} + 3\bar{e} = La$	-2,522	Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+} + 2\bar{e} = Cu$	+0,337
Mg^{2+}/Mg	$Mg^{2+} + 2\bar{e} = Mg$	-2,363	O_2/OH^-	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2\bar{e} = 2OH^-$	+0,401
Be^{2+}/Be	$Be^{2+} + 2\bar{e} = Be$	-1,847	Te^{2+}/Te	$Te^{2+} + 2\bar{e} = Te$	+0,402
Hf^{4+}/Hf	$Hf^{4+} + 4\bar{e} = Hf$	-1,700	Ru^{2+}/Ru	$Ru^{2+} + 2\bar{e} = Ru$	+0,45
Al^{3+}/Al	$Al^{3+} + 3\bar{e} = Al$	-1,662	Cu^+/Cu	$Cu^+ + \bar{e} = Cu$	+0,521
Ti^{2+}/Ti	$Ti^{2+} + 2\bar{e} = Ti$	-1,628	I_2/I^-	$\frac{1}{2} I_2 + \bar{e} = I^-$	+0,535
V^{2+}/V	$V^{2+} + 2\bar{e} = V$	-1,186	$Hg_2^{2+}/2Hg$	$Hg_2^{2+} + 2\bar{e} = 2Hg$	+0,798
Mn^{2+}/Mn	$Mn^{2+} + 2\bar{e} = Mn$	-1,180	Ag^+/Ag	$Ag^+ + \bar{e} = Ag$	+0,799
Cr^{2+}/Cr	$Cr^{2+} + 2\bar{e} = Cr$	-0,913	Rh^{3+}/Rh	$Rh^{3+} + 3\bar{e} = Rh$	+0,8
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2\bar{e} = Zn$	-0,763	Os^{2+}/Os	$Os^{2+} + 2\bar{e} = Os$	+0,85
Cr^{3+}/Cr	$Cr^{3+} + 3\bar{e} = Cr$	-0,744	Hg^{2+}/Hg	$Hg^{2+} + 2\bar{e} = Hg$	+0,854
Ga^{3+}/Ga	$Ga^{3+} + 3\bar{e} = Ga$	-0,53	Pd^{2+}/Pd	$Pd^{2+} + 2\bar{e} = Pd$	+0,987
S^0/S^{2-}	$S^0 + 2\bar{e} = S^{2-}$	-0,51	Br_2/Br^-	$\frac{1}{2} Br_2 + \bar{e} = Br^-$	+1,065
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2\bar{e} = Fe$	-0,440	Ir^{3+}/Ir	$Ir^{3+} + 3\bar{e} = Ir$	+1,15
Cd^{2+}/Cd	$Cd^{2+} + 2\bar{e} = Cd$	-0,403	Pt^{2+}/Pt	$Pt^{2+} + 2\bar{e} = Pt$	+1,2
Tl^+/Tl	$Tl^+ + \bar{e} = Tl$	-0,336	Cl_2/Cl^-	$\frac{1}{2} Cl_2 + \bar{e} = Cl^-$	+1,359
Co^{2+}/Co	$Co^{2+} + 2\bar{e} = Co$	-0,277	Au^{3+}/Au	$Au^{3+} + 3\bar{e} = Au$	+1,498
V^{3+}/V^{2+}	$V^{3+} + \bar{e} = V^{2+}$	-0,255	Au^+/Au	$Au^+ + \bar{e} = Au$	+1,691
Ni^{2+}/Ni	$Ni^{2+} + 2\bar{e} = Ni$	-0,250	H_2/H^-	$\frac{1}{2} H_2 + \bar{e} = H^-$	+2,2
Mo^{3+}/Mo	$Mo^{3+} + 3\bar{e} = Mo$	-0,20	F_2/F^-	$\frac{1}{2} F_2 + \bar{e} = F^-$	+2,87

Для точних розрахунків замість концентрації у рівнянні Нернста необхідно брати активність, однак, у розведених розчинах похибка, що вноситься зміноюванням активності на концентрацію, дуже незначна, тому нею можна знехтувати. Підстановка значень R , F і $T = 298$ К та перехід від натурального логарифма до десяткового спрощує рівняння Нернста:

$$(\varphi) \varepsilon = (\varphi^0) \varepsilon^0 + \frac{0,059}{z} \cdot \lg \frac{[Ox]}{[Red]}.$$

Для металевого електрода, зануреного у розчин власної солі, концентрація відновленої форми залишається сталою ($[Me^0] = \text{const}$), тому рівняння Нернста набуває вигляду:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \cdot \lg [Me^{m+}].$$

А для водневого електрода, якому відповідає рівновага $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2^0$, рівняння Нернста можна записати так:

$$\varepsilon_{2H^+/H_2} = \varepsilon_{2H^+/H_2}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{[H^+]^2}{[H_2]}.$$

Зважаючи на те, що $\varepsilon_{2H^+/H_2}^0 = 0$, $[H_2] = \text{const}$ і $-\lg[H^+] = pH$, маємо:

$$\varepsilon_{2H^+/H_2} = 0,059 \cdot \lg[H^+] = -0,059 pH.$$

Останнє рівняння доводить, що значення водневого електродного потенціалу залежить від реакції середовища.

Розглянемо граничні випадки:

- *сильнокисле середовище*, $[H^+] = 1$ моль/дм³, $pH = -\lg 1 = 0$, тоді:

$$(\varphi) \varepsilon_{2H^+/H_2} = 0;$$

- *нейтральне середовище*, $[H^+] = 10^{-7}$ моль/дм³, $pH = -\lg 10^{-7} = 7$, тоді:

$$(\varphi) \varepsilon_{2H^+/H_2} = -0,059 \cdot 7 = -0,413\text{В};$$

- *сильнолужне середовище*, $[H^+] = 10^{-14}$ моль/дм³, $pH = -\lg 10^{-14} = 14$, тоді:

$$(\varphi) \varepsilon_{2H^+/H_2} = -0,059 \cdot 14 = -0,826\text{В}.$$

7.3 Хімічні джерела електричного струму

Для перетворення хімічної енергії на електричну та виникнення електричного струму необхідно, щоб виконувалися такі умови:

- просторове розділення процесів окиснення та відновлення;
- помітна різниця між значеннями електродних потенціалів відновника і окисника;
- наявність межі поділу між йонним і електронним провідниками;
- замкнений ланцюг.

Хімічне джерело електричного струму (ХДЕС) – це пристрій, в якому хімічна енергія окисно-відновної реакції безпосередньо перетворюється на електричну.

Основою будь-якого ХДЕС є гальванічна комірка.

Гальванічна комірка – це система, складена із двох сполучених між собою електродів (анода і катода), які контактують з йонопровідним матеріалом – електролітом.

Залежно від конструкційних особливостей ХДЕС поділяються на групи:

- *первинні, або власне гальванічні елементи*, що можуть використовуватися лише один раз, оскільки в основі їх роботи лежить незворотна окисно-відновна реакція;
- *акумулятори* – вторинні джерела струму, працездатність яких відновлюється багаторазово за допомогою зовнішнього джерела струму (зарядного пристрою);
- *паливні елементи (або електрохімічні генератори)* – пристрої, які по суті нагадують гальванічні елементи, але відрізняються від них тим, що речовини для електрохімічної реакції подаються в них ззовні, а продукти реакції видаляються, що дозволяє їм функціонувати безперервно.

Слід зазначити, що поділ хімічних джерел електричного струму на

гальванічні елементи і акумулятори певною мірою є умовним, тому що деякі гальванічні елементи (наприклад, лужні батарейки) здатні піддаватися підзарядці, однак ефективність цього процесу дуже низька.

7.3.1 Гальванічний елемент

Гальванічний елемент – хімічне джерело електричного струму, названий на честь Луїджі Гальвані. Принцип дії гальванічного елемента ґрунтується на взаємодії двох металів крізь електроліт, яка приводить до виникнення у замкнутому ланцюгу електричного струму. Отже гальванічний елемент містить дві пластини з різних металів, сполучених між собою дротяним провідником і занурених у розчин електроліту (рис. 7.3). Така схема дозволяє просторово розділити напівреакції окиснення і відновлення, що відбуваються на поверхні поділу фаз метал-електроліт, на якій утворюється подвійний електричний шар.

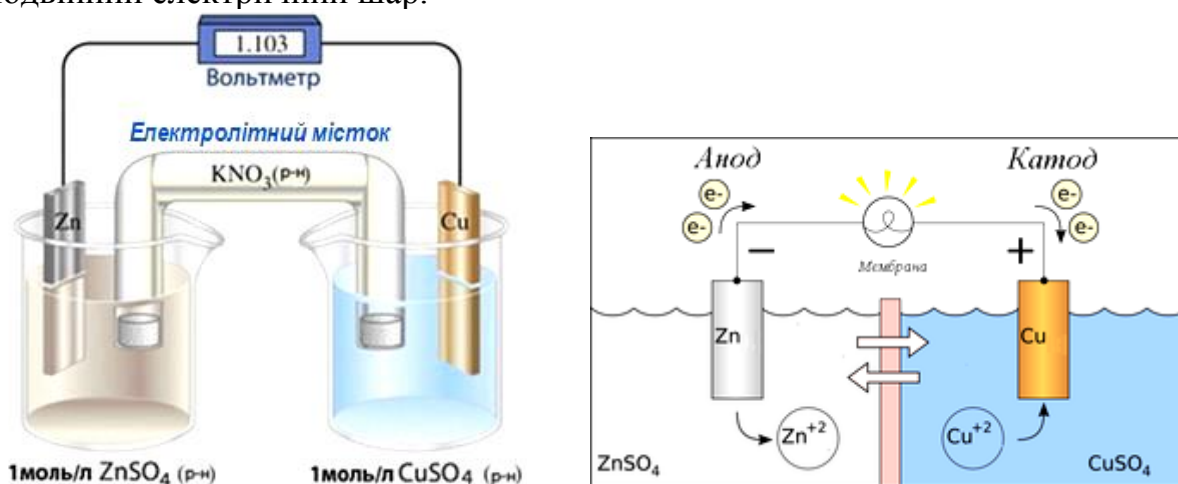


Рис. 7.3 – Гальванічний елемент Якобі-Данієля [10]

Гальванічний елемент – це хімічне джерело електричного струму, що складається з однієї гальванічної комірки.

Щоб визначити, який електрод у гальванічному елементі відіграє роль анода, а який – катода, необхідно порівняти значення електродних потенціалів відповідних електрохімічних систем.

Окисно-відновна реакція самочинно перебігає у тому напрямку, при якому електрохімічна система з більшим значенням електродного потенціалу є окисником.

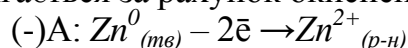
Отже, **катодом** (окисником) є електрод, виготовлений з **менш активного металу**, електродний потенціал якого **має більше додатне значення**, – саме тому **катод** у схемах гальванічних елементів позначається знаком плюс. І навпаки, **анодом** (відновником) є електрод, виготовлений з **більш активного металу**, у якого електродний потенціал **має більше від'ємне значення**, тому **анод** позначається знаком мінус.

Для прикладу розглянемо **гальванічний елемент Якобі-Данієля** (рис. 7.3), який складається з цинкової та мідної пластин, занурених у розчини відповідно $ZnSO_4$ і $CuSO_4$ концентрацій 1 моль/дм³. Для запобігання перемішуванню розчини розділені напівпроникною поруватою перегородкою, крізь яку можуть проходити йони, але не проникають молекули розчинника

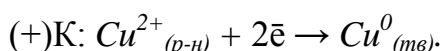
(H_2O). Часто замість мембрани застосовується електролітний (сольовий) місток, крізь який йони можуть переміщуватися з одного електроліту в інший [9].

Якщо ланцюг замкнути, то завдяки різниці потенціалів ($\varepsilon_{Zn/Zn^{2+}}^0 = -0,76$ В; $\varepsilon_{Cu/Cu^{2+}}^0 = +0,34$ В) частина електронів переходить з більш активного цинку на менш активну мідь. Це спричиняє порушення подвійного електричного шару одночасно і на цинковому аноді (його потенціал підвищується), і на мідному катоді (потенціал зменшується).

Однак обидві електрохімічні системи Zn^{2+}/Zn і Cu^{2+}/Cu знов прагнуть до стану рівноваги, який досягається за рахунок окиснення атомів цинку на аноді:



і відновлення йонів купруму(II) із розчину на катоді



Внаслідок перебігу обох напівреакцій зберігається різниця потенціалів між електродами і виникає постійний електричний струм – *напрявлений рух електронів у зовнішньому ланцюгу від анода до катода*.

Атоми цинку з поверхні електрода внаслідок окиснення перетворюються на йони і, гідратуючись, переходять у прианодний розчин, який повинен заряджатися позитивно. З іншого боку, катіони Cu^{2+} , що містяться у прикатодному розчині, переміщуються до катода і відновлюються на ньому, тому за рахунок надлишкової, некомпенсованої кількості йонів SO_4^{2-} цей розчин має заряджатися негативно. Однак насправді цього не відбувається, оскільки електронейтральність розчинів забезпечується переходом йонів SO_4^{2-} крізь сольовий місток (чи крізь порувату перегородку-мембрану) з прикатодного простору в прианодний, тобто у напрямку, протилежному рухові катіонів Zn^{2+} і Cu^{2+} .

Схема гальванічного елемента Якобі-Даніеля зображується за допомогою умовного запису:



де однією вертикальною рисою позначається межа поділу між електродом і електролітом, а двома – між розчинами солей. За необхідності на таких схемах зазначаються концентрації розчинів електролітів, особливо якщо

$$C_{(електроліту)} \neq 1 \text{ моль/дм}^3.$$

Електричний струм, що проходить по зовнішньому ланцюгу гальванічного елемента, може виконувати роботу, яка набуває максимального значення при зворотному перебігу процесу. Для одного моль речовини максимальна корисна робота A_{max} залежить від електрорушійної сили (ЕРС):

$$A_{max} = z \cdot F \cdot E,$$

де E – *електрорушійна сила гальванічного елемента*, тобто максимальне значення напруги гальванічного елемента, яке відповідає зворотному перебігу реакції,

z – кількість електронів, які беруть участь в елементарному акті окиснення-відновлення,

F – стала Фарадея.

З іншого боку, за умов сталих температури і тиску максимальна корисна робота дорівнює взятій з протилежним знаком енергії Гіббса ($A_{max} = -\Delta G$), тому:

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot E.$$

Якщо концентрації (точніше, активності) всіх речовин, які беруть участь в електрохімічному процесі, дорівнюють 1 моль/дм³, то за стандартних умов ЕРС елемента називається *стандартною електрорушійною силою*. Тоді останнє рівняння набуває вигляду:

$$\Delta G^0 = -z \cdot F \cdot E^0.$$

Зважаючи на те, що стандартна енергія Гіббса реакції пов'язана з константою рівноваги співвідношенням: $\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K_p$ і зіставляючи рівняння, отримуємо зв'язок між стандартною ЕРС гальванічного елемента і константою рівноваги електрохімічного процесу:

$$-z \cdot F \cdot E^0 = -RT \cdot \ln K_p,$$

звідки можна знайти стандартну електрорушійну силу:

$$E^0 = \frac{RT \cdot \ln K_p}{zF}.$$

Електрорушійна сила гальванічного елемента завжди додатна, її можна розрахувати за формулою:

$$E = \varepsilon_K - \varepsilon_A > 0,$$

де ε_K і ε_A (φ_K і φ_A) – електродні потенціали катода і анода відповідно.

Якщо гальванічний елемент працює у стандартних умовах ($P = 10^5$ Па, $T = 298$ К, $C_{\text{(електроліта)}} = 1$ моль/дм³), то його електрорушійна сила називається *стандартною ЕРС*:

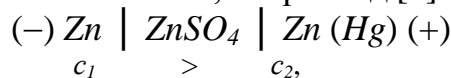
$$E^0 = \varepsilon_K^0 - \varepsilon_A^0.$$

Величина ЕРС гальванічного елемента залежить як від матеріалу електродів, так і від природи електроліту [9].

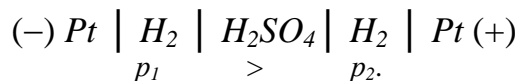
З рівняння Нернста, перетвореного для розрахунків величини електродного потенціалу металу ($\varepsilon^0 = (RT / zF) \cdot \ln[Me^{z+}]$), випливає, що потенціал металевого електрода залежить від концентрації йонів $[Me^{z+}]$ у розчині електроліту. Отже і ЕРС гальванічного елемента теж залежить від концентрації. На цьому базується дія **концентраційних гальванічних елементів**.

Гальванічний елемент, складений з електродів одного і того самого металу, занурених у розчини солі цього металу різних концентрацій, називається *концентраційний гальванічний елемент*.

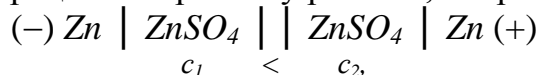
У концентраційному гальванічному елементі роль анода відіграє електрод, занурений у більш розведений розчин, а катода – той, що знаходиться у розчині вищої концентрації. У схемах таких елементів *обов'язково* зазначаються концентрації (моль/дм³) розчинів солей, наприклад [4]:



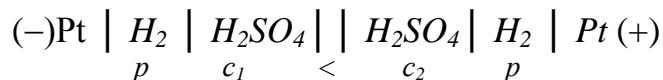
або



У випадку концентраційних гальванічних елементів *другого роду* відрізняються концентрації електроліта у розчині, наприклад:



або



В обох випадках напруга гальванічного елемента визначається співвідношенням концентрацій (або парціальних тисків – для газових електродів):

$$\varepsilon = \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{c_1}{c_2} \quad (\text{I роду}); \quad \varepsilon = \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (\text{I роду, газовий елемент});$$

$$\varepsilon = \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{c_1}{c_2} \quad (\text{II роду}).$$

Виведемо формулу для обчислення *ЕРС* концентраційного гальванічного елемента $(-) \text{Zn} \mid \underset{c_1=10^{-4} \text{ моль/дм}^3}{\text{ZnSO}_4} \mid \mid \underset{c_2=1 \text{ моль/дм}^3}{\text{ZnSO}_4} \mid \text{Zn} (+)$

з урахуванням *рівняння Нернста*:

$$E = \varepsilon_K - \varepsilon_A = \left(\varepsilon^0 + \frac{0,059}{z} \cdot \lg [\text{Me}^{m+}]_{\text{катод}} \right) - \left(\varepsilon^0 - \frac{0,059}{z} \cdot \lg [\text{Me}^{m+}]_{\text{анод}} \right) =$$

$$= \frac{0,059}{z} \cdot \lg \frac{[\text{Me}^{m+}]_{\text{катод}}}{[\text{Me}^{m+}]_{\text{анод}}} = \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{[1]}{[10^{-4}]} = \frac{0,059}{2} \cdot 4 = 0,118 \text{ В.}$$

Основним підсумком їх роботи є вирівнювання концентрації – або електродного матеріалу, або електроліту в розчині. В концентраційних елементах *першого роду* відрізняються концентрації (для газових електродів – парціальні тиски) матеріалу електродів.

7.3.2 Електроліз

Якщо електроди, занурені в розчин електроліту, сполучити з джерелом постійного електричного струму, то в одержаному пристрої, який називається *електролізером* (рис. 7.5), рух йонів набуває напрямленості: катіони переміщуються до катода (негативно зарядженого електрода) і відновлюються на ньому, а аніони – до анода (позитивно зарядженого електрода) і окиснюються там.

Електроліз – це сукупність окисно-відновних процесів, які відбуваються у розчинах чи розплавах електролітів при пропусканні крізь них постійного електричного струму.

Електроліз, по суті, є процесом, зворотним роботі гальванічного елемента, напрямок якого змінюється під дією зовнішнього електричного струму. Як і в гальванічних елементах, під час електролізу *на катоді проходить процес відновлення, а на аноді – окиснення*, однак, розподілення знаків заряду на електродах протилежне тому, що спостерігається у гальванічному елементі, тобто *катод заряджений негативно, а анод – позитивно*.

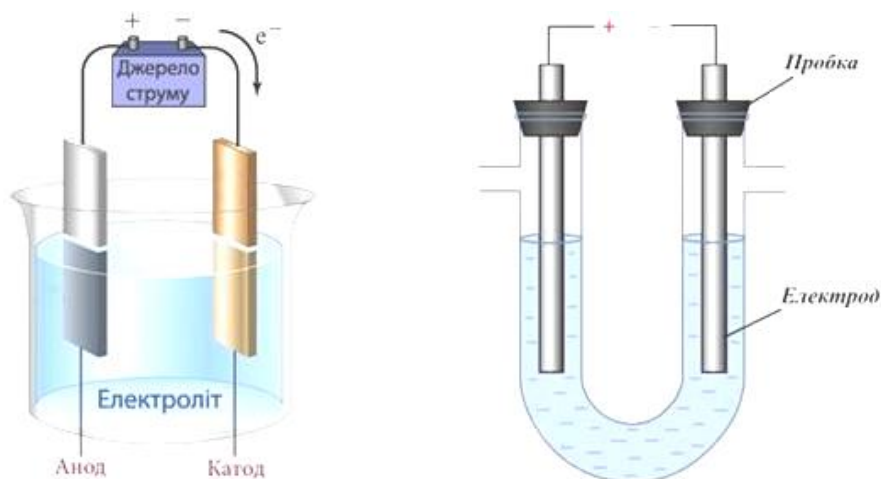
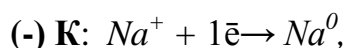
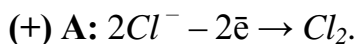


Рис. 7.5 – Загальна схема електролізера [10]

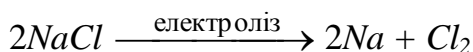
Як приклад розглянемо електроліз розплаву натрій хлориду. Під дією електричного поля катіони натрію Na^+ рухаються до катода і приєднують електрони із зовнішнього ланцюга:



а аніони хлору Cl^- переміщуються до позитивно зарядженого анода і віддають надлишкові електрони:



Сумарне рівняння електролізу розплаву натрій хлориду можна записати так:



Зовсім інша картина спостерігається, якщо замість розплаву натрій хлориду помістити в електролізер водний розчин, що містить не тільки розчинену речовину $NaCl$, але й молекули H_2O . Очевидно, що наявність води в системі радикально змінює схему електролізу і зумовлює виникнення певних особливостей у перебігу електрохімічного процесу. На відміну від електролізу розплаву $NaCl$, продуктами якого є чистий металевий натрій і вільний хлор, при електролізі водного розчину на аноді теж утворюється Cl_2 , однак, на катоді замість Na виділяється газ H_2 , при цьому з прикатодного простору відводиться луг $NaOH$ (з домішками $NaCl$, який не прореагував) [3, 4].

Електродні процеси при електролізі водних розчинів електролітів. Під час електролізу водних розчинів електролітів на електродах поряд з йонами електролітів можуть розряджатися молекули води та йони H^+ і OH^- , які утворюються внаслідок дисоціації H_2O під дією електричного струму. Характер електролітичних процесів значною мірою залежить насамперед від співвідношення електродних потенціалів відповідних електрохімічних систем.

Серед кількох ймовірних електродних процесів при електролізі відбувається той, що потребує витрати найменшої роботи і зумовлюється мінімальною енергією. Тому на катоді у першу чергу відновлюється окиснена форма системи з більшим значенням електродного потенціалу, а на аноді окиснюється відновлена форма системи з меншим електродним потенціалом.

Катодні процеси при електролізі водних розчинів електролітів підпорядковуються певним правилам розрядки.

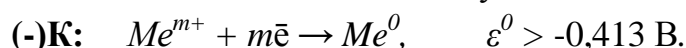
1. За наявності у розчині катіонів металів, які стоять на початку ряду напруг і мають значення електродних потенціалів набагато менші, ніж значення водневого електрода в нейтральному середовищі при $pH = 7$ ($\varepsilon < -0,413$ В), на катоді виділяється тільки водень внаслідок відновлення води (із нейтральних або лужних розчинів):



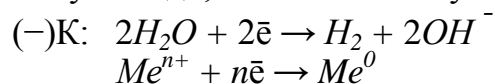
або йонів Гідрогену (із кислого середовища):



2. Якщо катіон електроліту має додатний електродний потенціал, більший ніж $-0,413$ В (приблизно від *Sn* до *Au* в електрохімічному ряді напруг металів), то на катоді розряджаються тільки катіони металу:



3. Якщо потенціал металу близький до величини $-0,413$ В (метали середньої частини ряду напруг, від *Al*, *Ti* до $\sim Ni$), то на катоді можуть одночасно відновлюватися і молекули води, і катіони металу:



Пріоритетний напрямок процесу в цьому випадку залежить від умов проведення електролізу: густини струму (відношення сили струму до робочої поверхні електрода), температури, складу розчину, концентрації електроліту, реакції середовища тощо. Так, у кислих розчинах найчастіше відбувається виділення водню, а у нейтральних і лужних розчинах – переважно відновлення катіонів металів з розчину.

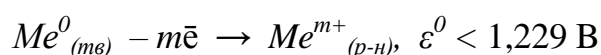
За наявності в електроліті кількох видів катіонів у першу чергу відновлюються ті, що мають більш додатне значення електродного потенціалу.

Анодні процеси при електролізі водних розчинів електролітів визначаються у першу чергу матеріалом анода і природою аніона.

1. Залежно від хімічного складу матеріалу аноди поділяють на дві групи:

- **інертні, нерозчинні аноди** (графіт, *Au*, *Pt*, *Ir*, *Ta*), які не піддаються окисненню під час електролізу. Інертні аноди не беруть участі в електрохімічних процесах завдяки хімічній стійкості щодо розчину електроліту та продуктів електролізу, тому їх найчастіше використовують для електролізу солей тих металів, що розміщуються від початку ряду напруг до *Al* включно;

- **активні, розчинні аноди**, окиснюються у ході електролізу. У випадку розчинних анодів спостерігається розчинення металу, з якого виготовлений анод, якщо його стандартний електродний потенціал менший, ніж стандартний електродний потенціал кисневого електрода ($+1,229$ В), наприклад: *Cu*, *Ag*, *Ni*, *Sn*, *Zn*. При електролізі з розчинним анодом матеріал анода розчиняється внаслідок окиснення

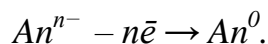


і переходить у розчин у вигляді катіонів, які переміщуються до катода, а потім відновлюються та осідають на ньому. Для запобігання забруднення електроліту сторонніми йонами при електролізі з розчинним анодом використовують

розчин з однойменним катіоном, наприклад, для срібного анода застосовують розчин $AgNO_3$.

2. Залежно від природи аніона на інертних електродах при електролізі можуть протікати різні процеси:

- Якщо у розчині присутні аніони безоксигенових кислот (S^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- , за винятком F^-), то відбувається їх окиснення:



- За наявності в електроліті оксигеновмісних аніонів (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , OH^- та ін.) та йонів фтору F^- у кислому і нейтральному середовищах розряджаються молекули води:



а у лужному середовищі – гідроксильні йони:



Якщо розчин чи розплав електроліту містить декілька видів аніонів, то у першу чергу окиснюються ті, що мають менше значення електродного потенціалу.

У випадку розчинних анодів відбувається розчинення металу, з якого виготовлений анод, якщо його стандартний електродний потенціал менший, ніж стандартний електродний потенціал кисневого електрода (+1,229 В).

7.3.4 Закони електролізу

Електрохімічні процеси, що відбуваються під час електролізу, кількісно описуються законами Фарадея (1833 р.).

Перший закон електролізу.

Маса речовини, яка виділилась на електроді під час електролізу, прямо пропорційна заряду, що пройшов крізь електроліт.

$$m = k \cdot Q$$

де m – маса речовини, г;

k – електрохімічний еквівалент речовини: маса речовини, що виділилась на електроді при проходженні заряду 1 Кл, г/Кл;

Q – заряд, Кл;

$$Q = I \cdot \tau$$

I – сила струму, А;

τ – час електролізу, с.

Підставивши вираз для Q ($Q = I \cdot \tau$) в формулу закону, отримаємо:

$$m = k \cdot I \cdot \tau,$$

де $k = \frac{M_{екв}}{F}$,

$M_{екв}$ – молярна маса еквівалента речовини.

Йони, які беруть участь у процесі електролізу мають певну масу. Разом із тим вони переносять крізь електроліт певний заряд. Тому маса речовини, що виділяється на електроді, та заряд, який проходить крізь електролізер, прямо пропорційні числу йонів, які відновлюються на катоді або окиснюються на аноді. Як відомо масу речовини можна обчислити за формулою:

$$m = M \cdot \nu,$$

де M – молярна маса речовини, г/моль,
 ν – кількість речовини, моль.

Кількість речовини йонів, які розряджаються на електроді, залежить від заряду, що пройшов крізь електролізер, і від заряду самих йонів.

Тому для обчислення маси речовини, що виділилась на електроді, використовують масу реальної чи умовної частинки, яку віддає або приймає один електрон. Така частинка називається електрохімічним еквівалентом.

Молярну масу хімічного еквівалента можна обчислити за формулою

$$M_{екв} = \frac{M}{n(e^-)},$$

де $n(e^-)$ – кількість електронів, яку віддає або приймає одна частинка.

Об'єднавши ці закони, виведемо формулу для обчислення маси речовини, що утворилась на електроді:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot \tau}{n(e^-) \cdot F}$$

Об'єм газу, що виділився на електроді можна обчислити за формулою

$$V = \frac{V_m \cdot I \cdot \tau}{n(e^-) \cdot F},$$

де V_m – молярний об'єм газу, який за н. у. дорівнює 22,4 дм³/моль.

Другий закон Фарадея.

При однаковому електричному заряді, що пройшов крізь електроліт, маси речовин, які виділяються під час електролізу, пропорційні відношенню молярних мас їх хімічних еквівалентів.

$$\frac{m(A)}{m(B)} = \frac{M_{екв}(A)}{M_{екв}(B)}.$$

Кількість речовини еквівалентів, можна визначити за величиною заряду, що пройшов крізь електроліт за формулою

$$\nu_{екв} = \frac{Q}{F} = \frac{I \cdot \tau}{F},$$

де F – число Фарадея, заряд, що потрібен для виділення 1 моль еквівалентів речовини, Кл/моль [3, 4].

Стала Фарадея дорівнює електричному заряду електронів кількістю 1 моль. $F = 96480$ Кл/моль.

7.4 Корозія металів

Корозією зазвичай називають мимовільне руйнування металів у результаті їхньої хімічної й електрохімічної взаємодії із зовнішнім середовищем і перетворення їх на стійкі сполуки (оксиди, гідроксиди, солі).

Власне кажучи, корозія являє собою сукупність окисно-відновних процесів, які відбуваються при контакті металів з агресивним середовищем, що призводить до руйнування металевих виробів. Під агресивним середовищем

мають на увазі окисну атмосферу (присутність кисню в атмосфері Землі робить її окисною), особливо в присутності води або розчинів електролітів.

За механізмом процесу розрізняють *хімічну* та *електрохімічну корозію* металів.

Хімічна корозія являє собою звичайну хімічну реакцію між атомами металів і різних окисників. Прикладами хімічної корозії є високотемпературне окиснення металів киснем, окиснення поверхні алюмінію на повітрі, взаємодія металів із хлором, сіркою, сірководнем H_2S тощо.

Електрохімічна корозія протікає в розчинах, тобто, в основному, при контакті металів з розчинами електролітів, особливо у тих випадках, коли метали перебувають у контакті з менш активними металами. Швидкість корозії істотно залежить від активності металів, а також від концентрації й природи домішок у воді. У чистій воді метали майже не піддаються корозії, а в контакті з більш активними металами навіть у розчинах електролітів не кородують.

Багато металів, зокрема й Ферум, перебувають у земній корі у вигляді оксидів. Перехід від металу до оксиду – енергетично вигідний процес, інакше кажучи, оксиди більш стійкі сполуки, ніж метали. Для того щоб провести зворотний процес і добути метал з руди, необхідно затратити багато енергії, тому залізо виявляє тенденцію перетворюватися знову в оксид – як кажуть, залізо іржавіє.

Іржавіння – це термін для позначення корозії, тобто процесу окиснення металів під дією навколишнього середовища.

Кругообіг металів у природі можна зобразити за допомогою такої схеми:



Металеві вироби іржавіють тому, що сталь, з якої вони зроблені, реагує з киснем і водою, котрі містяться в атмосфері. При корозії заліза або сталі утворюються гідратовані форми Ферум(III) оксиду різного складу ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$).

Рис. 7.5 – Кругообіг металів у природі [12].

Оксид проникний для повітря та води й не утворює захисного шару на поверхні металу. Тож корозія металу продовжується й під шаром іржі, що утворилася [4].

Коли метали контактують із вологим повітрям, вони завжди зазнають корозії, однак, на швидкість іржавіння впливає дуже багато факторів. З-поміж них можна назвати такі: наявність домішок у металі; присутність кислот або інших електролітів у розчинах, що стикаються з поверхнею заліза; кисень, який міститься в цих розчинах.

Класифікація видів корозії

Корозійні процеси відрізняються широким розповсюдженням і різноманітністю умов і середовищ, в яких вони протікають. Тому поки що немає єдиної та всеосяжної класифікації випадків корозії.

Розрізняють такі типи:

За типом агресивних середовищ, в яких протікає процес руйнування, корозія може бути таких видів:

- газова корозія;
- корозія в неелектроліті;
- підземна корозія;
- атмосферна корозія;
- корозія в електролітах;
- біокорозія;
- корозія під впливом блукаючих струмів.

За умовами протікання корозійного процесу розрізняють такі види:

- контактна корозія;
- корозія при неповному зануренні;
- корозія при змінному зануренні;
- міжкристалева корозія;
- щілинна корозія;
- корозія при повному зануренні;
- корозія при терті;
- корозія під напругою.

За характером руйнування:

- суцільна корозія, що охоплює всю поверхню:
 - рівномірна;
 - нерівномірна;
 - вибірна;
- локальна (місцева) корозія, що охоплює окремі ділянки:
 - плямами;
 - виразкова;
 - точкова (або піттінг);
 - наскрізна;
 - міжкристалева (розшаровна в деформованих заготовках і ножова в зварних з'єднаннях).

Корозія неметалічних матеріалів

У міру ускладнення умов експлуатації (підвищення температури, механічних напружень, агресивності середовища тощо) неметалеві матеріали зазнають дії середовища. У зв'язку з чим термін «корозія» став застосовуватися і по відношенню до цих матеріалів, наприклад «корозії бетонних і залізобетонних», «корозія пластмас і гум». При цьому мається на увазі їх руйнування і втрата експлуатаційних властивостей внаслідок хімічної або фізико-хімічної взаємодії з навколишнім середовищем. Але слід враховувати, що механізми і кінетика процесів для неметалів і металів будуть різними.

Корозія металів

Для процесу корозії слід застосовувати термін «корозійний процес», а для результату процесу – «корозійне руйнування». Під корозією розуміють, що відбувається на поверхні електрохімічне або хімічне руйнування металевого матеріалу. Найбільш часто при корозії метал окиснюється з утворенням йонів металу, які при подальших перетвореннях дають різні продукти корозії. Корозія може спричинятись як хімічним, так і електрохімічним процесом. Відповідно, розрізняють хімічну й електрохімічну корозію металів.

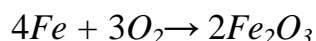
7.4.1 Типи корозії

Головна класифікація проводиться за механізмом протікання процесу. Розрізняють два види:

- хімічну корозію;
- електрохімічну корозію.

Хімічна корозія – взаємодія поверхні металу з корозійно-активним середовищем, не супроводжується виникненням електрохімічних процесів на межі фаз. У цьому випадку взаємодії окиснення металу і відновлення окисного

компонента корозійного середовища протікають в одному акті. Наприклад, при взаємодії матеріалів на основі заліза при високій температурі з киснем:



Електрохімічна корозія. При електрохімічній корозії (найчастіша форма корозії) завжди потрібна наявність *електроліту* (конденсат, дощова вода і т. д.), з яким стикаються електроди – або різні елементи структури матеріалу, або два різних дотичних матеріали з різними окисно-відновними потенціалами. Якщо у воді розчинені йони солей, кислот, або т. п., електропровідність її підвищується, і швидкість процесу збільшується.

При зіткненні двох металів з різними окисно-відновними потенціалами і зануренні їх у розчин електроліту, наприклад, дощової води з розчиненим вуглекислим газом CO_2 , утворюється гальванічний елемент, так званий **корозійний елемент**. Він являє собою не що інше, як замкнуту гальванічну клітинку. У ній відбувається повільне розчинення металевого матеріалу з більш низьким окисно-відновним потенціалом (анод), другий метал у парі, як правило, не кородує.

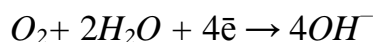
Цей вид корозії особливо притаманний металам з високими негативними потенціалами. Так, зовсім невеликої кількості домішки на поверхні металу з великим редокс-потенціалом вже достатньо для виникнення корозійного елемента. Особливо схильні до ризику місця зіткнення металів з різними потенціалами, наприклад, зварювальні шви або заклепки.

Якщо розчиняється електрод корозійно-стійкий, процес корозії сповільнюється. На цьому базується, наприклад, захист залізних виробів від корозії шляхом оцинкування – цинк має більш негативний потенціал, ніж залізо, тому в такій парі залізо відновлюється, а цинк повинен кородувати. Однак у зв'язку з утворенням на поверхні цинку оксидної плівки процес корозії сильно сповільнюється.

Воднева та киснева корозія. Катодом у корозійному елементі завжди буде середовище. Якщо відбувається відновлення йонів H_3O^+ або молекул води H_2O , говорять про водневу корозію або корозію з водневою деполяризацією. Відновлення йонів відбувається за такою схемою:



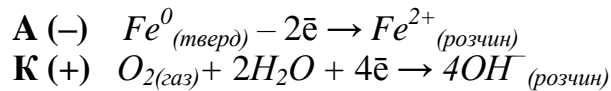
Якщо водень не виділяється, що часто відбувається в нейтральному або сильно лужному середовищі, відбувається відновлення кисню і тут говорять про кисневу корозію або корозію з кисневою деполяризацією:



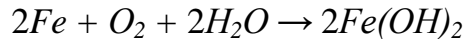
Корозійний елемент може утворюватися не тільки при зіткненні двох різних металів. Корозійний елемент утворюється і у випадку одного металу, якщо, наприклад, структура поверхні неоднорідна.

Механізм електрохімічної корозії металевої поверхні. У більшості випадків корозія являє собою електрохімічний процес. На поверхні металу утворюються електрохімічні комірки, в яких різні ділянки діють як області окиснення та області відновлення.

Наведені дві напівреакції окисно-відновного процесу іржавіння:



Сумарне рівняння реакції корозії заліза можна записати так:



Схематично процеси, які відбуваються на поверхні заліза або сталі при контакті з водою, можна подати так:

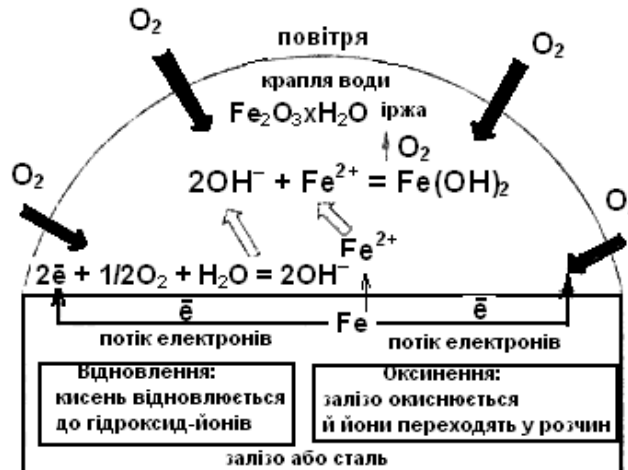


Рис. 7.6 – Процеси на поверхні заліза при контакті з водою [12].

Концентрація кисню, розчиненого в краплі води, визначає те, які області на поверхні металу є місцем відновлення, а які – місцем окиснення. По краях краплі, де концентрація розчиненого кисню вища, кисень відновлюється до гідроксид-іонів.

Необхідні для відновлення кисню електрони переміщуються із центра краплі, де вони вивільняються при окисненні Феруму й де концентрація розчиненого кисню мала. Йони Феруму переходять у розчин. Звільнені електрони по поверхні металу переміщуються до країв краплі. Сказане вище пояснює, чому корозія найбільшою мірою проявляється в центрі краплі води або під шаром фарби: це області, в які надходження кисню обмежене. Тут утворюються так звані «раковини», в яких Ферум переходить у розчин.

Іржа як така виникає в результаті послідовності вторинних процесів у розчині, куди дифундують із поверхні металу йони Феруму та гідроксид-іони. Захисний шар на поверхні не утворюється.

Активність протікання реакції відновлення Оксигену залежить від кислотності середовища, тому в кислому середовищі корозія прискорюється. Будь-які солі, що містять домішки (наприклад, натрій хлорид у бризах морської води), сприяють утворенню іржі, оскільки збільшують електропровідність води.

Можливо, проблему корозії ніколи не вдасться розв'язати повністю, і найбільше, на що можна розраховувати, – це уповільнити її, але не зупинити.

7.4.2 Методи захисту від корозії

На сьогодні існує кілька способів запобігання корозії.

Відокремлення металу від агресивного середовища – фарбування, змащування маслами, покриття неактивними металами або емаллю (I), Приведення поверхні металів у контакт із більш активними металами (II).

Використання речовин, що сповільнюють корозію (інгібітори корозії), та сплавів, стійких до корозії (III).

I. Найпростіший спосіб захистити сталь від корозії – це ізолювати метал від атмосферного повітря. Це можна зробити за допомогою масляного, жирового змащування або нанесення захисного шару фарби.

Зараз широко застосовують захисні покриття з органічних полімерів. Покриття можна робити різних кольорів, і це досить гнучке розв'язання проблеми корозії. Навіть поверховий погляд на речі, які оточують нас у побуті, дає масу прикладів такого розв'язання: холодильник, сушарка для посуду, піднос, велосипед тощо.

II. Іноді залізо покривають тонким шаром іншого металу. Деякі виробники виготовляють кузови автомобілів зі сталі з гальванічним цинковим покриттям. При такій обробці утворюється міцно зчеплений з основою шар цинк оксиду, і якщо гальванічне покриття не ушкоджене, воно добре захищає від іржі.

Навіть якщо таке покриття має вади, сталевий корпус машини все ж таки захищений від швидкого руйнування, тому що в цій системі переважно кородує цинк, а не залізо, оскільки цинк більш активний метал, аніж залізо. У даному разі цинк приносять у жертву. Одна з найперших пропозицій щодо використання протекторних («жертвних») металів була зроблена в 1824 році для захисту від корозії металевої обшивки корпусів морських суден.

Сьогодні цинкові блоки використовують для захисту від корозії нафтовидобувних платформ у морях: корозія з дорогих складних сталевих конструкцій переводиться на шматки металу, які легко замінити. У чому ж полягає принцип такого захисту?

Через певні проміжки вздовж усієї опори, що перебуває в морі, прикріплені цинкові блоки. Оскільки цинк активніший, аніж залізо (розташований лівіше в електрохімічному ряді напруг), то переважно окиснюється цинк, а залізна поверхня переважно залишається недоторканою. У принципі, будь-який метал, розташований лівіше від заліза в електрохімічному ряді напруг, може використовуватись для захисту сталевих виробів. Аналогічний принцип використовують для захисту залізобетонних конструкцій житлових будинків, в яких усі залізні пруті з'єднані один з одним і з'єднуються зі шматком магнею, заритим у землю.

III. Дуже розповсюдженим розв'язанням проблеми захисту від корозії є використання іржостійких сплавів. Багато зі сталевих виробів, використовуваних у побуті, особливо ті, що перебувають у постійному контакті з водою: кухонний посуд, ложки, виделки, ножі, бак пральної машини тощо – виготовлені з іржостійкої сталі, яка не вимагає додаткового захисту.

Іржостійку сталь винайшов у 1913 році хімік із Шеффілда Гаррі Бріарлі. Він досліджував швидке зношування нарізки збройових стволів і вирішив спробувати сталь із високим вмістом хрому, щоб подивитися, чи не можна в такий спосіб продовжити життя зброї.

Зазвичай при проведенні аналізу сталі зразок розчиняли в кислоті. Бріарлі, проводячи такий аналіз, зіштовхнувся з несподіваними труднощами. Його сталь, із високим вмістом хрому, не розчинялася. Він також помітив, що

залишені в лабораторії зразки зберігали первісний блиск. Бріарлі відразу ж зметикував, що він винайшов сталь, стійку до корозії.

Винахід Гаррі Бріарлі наштовхнувся на деякі забобони. Один з головних виробників металевого посуду в Шеффільді вважав самою ідеєю Бріарлі такою, «що суперечить природі», а інший заявив, що «стійкість до корозії – не таке вже й велике достоїнство ножів, які за своїм призначенням потребують чищення після кожного використання». Сьогодні ми сприймаємо як належне те, що посуд зберігає свій блиск і не піддається дії кислот, які містяться в їжі.

Іржостійка сталь не піддається корозії тому, що на її поверхні утворюється плівка хром(III) оксиду. На відміну від іржі, на цей оксид не діє вода, і він міцно зчеплений з металевою поверхнею. Маючи товщину всього кілька нанометрів, оксидна плівка невидима для неозброєного ока й не приховує природний блиск металу. При цьому вона непроникна для повітря і води й захищає метал. Більше того, якщо зішкребти поверхневу плівку, вона швидко відновиться.

На жаль, іржостійка сталь дорога, і ми змушені зважати на це при виборі сталі для використання. У сучасній техніці найчастіше використовують іржостійку сталь такого складу: 74 % заліза, 18 % хрому, 8 % нікелю [12].

Оскільки використання іржостійкої сталі не завжди економічно виправдане, як і використання захисних шарів змазок і фарб, то сьогодні досить часто використовують покриття залізних виробів тонким шаром цинку (оцинковане залізо) або олова (луджене залізо). Останнє дуже часто використовують при виготовленні консервів.

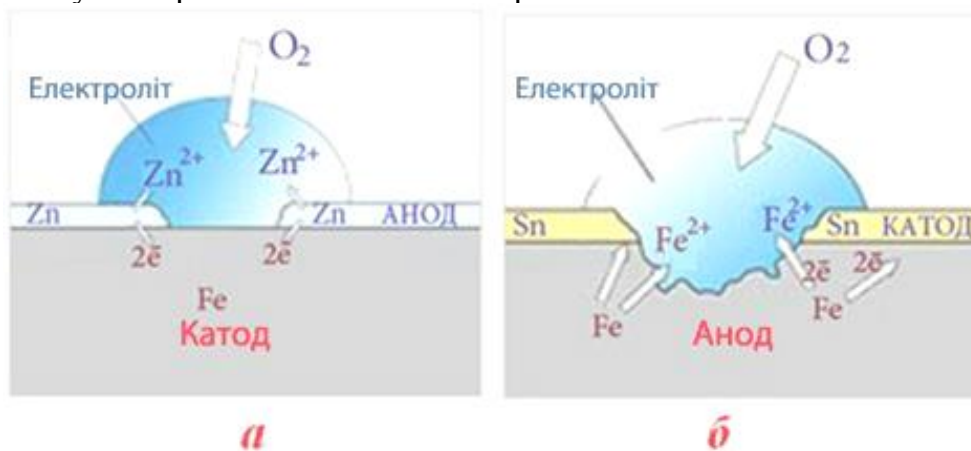


Рис. 7.7 – Корозія з кисневою деполаризацією при руйнуванні:
а) анодного покриття (оцинковане залізо); б) катодного покриття (луджене залізо) [11]

Метод захисту консервів покриттям внутрішньої металевої поверхні оловом запропонував англієць Пітер Дюран. Із таким захистом консерви впродовж тривалого часу залишаються придатними для їжі. На жаль, виробництво продуктивних консервів і напоїв не позбавлене труднощів.

Різні продукти створюють усередині банки різне середовище, яке по-різному діє на метал і може спричинити корозію. На початку ХХ століття стали випускати баночне пиво. Однак новий продукт не мав блискавичного успіху, і причиною цього було те, що банки кородували зсередини. Тонкий шар олова, що ним покривали банки, дуже рідко виходив суцільним. Найчастіше він мав

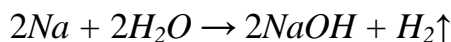
незначні вади. У водному розчині залізо окислюється швидше, ніж олово (через більш високу активність). Йони Феруму Fe^{2+} розчинялися в пиві (яке загалом є непоганим засобом від анемії) і надавали напою присмаку металу, а крім того, зменшували його прозорість. Це знижувало популярність баночного пива. Утім, виробникам вдалося подолати цю проблему після того, як вони стали покривати внутрішність банок спеціальним інертним органічним лаком [3, 4, 11, 12].

У банках з консервованими фруктами є органічні кислоти, наприклад лимонна кислота. У розчині ці кислоти сприяють зв'язуванню йонів Стануму Sn^{2+} і тим самим збільшують швидкість розчинення олов'яного покриття, тому в консервованих фруктах (персиках тощо) переважно кородує олово. Йони Стануму, які потрапляють у такий спосіб у їжу, нетоксичні. Вони не змінюють суттєво смакові якості консервованих фруктів, хіба що надають їм гоструватого присмаку. Однак якщо таку банку зберігати занадто довго, можуть виникнути проблеми. Тонкий шар олова, який окиснюється, зрештою зруйнується й під впливом органічних кислот почне досить швидко кородувати залізний шар.

7.5 Пояснення на прикладах

Приклад 1. Які процеси будуть спостерігатися, якщо шматочок металевого натрію помістити у розчин мідного купоросу $CuSO_4$?

Розв'язання. Як впливає з електрохімічного ряду напруг металів, натрій є набагато активнішим від міді, однак при його контакті з розчином мідного купоросу Na взаємодіє не з $CuSO_4$, а з водою. Отже, буде спостерігатися виділення водню:



Приклад 2. Скласти схеми гальванічних елементів, в одному з яких нікель є анодом, а у другому – катодом. Написати для кожного з цих елементів електронні рівняння електродних процесів, загальне рівняння хімічної реакції, що проходить при роботі обраного гальванічного елемента. Обчислити стандартну *EPC*.

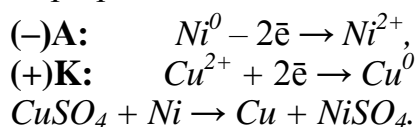
Розв'язання. У гальванічному елементі з нікелевим анодом за катод може бути метал з більшим значенням стандартного електродного потенціалу (табл. 7.1, стор. 102), наприклад мідь:

$$\varepsilon^0 (Ni^{2+}/Ni^0) = -0,25 \text{ В}, \quad \varepsilon^0 (Cu^{2+}/Cu^0) = +0,34 \text{ В}.$$

Електролітами можна взяти розчинні солі $NiSO_4$ і $CuSO_4$ концентрації 1 моль/дм³, оскільки мова йде про стандартну *EPC*. Схема гальванічного елемента:



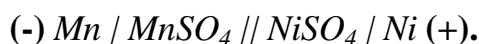
Електронні рівняння електродних процесів і загальне рівняння хімічної реакції, що проходить при роботі гальванічного елемента:



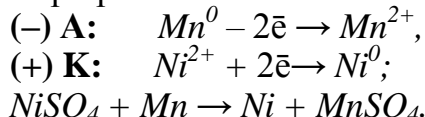
Стандартна електрорушійна сила цього гальванічного елемента:

$$E^0 = \varepsilon_K^0 - \varepsilon_A^0 = 0,34 - (-0,25) = 0,59 \text{ В}.$$

Якщо нікель буде катодом, то анодом необхідно взяти більш активний метал (табл. 7.1), наприклад, манган ($\varepsilon^0 Mn^{2+}/Mn^0 = -1,18$ В):



Електронні рівняння електродних процесів і загальне рівняння хімічної реакції, що проходить при роботі такого гальванічного елемента:

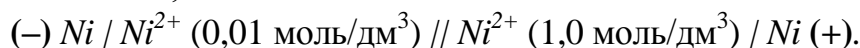


Стандартна електрорушійна сила

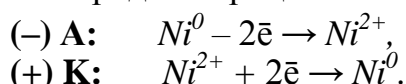
$$E^0 = \varepsilon_K^0 - \varepsilon_A^0 = -0,25 - (-1,18) = 0,93 \text{ В.}$$

Приклад 3. Скласти схему і обчислити ЕРС концентраційного гальванічного елемента, складеного з нікелевих електродів, якщо концентрації солей дорівнюють (моль/дм³): $[Ni^{2+}] = 0,01$; $[Ni^{2+}] = 1,0$. При якій концентрації електролітів гальванічний елемент припинить свою роботу?

Розв'язання. Анодом у концентраційному гальванічному елементі є електрод, занурений у більш розведений розчин, а катодом – у більш концентрований. Отже, схема такого гальванічного елемента:



Електронні рівняння електродних процесів:



Електрорушійну силу обчислимо за формулою:

$$E = \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{1}{0,01} = 0,0295 \cdot \lg 10^2 = 0,0295 \cdot 2 = 0,059 \text{ В.}$$

Концентраційний гальванічний елемент припинить свою роботу, коли електродні потенціали анода і катода зрівняються, а це відбудеться, якщо концентрації електролітів біля анода і катода стануть однаковими, тобто

$$[Ni^{2+}]_K = [Ni^{2+}]_A.$$

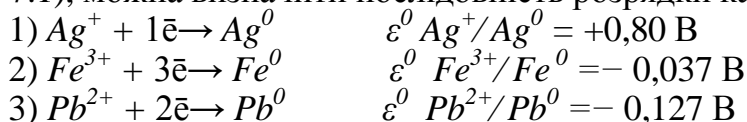
Нехай у катодному просторі концентрація солі зменшилась на x моль/дм³, а в анодному – збільшилась на таку саму величину. Тоді:

$$\begin{aligned} [Ni^{2+}]_K &= 1,0 - x, [Ni^{2+}]_A = 0,01 + x, \\ 1,0 - x &= 0,01 + x, \\ x &= 0,495, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [Ni^{2+}]_K &= 1,0 - 0,495 = 0,505 \text{ моль/дм}^3, \\ [Ni^{2+}]_A &= 0,01 + 0,495 = 0,505 \text{ моль/дм}^3. \end{aligned}$$

Приклад 4. Які продукти і в якій послідовності утворюються на катоді при електролізі водного розчину, що містить суміш солей: $NaNO_3$, $AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$?

Розв'язання. Порівнюючи стандартні електродні потенціали відповідних систем (табл. 7.1), можна визначити послідовність розрядки катіонів:



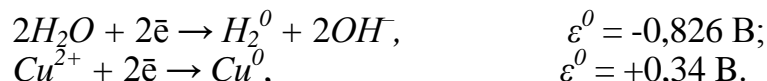
Після виділення перелічених металів розчин, який і спочатку мав кисле

середовище внаслідок гідролізу солей $AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$ і $Fe(NO_3)_3$, стає ще кислішим, тому наступним процесом буде відновлення йонів Гідрогену за схемою: $2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2^0$, $\varepsilon^0_{2H^+/H_2} = -0,413$ В.

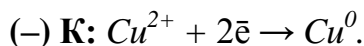
Катіони натрію, значення електродного потенціалу якого становить $-2,714$ В, з водних розчинів відновлюватися не будуть.

Приклад 5. Які процеси будуть протікати на електродах при електролізі водного розчину Купрум(II) сульфату на інертному і на мідному анодах?

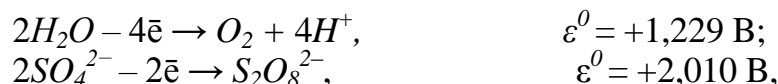
Розв'язання. Для визначення катодного процесу при електролізі розчину $CuSO_4$ з інертними електродами, необхідно порівняти стандартні електродні потенціали окисно-відновних систем, що містяться у даному водному розчині:



Стандартний електродний потенціал системи Cu^{2+}/Cu^0 має більше значення, тому на катоді будуть відновлюватися катіони купруму(II):

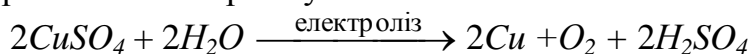


На інертному аноді відбувається окиснення тої системи, яка має, навпаки, найменше значення стандартного електродного потенціалу:



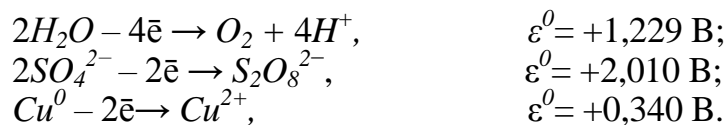
тобто молекули води: $(+) \text{ А: } 2H_2O - 4\bar{e} \rightarrow O_2 + 4H^+$.

Сумарне рівняння електролізу:

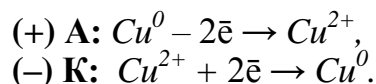


Отже, при електролізі розчину $CuSO_4$ з інертним анодом на катоді виділяється чиста мідь, на аноді – кисень, а у розчині залишається сульфатна кислота.

Тепер розглянемо електроліз того самого розчину $CuSO_4$ з використанням розчинного анода – у даному випадку мідного. Щоб визначити, який процес відбувається на мідному аноді при електролізі розчину $CuSO_4$, необхідно порівняти значення електродних потенціалів відповідних електрохімічних систем:



Окисненню міді відповідає найменше значення електродного потенціалу, тому буде протікати саме цей процес. Тоді зрозуміло, що електроліз розчину $CuSO_4$ з мідним анодом зводиться до анодного розчинення металу, переміщення катіонів купруму(II), які при цьому утворилися, до катода та їх відновлення на ньому до чистої міді.



Приклад 6. Обчислити тривалість електролізу розчину бісмут(III) нітрату, якщо при $I = 2$ А і об'ємі розчину електроліту 12 дм³ нормальна (еквівалентна) концентрація солі $Bi(NO_3)_3$ зменшилась від $0,35$ моль/дм³ до $0,33$ моль/дм³.

Розв'язання. Згідно із законом Фарадея маса речовини, що виділяється при електролізі, дорівнює:

$$m = \frac{M_{\text{екв}} \cdot I \cdot \tau}{F}$$

З іншого боку, нормальна концентрація C_N визначається відношенням кількості еквівалентів $\nu_{\text{екв}}$ речовини до об'єму усього розчину:

$$C_n = \frac{\nu_{\text{екв}}}{V} = \frac{m}{M_{\text{екв}} \cdot V},$$

звідки

$$m = C_n \cdot M_{\text{екв}} \cdot V.$$

Порівнюючи два рівняння, одержимо:

$$\frac{M_{\text{екв}} \cdot I \cdot \tau}{F} = C_n \cdot M_{\text{екв}} \cdot V,$$

звідки отримаємо формулу для обчислення тривалості електролізу:

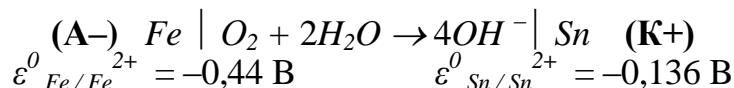
$$\tau = \frac{\Delta C_n \cdot V \cdot F}{I}.$$

Оскільки різниця концентрацій відома, розрахуємо тривалість електролізу:

$$\tau = \frac{\Delta C_n \cdot V \cdot F}{I} = \frac{(0,35 - 0,32) \cdot 12 \cdot 96500}{2} = 11580 \text{ с} = 3,217 \text{ год.}$$

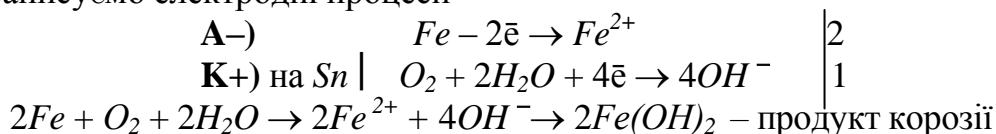
Приклад 7. Скласти електронні рівняння анодного та катодного процесів при атмосферній корозії, якщо існує контакт двох металів $Fe - Sn$.

Розв'язання. При атмосферній корозії окисник кисень, розчинений у воді, тому можна записати схему гальванічного елемента, який виникає при контакті металів:



Випишуємо стандартні електродні потенціали металів і визначаємо анод (менша величина) та катод.

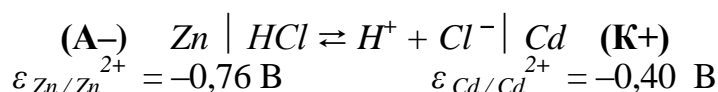
Записуємо електродні процеси



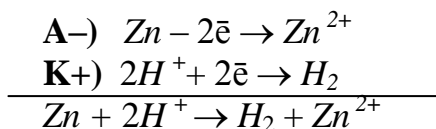
Відповідь: На Станумі відбувається киснева деполяризація, тобто він не окиснюється, а окиснюється метал на аноді – Fe .

Приклад 8. У розчин хлороводневої кислоти занурена пара металів $Zn - Cd$. Вказати, який метал є анодом та скласти рівняння процесів, які відбуваються на електродах.

Розв'язання. Записуємо схему гальванічного елемента, який виникає при контактній корозії:



Випишуємо значення електродних потенціалів і визначаємо анод (Zn) та катод (Cd). Записуємо електродні процеси:

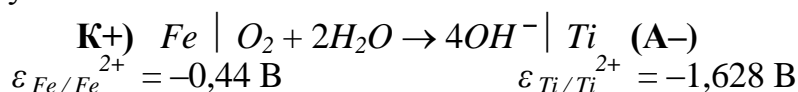


Молекулярне рівняння: $\text{Zn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2 + \text{ZnCl}_2$

Відповідь: на аноді окиснюється більш активний метал – Zn, на кадмії відбувається воднева поляризація і він не окиснюється, а окиснюються йони Гідрогену хлороводневої кислоти.

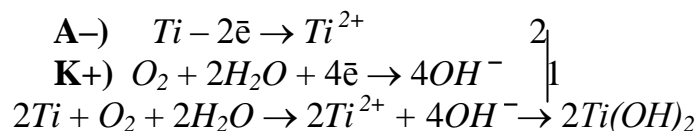
Приклад 9. За допомогою електронних рівнянь пояснити сутність протекторного захисту та з'ясувати, який метал в парі Ферум-Титан буде протектором.

Розв'язання: Записуємо схему гальванічного елемента, яка виникає при контакті феруму з титаном:



Знаходимо електродні потенціали металів і визначаємо анод (Ti) та катод (Fe).

Записуємо електродні процеси:



Відповідь: Ферум вкрито титаном, більш активним металом. Анод (Ti) окиснюється – руйнується. Це анодне покриття, яке захищає основний метал (Fe), зветься протекторним, а Ti є протектором.

7.6 Завдання для самоперевірки

1. Що вивчає «електрохімія»?
2. Визначте поняття «гальванічний елемент».
3. Визначте поняття «анод».
4. Визначте поняття «катод».
5. Що називається електрорушійною силою елемента (ЕРС)?
6. Запишіть математичний вираз рівняння Нернста. У яких випадках його необхідно використовувати?
7. Складіть схеми двох гальванічних елементів, у одному з яких Купрум буде катодом, а в іншому – анодом. Напишіть рівняння реакцій, які відбуваються під час роботи цих гальванічних елементів.
8. Як зміниться ЕРС гальванічного елемента: (А-) Pb/Pb²⁺//Ag⁺/Ag (К+), якщо до розчину солі Pb добавили сірководень (H₂S). Відповідь обґрунтуйте.
9. Чи буде працювати ГЕ, складений з нікелевого електрода, зануреного в розчин NiSO₄ з концентрацією 0,001 моль/дм³, і стандартного електрода Ферума?
10. Обчислити тривалість електролізу розчину алюміній(III) нітрату, якщо за цей час нормальна (еквівалентна) концентрація солі Al(NO₃)₃ зменшилась від 0,30 моль/дм³ до 0,20 моль/дм³.
11. Який об'єм газу виділяється на інертному аноді та яка маса металу осаджується на катоді при електролізі водного розчину солі CuSO₄, якщо процес проводять протягом 5 годин при силі струму 15 А?
12. Які продукти утворюються на електродах при електролізі водного розчину натрій хлориду з графітовими електродами? Як зміниться концентрація NaCl протягом перебігу електролізу?

13. Які методи захисту від корозії найбільш ефективні для сталевих труб газопроводів: а) хромування; б) покриття бітумом і скловатою; в) покриття олійною фарбою; г) протекторний захист? Пояснити.
14. Складіть електронні рівняння електродних процесів, що проходять при електролізі розчину солі $Cu(NO_3)_2$.
15. На сталеву кришку поставлена заклепка із міді. Що швидше зруйнується кришка чи заклепка? Чому?
16. Чому на оцинкованому баку на місці подряпини цинк руйнується, а залізо ні?
17. Чому залізний бак, покритий оловом, на місці пошкодження захисного шару швидко руйнується?
18. Яка з двох спаяних пластинок буде швидше руйнуватися: $Pb - Zn$; $Ca - Zn$? Дати пояснення.
19. Сплав заліза помістили у воду, в якій є: а) кисень; б) кисень і оксид карбону(IV). У якому випадку корозія сплаву відбуватиметься інтенсивніше і чому? Напишіть рівняння відповідних реакцій.
20. До шматка заліза в розчині хлоридної кислоти доторкнулися цинковою дротиною. Чи вплине це на швидкість і характер хімічної реакції з кислотою?
21. Треба скріпити залізні деталі. Якими заклепками слід користуватися – мідними чи цинковими, щоб сповільнити корозію деталей? Чому?
22. Залізо, перебуваючи за звичайних умов на повітрі повільно реагує з киснем і водяною парою за схемою: $Fe + O_2 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3$. Визначте окисник і відновник, закінчіть рівняння реакції.
23. Потемніння срібних предметів можна зобразити схемою: $Ag + O_2 + H_2S \rightarrow Ag_2S + H_2O$. Перетворіть схему реакцій на хімічне рівняння, вкажіть процеси окиснення і відновлення.

8 ОСНОВИ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

8.1 Колоїдні системи

8.1.1 Гетерогенні дисперсні системи, їх особливості

Дисперсною (від лат. – *disperses*) називають систему, у якій дрібні частинки однієї або кількох речовин (дисперсної фази) рівномірно розподілені між частинками іншої (дисперсійного середовища). Подрібнення речовини називають *диспергуванням*.

Систему, в якій частинки диспергованої речовини мають розмір більший за $1 \cdot 10^{-9}$ м і складають окрему фазу щодо дисперсійного середовища, називають *гетерогенною*. Саме *гетерогенність* (багатофазовість) є однією із характерних ознак дисперсних систем.

Загальною ознакою будь-якої дисперсної системи є ступінь подрібнення частинок дисперсної фази або ступінь дисперсності.

Ступінь подрібненості, чи ступінь дисперсності, системи D є важливою характеристикою для фізико-хімічної класифікації систем і визначається як величина, обернена діаметру дисперсної частинки:

$$D = \frac{1}{d}$$

Розміри частинок (молекул, йонів), які утворюють істинні розчини ($d = 10^{-10}$ - 10^{-9} м), мають подібні розміри в порівнянні з молекулами розчинника. Тому в молекулярних і йонних розчинах між розчиненою речовиною і розчинником не існує поверхні поділу, ці системи є гомогенними, термодинамічно стійкими. На істинні розчини поняття дисперсності звичайно не поширюється.

Колоїдно-дисперсні системи є гетерогенними, термодинамічно нестійкими, оскільки між частинками і середовищем є поверхня поділу, що володіє надлишком поверхневої енергії. Для цих систем характерні самодовільні процеси, які знижують надлишок енергії шляхом зменшення ступеня дисперсності.

Класифікацію дисперсних систем проводять за ступенем дисперсності, та за агрегатним станом дисперсної фази і дисперсійного середовища.

8.1.2 Класифікація за ступенем дисперсності

Тип системи	Розмір частинок, м	Дисперсність	Приклади
Грубодисперсна	10^{-4} - 10^{-7}	10^4 - 10^7	Видимі в звичайний мікроскоп: піна, емульсії.
Колоїдно-дисперсна	10^{-7} - 10^{-9}	10^7 - 10^9	Видимі в ультрамікроскоп: сік рослин, золі.
Молекулярні та йонні розчини	менші за 10^{-9}	більші за 10^9	Істинні розчини.

8.1.3 Класифікація дисперсних систем за агрегатним станом

За агрегатним станом розрізняють тверді, рідкі, газоподібні речовини, які в свою чергу можуть утворювати дев'ять типів дисперсних систем, які позначаються у вигляді дробу, що складається з початкових букв назв агрегатного стану компонентів (у чисельнику – фази, у знаменнику – середовища). Наприклад, система Т/Р означає: «тверда фаза в рідкому середовищі».

Позначення системи	Дисперсійне середовище	Дисперсна фаза	Назва і приклади
Т/Т	тверде тіло	тверде тіло	Тверді золі, мінерали
Р/Т	тверде тіло	рідина	Тверді емульсії, капілярні системи, ґрунти
Г/Т	тверде тіло	газ	Пористі тіла, пінопласт
Т/Р	рідина	тверде тіло	Суспензії, ліозолі
Р/Р	рідина	рідина	Емульсії
Г/Р	рідина	газ	Піни
Т/Г	газ	тверде тіло	Пил, дим
Р/Г	газ	рідина	Туман, хмари
Г/Г	газ	газ	Відсутні

В колоїдній хімії заведено всі системи, що мають колоїдні частинки дисперсності від 1 до 100 нм, називати **золями**. Якщо дисперсійне середовище представлене газом, то такий золь носить назву **аерозоль**. Якщо дисперсна фаза рідина, то такий золь характеризується як **ліозоль**. Існують в цій групі – **гідрозоль**, **алкозоль**, **етерозолі**, **органозолі**, якщо дисперсна фаза відповідно – H_2O , спирт, ефір, бензол, органічна рідина.

Емульсії – це системи, в яких дисперсна фаза і дисперсійне середовище представлені рідинами, що не змішуються між собою.

Суспензії – це дисперсні системи, в яких дисперсна фаза представлена твердою речовиною, а дисперсійна фаза – рідиною.

Взаємодія між дисперсною фазою і дисперсійним середовищем

відбувається завжди, однак, ступінь її прояву в різних системах істотно відрізняється. В залежності від ступеня цієї взаємодії всі системи поділяються на **ліофільні (гідрофільні)** і **ліофобні (гідрофобні)**.

У **ліофільних** системах взаємодія частинок дисперсної фази із середовищем досить сильна, тобто ці частинки добре сольватовані (гідратовані).

У **ліофобних** системах взаємодія фази із середовищем слабка, тобто спорідненість дисперсної фази з середовищем мала.

Характерною рисою багатьох ліофільних систем є їхня термодинамічна стійкість – вони можуть самодовільно диспергуватися. До ліофільних систем відносяться багато розчинів високомолекулярних сполук. Наприклад, розчини багатьох білків і полінуклеїнових кислот у воді є гідрофільними дисперсними системами. Колоїдні розчини благородних металів є гідрофобними системами, оскільки спорідненість до води у частинок дисперсної фази дуже незначна [9].

8.2 Поверхневі явища

Поверхневі явища – це сукупність явищ, що спостерігаються на межах поділу фаз. До них відносяться поверхневий натяг, адсорбція, змочування, адгезія та ін. Всі поверхневі явища зумовлені силами міжмолекулярної взаємодії. Це пов'язано з тим, що стан і властивості молекул, розташованих поблизу геометричної поверхні поділу фаз, відрізняються від їх властивостей в об'ємі фази.

Виходячи з того, що сили міжмолекулярної взаємодії дуже малі, може створитися помилкове уявлення, що ними можна нехтувати. Розберемося в цьому на такому прикладі.

Кубик з ребром в 1 см має площу 6 см^2 . Якщо його роздрібнити на кубики з ребром 10^{-7} см , то площа поверхні складе $6 \cdot 10^3 \text{ м}^2$. Тоді стає зрозумілим, що силами міжмолекулярної взаємодії на такій площі вже не можна нехтувати.

Оскільки речовини з високорозвинутою поверхнею дуже поширені в природі і техніці, вивчення поверхневих явищ становить великий теоретичний і практичний інтерес.

8.2.1 Поверхнева енергія і поверхневий натяг

Причину виникнення поверхневого натягу наочно демонструє така схема дії міжмолекулярних сил усередині рідини і на її поверхні:

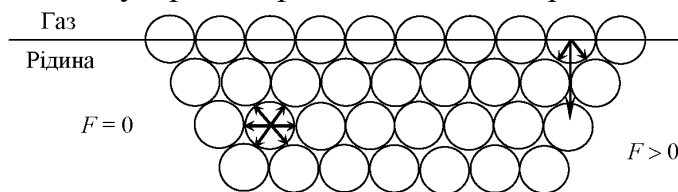


Рис. 8.1 – Модель геометричної поверхні поділу рідина-газ [13]

Молекула, що знаходиться в об'ємі рідини, взаємодіє з усіма оточуючими її молекулами, розташованими на відстані 10^{-7} см , яка називається *радіусом сфери дії міжмолекулярних сил*. Унаслідок симетричності розташування частинок, сили міжмолекулярної взаємодії всередині фази компенсуються, їх рівнодіюча F дорівнює нулю (рис. 8.1). Тому для переміщення молекул усередині рідини не потрібно здійснювати роботу проти міжмолекулярних сил. Для молекул, що знаходяться поблизу поверхні поділу фаз, рівнодіюча

міжмолекулярних сил не дорівнює нулю і стає тим більшою, чим ближче вони розташовані до цієї поверхні (рис. 8.1). Це зумовлено тим, що частина сфери дії молекулярних сил знаходиться в іншій фазі (наприклад, у повітрі або газі). Інтенсивність міжмолекулярної взаємодії в газі менша, ніж в рідині (за рахунок більшої відстані між молекулами) і рівнодіюча цих сил спрямована всередину рідини (рис. 8.1).

Розташовані на поверхні рідини молекули утворюють шар, який називається *поверхневим шаром*. Він виконує роль пружної плівки, яка прагне скоротити поверхню рідини до мінімуму. Внаслідок цієї взаємодії молекул поверхневого шару виникає сила, прикладена до контуру, що обмежує поверхню поділу фаз, спрямована до неї по дотичній і зумовлює скорочення поверхні. Така сила, що діє на одиницю довжини контуру поверхні, називається *силою поверхневого натягу* (σ).

У зворотному ізотермічному процесі робота, необхідна для створення одиниці поверхні, дорівнює питомій вільній енергії поверхні. Взявши до уваги наслідки з другого закону термодинаміки, величину енергії Гіббса можна розрахувати за формулою:

$$\Delta G = \sigma \cdot \Delta S \quad \sigma = \frac{\Delta G}{\Delta S},$$

якщо $\Delta S = 1 \text{ м}^2$, то $\sigma = \Delta G$ – питома енергія Гіббса.

Звідси визначення поверхневого натягу – це *максимальна ізотермічна робота утворення одиниці поверхні*.

Одиниці вимірювання поверхневого натягу в СІ:

$$[\sigma] = \text{Дж} \cdot \text{м}^{-2} = (\text{Н} \cdot \text{м}) \cdot \text{м}^{-2} = \text{Н} \cdot \text{м}^{-1}.$$

Оскільки поверхневий натяг вимірюється на межі поділу двох фаз, то його позначають $\sigma_{A/B}$, де А і В – фази, що межують. Якщо друге середовище – повітря, газ або пара, то воно зазвичай не позначається. Наприклад, поверхневий натяг бензену, виміряний при 20 °С на межі з повітрям, записують:

$$\sigma_{C_6H_6} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}.$$

Поверхневий натяг різних рідин неоднаковий і залежить від температури, полярності молекул, здатності утворювати водневі зв'язки та ін. Чим сильніші міжмолекулярні зв'язки в даному тілі, тим більший його поверхневий натяг на межі з газовою фазою. Звідси випливає, що поверхневий натяг менший у неполярних рідин, які мають слабкі міжмолекулярні зв'язки, і більший у полярних рідин. Тобто, величина поверхневого натягу може слугувати мірою інтенсивності сил взаємодії між молекулами речовини. Для підтвердження впливу зазначених факторів на поверхневий натяг, а також для того, щоб Ви прониклися важливістю явищ, які вивчаються, для існування життя на Землі, проаналізуємо дані табл. 8.1.

Таблиця 8.1 – Поверхневий натяг (питома поверхнева енергія) деяких речовин на межі з повітрям при 298 К

Формула речовини	M , г·моль ⁻¹	$t_{\text{кин}}$, °С	σ , Н·м ⁻¹
Вода (H_2O)	18	100	$71,95 \cdot 10^{-3}$
Етанол (C_2H_5OH)	46	78	$22,10 \cdot 10^{-3}$
Діетиловий ефір ($C_2H_5OC_2H_5$)	74	35	$17,00 \cdot 10^{-3}$
Бензен (C_6H_6)	78	80	$28,20 \cdot 10^{-3}$

З таблиці видно, що зі збільшенням полярності молекул і здатності утворювати водневі зв'язки спостерігається виражена тенденція до підвищення поверхневого натягу, який перешкоджає випаровуванню молекул і істотно підвищує температуру кипіння рідин. Інакше вода як речовина з найменшою молекулярною масою мала б температуру кипіння нижче 35 °С. Це призвело б до миттєвого випаровування морів, річок і океанів. Густина атмосфери настільки б зросла, що сонячні промені не змогли б пробитися до поверхні землі, все живе загинуло і не змогло б зародитися знов.

Залежність поверхневого натягу від температури.

З підвищенням температури поверхневий натяг зменшується, оскільки середня відстань між молекулами збільшується, а отже, зменшуються сили міжмолекулярної взаємодії. Дослідження Д. І. Менделєєва показали, що при критичній температурі зникає межа поділу між рідиною та газом і поверхневий натяг стає рівним нулю. Критична температура $T_{кр}$ – це температура, вище якої речовина не може знаходитися в рідкому стані.

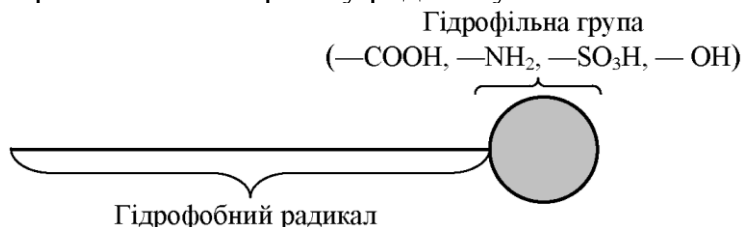
Поверхнево-активні речовини. Рівняння Шишковського.

Розглянуті уявлення про поверхневий натяг чистих розчинників значно відрізняються від таких у розчинах. Це пояснюється перш за все тим, що склад поверхневого шару відрізняється від складу внутрішніх шарів розчину і визначається природою розчинника, розчиненої речовини і її концентрацією.

Всі речовини, що розчиняються, за їх впливом на поверхневий натяг розчинника σ_0 можна поділити на ***поверхнево-активні (ПАР)*** і ***поверхнево-неактивні (ПНАР)***.

Для поверхні поділу водний розчин-повітря поверхнево-активними називають речовини, здатні накопичуватися у поверхневому шарі, а відтак призводити до пониження поверхневого натягу води. Прикладами ПАР можуть бути такі органічні сполуки як жирні кислоти, солі вищих жирних кислот (мила), сульфокислоти та їх солі, спирти, аміни й ін.

Характерною особливістю ПАР є ***дифільність*** молекули. Дифільність – це наявність у одній молекулі полярної групи і неполярного вуглеводневого або ароматичного радикалів. Полярна група, яка має значний дипольний момент, добре гідратується, зумовлюючи спорідненість ПАР до води. Гідрофобний радикал є причиною низької розчинності ПАР у воді. Будову дифільної молекули ПАР зображають символом –О. Кругок відповідає полярній групі, а риска – неполярному радикалу:



Поверхнево-неактивними називають речовини, які підвищують поверхневий натяг розчинника. Якщо розчинником є вода, то до ПНАР відносяться всі неорганічні електроліти: кислоти, луги, солі.

Особливості ПНАР:

- добра розчинність у воді;
- відсутність дифільності.

Існують також індиферентні речовини, які не впливають на поверхневий натяг води або іншого розчинника. Вони мають поверхневий натяг, близький до σ_0 розчинника, і рівномірно розподіляються між поверхневим шаром і об'ємом розчину. Прикладом таких речовин можуть бути сахароза та інші вуглеводи, які майже не змінюють поверхневий натяг води. Проте, вуглеводи можуть виявляти поверхневу активність на межі водний розчин-тверда фаза або інша рідина.

При поступовому додаванні до чистого розчинника ПАР, поверхневий натяг розчинника зменшується спочатку різко (практично прямо пропорційно концентрації $\sigma_0 - \sigma = Kc$), потім вплив концентрації ПАР стає все меншим і, нарешті, настає момент, коли збільшення концентрації ПАР практично не спричиняє подальшого зниження поверхневого натягу розчинника.

Для помірно концентрованих розчинів кількісна залежність поверхневого натягу (σ) від концентрації (c) ПАР виражається емпіричним рівнянням Б.І. Шишковського:

$$\sigma_0 - \sigma = a \ln(1 + bc)$$

де a – коефіцієнт, що характеризує конкретний гомологічний ряд (при 20 °С $\sim 0,2$), а b – питома капілярна стала, яка залежить від природи розчиненої речовини [4].

Правило Дюкло-Траубе.

У 1924 р. П. О. Ребіндер запропонував назвати похідну поверхневого натягу за концентрацією, взяту зі знаком «←», поверхневою активністю:

$$g = -\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c \rightarrow 0}$$

Поверхнева активність є найважливішою адсорбційною характеристикою речовин, яка визначає їх властивості та галузі застосування.

З цього рівняння виходить, що чим сильніше зменшується поверхневий натяг зі збільшенням концентрації речовини, тим більша поверхнева активність цієї речовини [9].

Поверхнева активність може бути як позитивною, так і негативною величиною. Абсолютне значення і її знак залежать від природи, як речовини, так і середовища (розчинника). Якщо зі збільшенням концентрації речовини поверхневий натяг на межі поділу фаз знижується, що спостерігається для ПАР,

то $\frac{d\sigma}{dc} < 0$, то $g > 0$. Для ПНАР $\frac{d\sigma}{dc} > 0$, то $g < 0$.

Важливу закономірність встановили Дюкло і Траубе для гомологічних рядів деяких ПАР.

Правило Дюкло-Траубе.

Експериментально було встановлено, що поверхнева активність жирних кислот, спиртів та ін. сполук у водних розчинах рівної концентрації зростає в однакове число разів при збільшенні довжини вуглеводного радикалу на групу $-CH_2-$, що можна виразити формулою:

$$\frac{\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{n+1}}{\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_n} = K, \quad \text{де } K \approx 3,2-3,5.$$

Змочування

До поверхневих явищ відноситься і явище змочування, що також визначається інтенсивністю взаємодії між молекулами різних речовин. Розглянемо поведінку краплі рідини, нанесеної на тверду поверхню (рис. 10.2). Якщо молекули рідини взаємодіють з молекулами твердого тіла сильніше, ніж між собою, то рідина розтікатиметься по поверхні або, як кажуть, змочує її. Розтікання відбуватиметься, доки рідина не вкриє всю поверхню твердого тіла або доки шар рідини не стане мономолекулярним. Такий випадок називається повним змочуванням. Він спостерігається при нанесенні краплі води на поверхню чистого скла. Якщо ж молекули рідини взаємодіють одна з одною значно сильніше, ніж з молекулами твердого тіла, розтікання не відбудеться. Рідина збереться на поверхні в краплю, яка, як би не діяла сила земного тяжіння, повинна була б мати сферичну форму. Цей випадок називається незмочуванням.

Наприклад, маленька крапля ртуті, нанесена на скляну поверхню. Між цими двома граничними випадками, залежно від співвідношення інтенсивності міжмолекулярних сил, спостерігаються перехідні випадки неповного змочування (рис. 10.2).

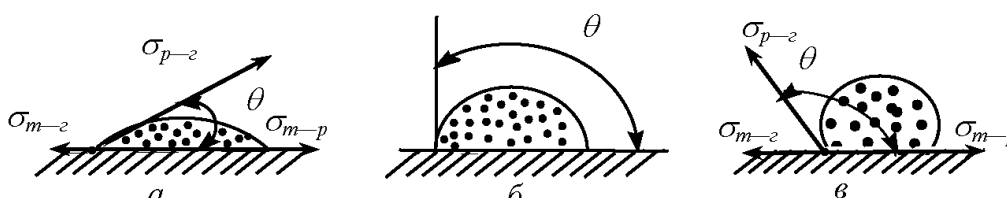


Рис. 10.2 – Різноманітні випадки змочування [13]

Мірою змочування є краєвий кут (кут змочування) θ , який є кутом між твердою поверхнею і дотичною в точці зіткнення трьох фаз. Слід відзначити, що краєвий кут, який утворюється краплею на поверхні твердого тіла, завжди вимірюють з боку рідини. Розглянемо три випадки:

Очевидно, що при $\theta < 90^\circ$ спостерігається змочування, а при $\theta > 90^\circ$ – незмочування. $\cos \theta$, що характеризує здатність рідини змочувати тверду поверхню, заведено називати змочуванням і позначати β . $\cos \theta$ пов'язаний з поверхневим натягом на межах поділу трьох фаз рівнянням Юнга [4]:

$$\beta = \cos \theta = \sigma_{\tau-g} - \frac{\sigma_{\tau-p}}{\sigma_{p-g}},$$

де σ_{p-g} – поверхневий натяг на межі рідина – газ (повітря),

$\sigma_{\tau-g}$ – поверхневий натяг на межі газ (повітря) – тверде тіло,

$\sigma_{\tau-p}$ – поверхневий натяг на межі рідина – тверде тіло.

Оскільки змочування супроводжується зменшенням поверхневої енергії, воно завжди супроводжується виділенням теплоти, яку називають теплотою змочування. При неможливості експериментально визначити краєвий кут, наприклад, при змочуванні рідиною порошоків, теплота змочування може бути характеристикою здатності рідини змочувати поверхню твердого тіла.

Явище змочування можна спостерігати і тоді, коли замість повітря взята інша рідина, що не змішується з першою і має меншу густину. Якщо кожна з цих рідин прагне змочити поверхню, то, очевидно, між ними відбуватиметься конкуренція. Про рідину, яка краще змочує поверхню, говорять, що вона

виявляє вибіркоче змочування по відношенню до даної поверхні.

Вибіркове змочування було детально досліджене акад. П. О. Ребіндером. Якщо поверхня твердого тіла контактує з водою і яким-небудь неполярним вуглеводнем і краєвий кут, що утворюється з боку води менший за 90° , тобто $\cos \theta > 0$, то таку поверхню називають **гідрофільною**. До речовин з гідрофільними поверхнями відносять кварц, скло, силікати, карбонати, оксиди і гідроксиди, з органічних речовин – целюлозу.

Якщо ж тверде тіло краще змочується неполярним вуглеводнем, тобто для води $\theta > 90^\circ$, а $\cos \theta < 0$, то поверхню називають **гідрофобною** або **олеофільною**. До речовин з гідрофобними поверхнями відносяться всі вуглеводні та органічні сполуки з великими вуглеводневими радикалами, а також сульфідні важких металів, тальк, сірка, графіт.

При краєвому куті, що дорівнює 90° , очевидно, спостерігається проміжний випадок: вибіркоче змочування буде відсутнє.

Вивчення явища змочування та управління ним становить наукову основу цілого ряду технологічних процесів.

8.3 Адсорбція, основні поняття і визначення

Одним із найбільш поширених явищ природи є здатність твердих і рідких поверхонь і тіл поглинати гази або рідини. Відомо, що ще в середньовіччі алхіміки використовували адсорбційну здатність глини, деревного і тваринного вугілля для очищення винного спирту і пошуків філософського каменю.

До кінця дев'ятого століття був накопичений великий експериментальний матеріал стосовно вивчення поверхневих явищ, узагальнення якого згодом дозволило Г. Фрейндрліху (1926 р.) запропонувати емпіричне рівняння адсорбції, Дюкло і Траубе сформулювати своє правило. У 1914 році російським ученим Л. Г. Гурвічем були сформульовані основні положення, що стосуються механізму адсорбції. Наприкінці XIX і в першій половині XX століть Ленгмюром, Брунауером, Полянї, а також нашими співвітчизниками – Зелінським, Цветом, Дубініним, Шиловим, Ребіндером та ін. було проведене детальне вивчення поверхневих явищ і розроблені основні теоретичні положення адсорбції.

Адсорбцією називається процес самодовільної зміни концентрації компонента в поверхневому шарі порівняно з об'ємом фази. Одиниці вимірювання в СІ моль·м⁻² або моль·кг⁻¹.

Адсорбент – речовина, на поверхні якої відбувається адсорбція.

Адсорбтив – речовина, яка поглинається адсорбентом.

Десорбція – процес, зворотний адсорбції.

Класифікація адсорбційних явищ

1. За природою адсорбційних сил адсорбцію умовно поділяють на фізичну і хімічну (**хемосорбцію**).

При фізичній адсорбції взаємодія адсорбенту і адсорбату здійснюється за рахунок сил Ван-дер-Ваальса і водневих зв'язків.

У разі хемосорбції адсорбційні сили мають хімічну природу, тобто відбувається хімічна взаємодія між адсорбатом і адсорбентом. Наприклад, поглинання газоподібного діоксиду Карбону баритовою водою призводить до

осадження $BaCO_3$:



Таблиця 8.2 – Основні ознаки хімічної і фізичної адсорбції

<i>Фізична адсорбція</i>	<i>Хімічна адсорбція</i>
Підвищення температури призводить до зменшення фізичної адсорбції (за рахунок посилення теплового руху)	Підвищення температури сприяє хімічній адсорбції (оскільки хімічні процеси вимагають значної енергії активації).
Фізична адсорбція малоспецифічна і зворотна	Хімічна адсорбція зазвичай незворотна і специфічна, тобто з адсорбентом можуть взаємодіяти тільки певні адсорбтиви
Енергія взаємодії $10-40 \text{ кДж}\cdot\text{м}^{-1}$	Енергія взаємодії $40-400 \text{ кДж}\cdot\text{м}^{-1}$

Провести чітку межу між обома видами адсорбції дуже складно. Нерідко фізична адсорбція передує хімічній, тобто речовина, адсорбована під дією фізичних сил, потім може хімічно взаємодіяти з адсорбентом. Прикладом цього може бути адсорбція O_2 на вугіллі. При температурах $-150 - -200 \text{ }^\circ\text{C}$ кисень адсорбується зворотно завдяки фізичним взаємодіям, теплота адсорбції становити $-15,5 \text{ кДж}\cdot\text{м}^{-1}$ [13].

При кімнатній температурі частина кисню адсорбується вже незворотно, а теплота адсорбції, що становить близько $-290 \text{ кДж}\cdot\text{м}^{-1}$, вказує на перебіг хімічної реакції. Під час нагрівання цієї системи спостерігається десорбція CO і CO_2 , які є продуктами хімічної взаємодії адсорбату і адсорбенту.

2. За природою адсорбованих частинок – на молекулярну, йонну і атомарну адсорбцію.

3. По співвідношенню концентрації адсорбтиву в поверхневому шарі і в об'ємі фази – на **додатну** та **від'ємну адсорбцію**.

Якщо концентрація даної речовини на межі поділу фаз більша, ніж у об'ємі, то адсорбцію називають *додатньою*. Наприклад, додатна адсорбція характерна для ПАР.

Якщо ж концентрація речовини на межі поділу фаз менша, ніж в об'ємі, то адсорбція буде *від'ємна*. Зрозуміло, що цей тип адсорбції спостерігається для ПНАР.

Далі за текстом для простоти терміном «адсорбція» ми називатимемо додатну адсорбцію за винятком спеціальних випадків.

Деякі фактори, що впливають на величину адсорбції.

На величину адсорбції можуть впливати різні фактори: природа середовища, властивості адсорбенту і адсорбтиву, температура тощо. Величина адсорбції залежить від хімічної природи розчиненої речовини, розчинника і адсорбенту, а також від структури останнього. Проте останнім часом були зроблені якісні висновки щодо впливу різних факторів на величину адсорбції.

а) Вплив природи середовища або природи розчинника.

Оскільки під час адсорбції з розчину молекули адсорбату і розчинника є конкурентами, то, очевидно, чим гірше адсорбується розчинник на адсорбенті, тим краще відбуватиметься адсорбція розчиненої речовини на поверхні твердого тіла.

У першому наближенні, виходячи з термодинамічних міркувань, можна вважати, що чим вищий поверхневий натяг розчинника, тим його молекули

менше здатні до адсорбції на твердому тілі, і тим краще на ньому адсорбуватиметься розчинена речовина. Саме тому адсорбція на твердому тілі зазвичай добре йде з водних розчинів і набагато гірше з розчинів вуглеводів, спиртів та ін. рідин з порівняно малими значеннями поверхневого натягу.

Іншим критерієм здатності розчинника як сприятливого середовища для адсорбції є теплота змочування. Чим більше теплоти виділяється при змочуванні, тим інтенсивніша взаємодія розчинника з адсорбентом, а тому краща адсорбція розчинника і, як наслідок, гірше буде адсорбуватися розчинена речовина.

На величину адсорбції впливає також розчинність адсорбтиву в розчиннику.

Чим краще середовище розчиняє речовину, тим менша його адсорбція.

б) Вплив властивостей розчиненої речовини.

Про вплив хімічної природи адсорбтиву на його здатність адсорбуватися на твердому тілі важко зробити які-небудь узагальнення, оскільки здатність до адсорбції в цьому випадку сильно залежить від природи адсорбенту і середовища, які можуть бути і полярними і неполярними речовинами.

Найважливішим правилом у цьому відношенні є відоме правило зрівнювання полярності, сформульоване П. О. Ребіндером. Згідно з цим правилом *речовина С може адсорбуватися на поверхні поділу фаз А і В, якщо вона в результаті своєї присутності в поверхневому шарі зрівнюватиме різницю полярностей цих фаз.*

Те ж правило Ребіндера зумовлює орієнтацію дифільних молекул поверхнево-активної речовини на межі поділу адсорбент–середовище, а саме, *своєю полярною частиною молекули будуть обернені до полярної фази, а неполярною частиною – до неполярної.* Повітря, якщо воно є однією з фаз, можна вважати неполярною фазою.

в) Вплив природи адсорбента.

На адсорбцію з розчинів сильно впливає природа і пористість адсорбенту. Як правило, неполярні адсорбенти краще адсорбують неполярні речовини, а полярні адсорбенти – полярні речовини.

Отже для адсорбції речовин з води краще користуватися гідрофобними адсорбентами (вугілля, тальк), а з неполярних – гідрофільними адсорбентами (бентонітова глина, силікагель).

Що ж до впливу на адсорбцію розміру пор адсорбенту, то він пов'язаний з розмірами молекул речовини – адсорбату. Великі молекули не можуть потрапити у вузькі пори адсорбенту, і адсорбція зменшується або, принаймні, надзвичайно сильно сповільнюється.

Термодинамічне рівняння адсорбції

У 1876 році Гіббс, виходячи із законів термодинаміки, вивів рівняння для розрахунку адсорбції даного компонента (неелектроліту) Γ з розбавлених розчинів:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$$

Для концентрованих розчинів у рівнянні необхідно концентрацію (с) замінити активністю (а):

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{da}$$

З рівняння Гіббса випливає, що для речовин, які збільшують поверхневий натяг σ_0 зі зростанням концентрації (для ПНАР), то $d\sigma / dc > 0$, $\Gamma < 0$, тобто адсорбція від'ємна. Навпаки, якщо поверхневий натяг зменшується з концентрацією (для ПАР), тобто поверхнева активність $d\sigma / dc < 0$, то адсорбція буде додатною, $\Gamma > 0$ [4, 13].

Ряд вчених (Фрумкін, Мак-Бен та ін.) здійснили досить точну перевірку рівняння Гіббса і показали, що воно добре описує експериментальні результати.

Рівняння адсорбції Фрейндліха

Історія хімії знає немало курйозів. Цей, який стався більше 60 років тому, полягає в тому, що в 1888 році голандським хіміком І. М. Ван-Бемеленом було запропоноване емпіричне рівняння адсорбції. Проте доля забажала, щоб через 30 років цьому рівнянню було привласнене ім'я німецького фізико-хіміка Макса Герберта Фрейндліха, який у 20-ті роки лише підтвердив його справедливості і тим самим дав йому друге життя. Воно має загальний вигляд:

$$x(\Gamma) = K c^{1/n},$$

де x – кількість адсорбованої речовини з розчину або газової фази, віднесена до одиниці маси адсорбента, K і n – коефіцієнти.

Стала K залежить від природи адсорбованої речовини і адсорбенту і коливається від десятих часток до декількох одиниць. Стала n більша за одиницю і залежить від температури.

Значення адсорбції, розраховані за допомогою рівняння Фрейндліха, співпадають з експериментальними даними лише в інтервалі помірних концентрацій. У розбавлених розчинах і в інтервалі відносно великих концентрацій, які відповідають граничній адсорбції, це рівняння не виконується.

Рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра

До початку ХХ століття був накопичений достатньо великий експериментальний матеріал, на базі якого у 1915 році американський вчений І. Ленгмюр розробив першу теорію мономолекулярної адсорбції і експериментально її підтвердив.

Основні положення теорії Ленгмюра:

1. Адсорбція відбувається на активних адсорбційних центрах і є мономолекулярною.

2. Адсорбовані молекули не взаємодіють одна з одною.

3. Адсорбція має динамічний характер.

Конкретизуємо наведені положення.

Під активними центрами І. Ленгмюр мав на увазі атоми або молекули твердого тіла, розташовані в поверхневому шарі, внаслідок чого їх валентності використані не повністю (на відміну від частинок, що знаходяться в об'ємі тіла). При цьому кожен активний центр адсорбує (утримує) вільними валентностями лише одну молекулу або атом адсорбованої речовини, оскільки радіус дії валентних сил не перевищує діаметр молекули. Природно, що у такому разі

поверхня адсорбенту покривається лише одним шаром молекул або атомів.

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{K_C}{1 + K_C}$$

Одержаний вираз називається *рівнянням ізотерми адсорбції Ленгмюра*. Для випадку адсорбції з газової фази у рівнянні ізотерми замість концентрації використовуємо тиск газу:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{K_p}{1 + K_p}$$

Константа K у рівнянні Ленгмюра має певний фізичний зміст, це *величина, обернена концентрації*, при якій адсорбція досягає половини граничного значення [4, 13].

Адсорбція електролітів. Правило Панета-Фаянса

Різні адсорбенти по-різному адсорбують йони, на які розпадається молекула електроліту в розчині. Так, залежно від природи адсорбенту можливі еквівалентна та вибіркова адсорбція електролітів.

Еквівалентна адсорбція – це такий вид адсорбції, коли з розчину адсорбуються одночасно і в еквівалентних кількостях йони різних знаків.

Вибіркова адсорбція – це такий вид адсорбції, коли з розчину адсорбуються йони лише одного знаку, а йони з протилежним знаком безпосередньо не адсорбуються. Природно, що під дією електростатичних сил вони розташовуються поблизу адсорбованих йонів, утворюючи так званий подвійний електричний шар (***ПЕШ***).

Чинники, що впливають на адсорбцію електролітів.

Здатність до адсорбції йонів визначається перш за все їх природою. Серед йонів однакової валентності максимальну адсорбційну здатність виявляють йони найбільшого радіусу, оскільки:

– чим більший радіус йона, тим більша його поляризованість, тобто здатність притягуватися поверхнею;

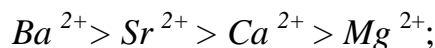
– чим більший радіус йона, тим менше він схильний до гідратації, яка загалом перешкоджає адсорбції йонів.

Здатність йонів до адсорбції *зменшується* у таких рядах:

– для одновалентних катіонів:



– для двовалентних катіонів:



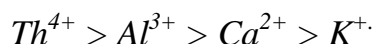
– для одновалентних аніонів:



Природно, що ці ряди йонів повністю співпадають з так званими ліотропними рядами Гофмейстера, складеними у порядку зростання здатності йонів сольватуватися молекулами розчинника. Адже чим тонша оболонка розчинника, яка оточує йон, тим сильніша взаємодія йона з адсорбентом.

При адсорбції йонів різної валентності спостерігається аналогічна закономірність – чим більша валентність йона, тим сильніше він притягується

мікроділянками поверхні:



І це далеко не всі властивості йонної адсорбції. Кристалізація солей – це теж вибіркова йонна адсорбція. Дійсно, для того, щоб кристал добувався, його поверхня повинна адсорбувати з розчину йони, які входять до складу кристала. Зрозуміло, що сили, під впливом яких відбувається така побудова, є хімічними силами, а йони, що добувають кристал, адсорбуються особливо міцно.

Для цього типу йонної адсорбції спостерігається закономірність, яка одержала назву «**Правило Панета-Фаянса**». Воно свідчить, що кристали добувають лише ті атоми або йони, які входять до їх складу.

Наприклад, кристали AgI , внесені в розчин KI , вибірково адсорбують на своїй поверхні йодид-іони. Якщо ж кристали AgI внести в розчин $AgNO_3$, то відбуватиметься адсорбція йонів Ag^+ .

Проте, користуючись правилом Панета-Фаянса, слід пам'ятати, що у разі відсутності в розчині однойменних йонів, добувати кристалічні ґратки здатні йони, ізоморфні з ними. Так для AgI ізоморфними йонами є йони Cl^- , Br^- , CN^- і ін.[13].

8.4 Будова колоїдних частинок, властивості, коагуляція

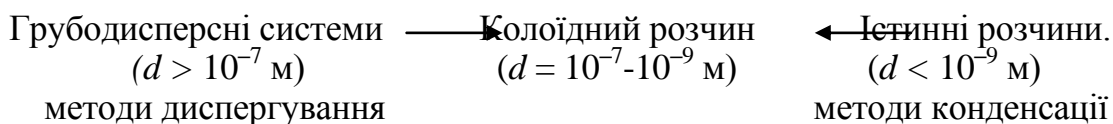
8.4.1 Ультрамiкрогетерогенна дисперсна система

Колоїдний розчин (золь) – це ультрамiкрогетерогенна система, у якій дисперсійним середовищем є рідина, а дисперсною фазою – тверді частинки розміром 10^{-7} - 10^{-9} м.

Умовами утворення колоїдних розчинів є:

- а) мала розчинність речовини дисперсної фази у дисперсійному середовищі;
- б) відповідний ступінь дисперсності речовини ($d = 10^{-7}$ - 10^{-9} м);
- в) наявність стабілізатора, який надає частинкам дисперсної фази однойменного заряду, що перешкоджає їх об'єднанню (агрегації).

Колоїдні розчини за ступенем дисперсності займають проміжне місце між грубодисперсними системами та молекулярно-йонними системами (істинними розчинами). Тому золі можна одержати або шляхом подрібнення відносно великих частинок до колоїдних розмірів, або внаслідок об'єднання окремих молекул чи атомів розчиненої речовини істинних розчинів. Відповідно до цього методи одержання колоїдно-дисперсних систем поділяють на диспергаційні та конденсаційні:

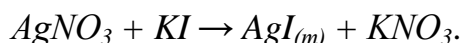


Конденсаційні методи. Ця група методів вигідна з енергетичної точки зору, адже укрупнення мікрочастинок шляхом об'єднання атомів або молекул під дією ван-дер-ваальсових сил відбувається без витрати енергії ззовні. Конденсаційні методи одержання колоїдних систем поділяють на фізичні та хімічні [9].

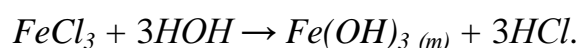
При одержанні золів методом хімічної конденсації *стабілізатором* є одна з *реагуючих речовин*, взята в надлишку, або ним може бути електроліт, що утворюється внаслідок перебігу паралельної реакції.

- *Реакції подвійного обміну* дають змогу одержати золі малорозчинних сполук: сульфатів, карбонатів, сульфідів, фосфатів багатьох металів, галогенідів аргентуму, силікатної кислоти тощо.

Одержання золю аргентум йодиду. При змішуванні розведених розчинів аргентум нітрату та калій йодиду за умови, що один із реактивів є у надлишку, аргентум йодид не випаде в осад, а утворюється злегка каламутний колоїдний розчин (взятий у надлишку, є стабілізатором).



- *Реакцією гідролізу* одержують золі гідроксидів феруму (III), алюмінію, хрому (III), купрум, цинку тощо. З цією метою розчин солі відповідного металу доливають до киплячої води. Наприклад, у гарячій воді гідроліз $FeCl_3$ відбувається до кінця:



Проте утворення осаду не спостерігається.

- *Окисно-відновні реакції* лежать в основі одержання золів сірки, благородних металів, манган діоксиду тощо.

В окрему групу виділено метод одержання колоїдних розчинів за допомогою пептизації.

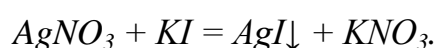
Диспергаційні методи. Крім конденсаційних, існують також диспергаційні методи одержання золів.

Суть методів зводиться до подрібнення крупніших частинок до колоїдного ступеня дисперсності. При диспергуванні речовини витрачається робота на створення нової поверхні, що супроводжується збільшенням вільної поверхневої енергії. Залежно від виду витраченої енергії, ці методи поділяють на механічні, електричні та акустичні [9].

8.4.2 Будова колоїдних частинок

Колоїдні розчини або ліозолі складаються з міцел (твердої дисперсної фази, навколо якої існує *ПЕШ*) і безперервного дисперсійного середовища, у якому містяться міцели, що рухаються внаслідок теплового (броунівського) руху. Крім того, в дисперсійному середовищі розчинені електроліти, неелектроліти та *ПАР*, які є стабілізаторами колоїдної системи. Міцели мають складну будову, яка залежить від умов одержання золю. Вони не розчинні у дисперсійному середовищі і можуть мати як кристалічну, так і аморфну будову. Розглянемо схематичну будову міцели аргентум йодиду (рис. 11.1).

У центрі заходиться агрегат, що складається з великого числа m молекул AgI , які утворюються за реакцією:



Якщо реагуючі компоненти взяти в еквівалентних кількостях, то колоїдний розчин не утвориться, тому що виростуть великі кристали AgI , які випадуть в осад. Для утворення тонкодисперсної твердої фази у системі повинен бути присутній стабілізатор (надлишок одного із реагуючих

компонентів), що і утворить ПЕШ навколо твердої фази, який перешкоджатиме зростанню великих кристалів і злипанню частинок. Якщо стабілізатором буде йодид калію, то на твердій поверхні будуть адсорбуватися йони йоду (правило Панета-Фаянса).

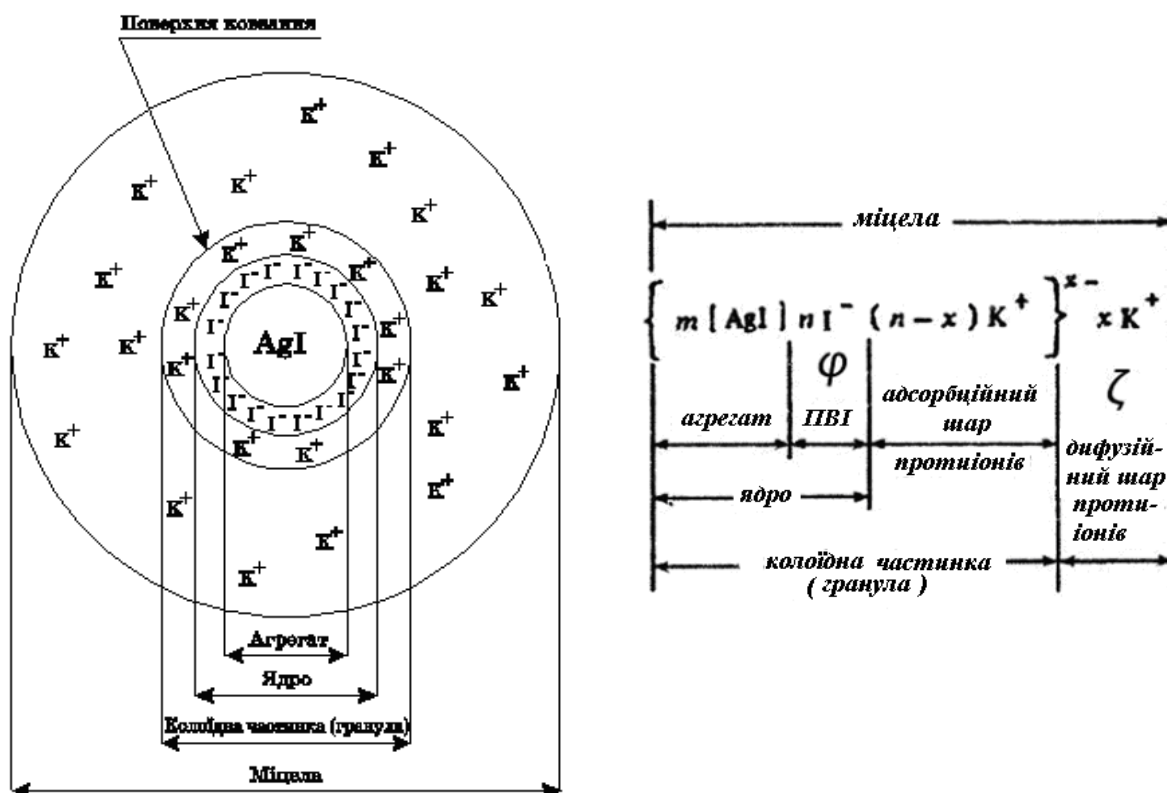
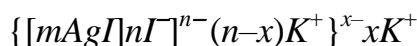


Рис. 11.1 – Схема будови міцели аргентум йодиду (йодиду срібла) з від’ємно зарядженою колоїдною частинкою [14]

Згідно з правилом Панета-Фаянса на поверхні кристалу адсорбуються ті йони, що входять до структури кристалу. Отже на агрегаті буде адсорбуватись n йонів йоду (їх кількість залежить від наявності адсорбційних центрів, тобто йонів срібла, що знаходяться на поверхні кристалу). Йони йоду називаються *потенціалвизначальними (ПВІ)*, вони і надають негативний заряд твердій поверхні. Тверда поверхня разом з адсорбованими йонами йоду називається *ядром* [9].

Оскільки у системі існують йони протилежного знаку (у нашому випадку йони Калію), вони нейтралізують заряд твердої поверхні, тобто утворюють шар протиіонів. Згідно з *теорією Штерна* шар протиіонів умовно поділяється на два шари: адсорбційний та дифузійний. *Адсорбційний шар* складається з $(n-x)$ йонів Калію, він тонкий і міцно пов’язаний з твердою поверхнею за рахунок ван-дер-ваальсових сил ядра, а також сил електростатичного притягання. Ядро разом з адсорбційним шаром протиіонів (виділені фігурними дужками) називається *колоїдною частинкою або гранулою*. Решта x протиіонів слабше пов’язана з ядром (лише за рахунок сил електростатичного притягання) і розташовується у рідкій фазі на деякій відстані від ядра внаслідок теплового руху. Тому цей шар називається *дифузійним*, а утворена гранула разом з дифузійним шаром отримала назву міцели. Міцелу можна записати у вигляді

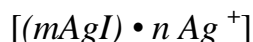
структурної формули:



Міцела в цілому – електронейтральна. Величина чисел m , n і x залежить від умов одержання та очистки золю і може змінюватися у широких межах.

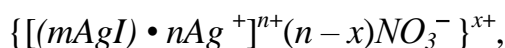
Якщо реакція відбувається за надлишку $AgNO_3$ то це будуть йони Ag^{+} .

На поверхні агрегату ($mAgI$) виникає позитивно заряджений шар з n йонів Ag^{+} . Цю частинку називають *ядром*, записують таким чином:

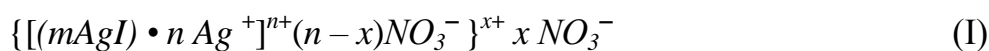


Під дією електростатичних сил на поверхні ядра притягуються йони стабілізатора протилежного знаку (NO_3^{-}), які називають *протийонами*.

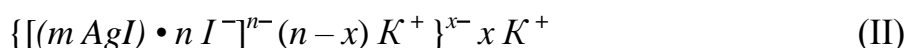
Частина протийонів $(n-x)NO_3^{-}$, яка зазнає дії як електростатичних, так і ван-дер-ваальсових сил ядра, утримується на досить близькій відстані від ядра і утворює *адсорбційний шар* протийонів. Ядро разом з адсорбційним шаром протийонів утворює колоїдну частинку – *гранулу*, знак заряду якої визначається знаком заряду потенціалвизначальних йонів:



Решта x протийонів NO_3^{-} , яка необхідна для повної компенсації заряду поверхні, слабше зв'язана з ядром (діють тільки сили електростатичного притягання), поступово дифундує у напрямку розчину і утворює *дифузний шар*. Сумарний заряд усіх протийонів за величиною дорівнює заряду поверхні ядра, тобто сумарному заряду потенціалвизначальних йонів. Гранула разом з дифузним шаром утворює електронейтральну *міцелу*, будову якої представляють у вигляді формули:

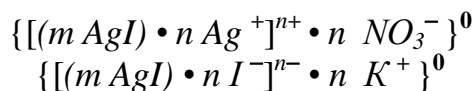


Якщо стабілізатором цього золю буде KI (надлишок), то одержимо:



Отже, змінюючи співвідношення між кількостями реагуючих речовин, можна одержати золь з позитивним або негативним зарядом гранул.

У випадку, коли концентрації обох електролітів рівні, міцела буде знаходитися в *ізоелектричному стані*, який можна записати міцелярною формулою такого вигляду:



При *електрофорезі* під дією електричного поля до одного з електродів рухаються колоїдні частинки, до іншого – йони дифузного шару. До катоду (K^{-}) будуть рухатися позитивні частинки: $[(mAgI) \cdot nAg^{+}]^{n+}$ з міцели (I), K^{+} з міцели (II).

До аноду (A^{+}) будуть рухатися негативні частинки: $[(mAgI) \cdot n I^{-n}]^{n-}$ з міцели (II) та NO_3^{-} з міцели (I)

8.4.3 Коагуляція колоїдних систем

Коагуляція – це процес зменшення дисперсності системи за рахунок укрупнення частинок дисперсної фази. Спричинити коагуляцію гідрофобних

золів може будь-який чинник, що порушує агрегативну стійкість системи. Усі чинники або зменшують сили відштовхування, або збільшують сили притягання між колоїдними частинками. Найважливішим чинником коагуляції золів є дія електролітів.

Правила коагуляції електролітами:

1. З помітною швидкістю коагуляція відбувається лише за певної кількості введеного електроліту. *Мінімальну концентрацію електроліту в ммоль, яка здатна спричинити коагуляцію 1 дм³ золю, називають порогом коагуляції ($C_{пор}$) або критичною концентрацією (C_k)* [4, 9, 15].

Початок *явної* коагуляції визначають за такими ознаками: зміною забарвлення системи, виникненням каламуті. Поріг коагуляції обчислюють за формулою:

$$C_{пор} = \frac{V_{ел} \cdot C_{ел}}{V_{золю} + V_{ел}},$$

де $V_{ел}$ – об'єм електроліту (см³), що спричинив коагуляцію;

$C_{ел}$ – концентрація електроліту, ммоль/дм³;

$V_{золю}$ – об'єм золю, см³.

Величину, обернену до порогу коагуляції, називають коагулюючою здатністю (V_k):

$$V_k = \frac{1}{C_{пор}}$$

Коагулююча здатність – це об'єм золю, для коагуляції якого потрібно 1 ммоль електроліту.

2. Коагулюючу дію виявляє не вся молекула електроліту, а лише той йон, знак якого протилежний до заряду гранули. Ці йони електроліту називають *коагулюючими* або *йонами-коагуляторами*. Така закономірність була встановлена М. Гарді 1900 року.

3. *За правилом Шульце, коагулююча здатність йона тим більша, чим більший його заряд.* Тому найменший поріг коагуляції будуть мати електроліти, що містять багатозарядний йон-коагулятор.



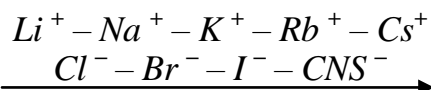
Поріг коагуляції є оберненим до заряду йона (z) в шостому степені:

$$C_{пор} = \frac{1}{z^6}$$

Тому значення порогів коагуляції для одно-, дво- і тризарядних йонів відносяться як:

$$C_1 : C_2 : C_3 = \frac{1}{1^6} : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} = 1 : 0,0156 : 0,00137 = 730 : 11,4 : 1$$

4. У неорганічних йонів (катіонів і аніонів) однакового заряду коагулююча активність зростає із зменшенням ступеня гідратації та збільшенням радіуса йона.



зменшення ступеня гідратації, збільшення коагулюючої здатності

Це пояснюється тим, що менш гідратований йон легше адсорбується і сильніше притягається зарядженою частинкою.

Такі ряди йонів називають *ліотропними* або *рядами Гофмейстера*.

5. Йони органічних сполук виявляють кращу коагулюючу активність порівняно з неорганічними. Це пояснюється тим, що органічні йони характеризуються великою специфічною адсорбційною здатністю і легше входять у внутрішню частину подвійного електричного шару колоїдних частинок. *За правилом Траубе, у гомологічних рядах електролітів з органічними йонами коагулююча здатність рівномірно збільшується із зростанням довжини вуглеводневого залишку.*

Стабільність і коагуляція дисперсних систем (за Песковим)

Найбільш важливою властивістю колоїдних розчинів є високий ступінь їх лабільності. Під впливом мало важливих, з нашої точки зору, причин, наприклад, додавання незначної кількості електролітів, нагрівання, механічної обробки, освітлення, підвищення температури, а іноді самодовільно колоїдні розчини підлягають коагуляції. При коагуляції частинки речовини збільшуються, золь мутніє, перетворюється на суспензію і через час випадає осад – коагулянт. Іноді при коагуляції рідкі золі застигають, перетворюючись на прозорі студні – гелі. Навіть при самому дбайливому зберіганні золі мають визначальний строк існування, з часом «старіють» і в решті решт коагулюють або желатинують.

Розрізняють два види стійкості дисперсних систем – агрегативну і кінетичну.

Кінетична стійкість – здатність дисперсної фази перебувати у завислому стані й не седиментувати. Високодисперсні системи внаслідок наявності седиментаційно-дифузійної рівноваги мають високу кінетичну стійкість.

Агрегативна стійкість – здатність дисперсної системи зберігати певний ступінь дисперсності, не поєднуючись у більші агрегати. Порушення агрегативної стійкості, внаслідок чого відбувається збільшення розміру колоїдних частинок, що призводить до їхнього осадження – коагуляції. Колоїдні розчини агрегативно нестійкі.

Фактори стійкості колоїдних розчинів:

1) Наявність заряду у дисперсних частинок (ξ -потенціал). Чим більший ξ -потенціал, тим вища стійкість, тому що при зустрічі однойменно заряджені частинки відштовхуються з великою силою.

2) Здатність до сольватації (гідратації) протиіонів дифузійного шару. Чим більш гідратовані протиіони дифузійного шару, тим товща загальна гідратна оболонка навколо гранули й тим стабільніша дисперсна система (розклинююча дія).

3) Адсорбційно-структуруючі властивості дисперсних систем. Гідрофобні частинки добре адсорбують на своїй поверхні ПАР (ВМС), які мають гідрофільні властивості.

У такий спосіб на поверхні гідрофобного золю створюються адсорбційно-гідратні шари значної довжини й щільності, забезпечуючи високу стабілізацію навіть за умов дуже високих концентрацій дисперсної фази.

Здатність *ВМС* захищати гідрофобні золі від коагуляції називається захисною дією або колоїдним захистом. У біоорганізмах усі колоїдні розчини захищені.

До зовнішніх факторів, що спричиняють коагуляцію колоїдних розчинів відносять: підвищення температури, збільшення концентрації, механічна дія (струшування), опромінення, додавання хімічних реагентів, зокрема, електролітів.

Найбільш істотним фактором, що спричиняє коагуляцію, є дія електролітів.

При коагуляції золів сумішами електролітів можна спостерігати такі явища:

Аддитивність – коагулююча дія електролітів дорівнює сумі коагулюючих дій кожного електроліту. Таке явище буває рідко, в тих випадках, коли іони-коагулянти мають однаковий заряд і близькі за ступенем гідратації.

Антагонізм – коагулююча дія суміші менша, ніж їхня дія окремо.

Синергізм – коагулююча дія йонів у суміші підвищується.

Звикання. Якщо до золю додавати електроліт – коагулятор невеликими порціями через великі проміжки часу, коагуляція не настає, хоча загальна кількість електроліту набагато перевищує поріг коагуляції.

Взаємна коагуляція золів. Якщо змішати два колоїдних розчини, які містять частинки із протилежними зарядами, вони швидко коагулюють. У цьому випадку процес має електростатичну природу.

Явище взаємної коагуляції широко використовується для очищення природних і промислових вод. На водопровідних станціях перед подачею води на піскові фільтри до неї додають солі $Al_2(SO_4)_3$ або $FeCl_3$. У результаті гідролізу утворюються позитивно заряджені золі $Al(OH)_3$ або $Fe(OH)_3$, які спричиняють швидку коагуляцію негативно заряджених частинок ґрунту, мікрофлори, органічних домішок [9, 15].

8.5 Пояснення на прикладах

Основні характеристики дисперсних систем

1. Розмір частинок: α [м].

Для сферичних часточок – це діаметр: d , якщо мають форму куба – довжина ребра куба: l .

2. Дисперсність (подрібненість) D – це величина обернена до найменшого розміру частинок

$$D = \frac{1}{\alpha} \text{ [м}^{-1}\text{]}.$$

3. Питома поверхня $S_{y\partial}$ – це міжфазна поверхня ($S_{1,2}$), яка припадає на одиницю об'єму дисперсної фази (V) або її маси (m).

$$S_{y\partial}^V = \frac{S_{1,2}}{V} \left[\frac{\text{м}^2}{\text{м}^3} = \frac{1}{\text{м}} \right], \quad S_{y\partial}^m = \frac{S_{1,2}}{m} \left[\frac{\text{м}^2}{\text{кг}} \right].$$

Розглянемо, як визначають питому поверхню: якщо система складається з частинок, тоді:

$$S_{num}^V = \frac{S_{1,2}}{V} = \frac{S_{q-ku} \cdot n}{V_{q-ku} \cdot n} = \frac{S}{V},$$

$$S_{num}^m = \frac{S_{1,2}}{m} = \frac{S_{ч-ки} \cdot n}{m_{ч-ки} \cdot n} = \frac{S_{ч-ки}}{m_{ч-ки}} = \frac{S_{ч-ки}}{V_{ч-ки} \cdot \rho_{ДФ}} = \frac{S_{1,2}}{V_{ДФ} \cdot \rho_{ДФ}} = \frac{S_{num}^V}{\rho_{ДФ}}$$

Для кубічних частинок: $S_{num}^V = \frac{6 \cdot l^2}{l^3} = \frac{6}{l} = 6D$

Для сфери: $S_{num}^V = \frac{6 \cdot l^2}{l^3} = \frac{6}{l} = 6D$ або $S_{num}^V = \frac{\pi \cdot d^2}{\frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d^3} = \frac{6}{d} = 6D$

У загальному вигляді: $S_{num}^V = \frac{k}{d} = kD$,

де k – коефіцієнт форми частинки, тоді:

$$S_{num}^m = \frac{k}{d \cdot \rho} = \frac{kD}{\rho}$$

Коефіцієнти форми для сферичних, кубічних частинок дорівнює $k = 6$, для плівок $k = 2$, для волокон $k = 4$.

Якщо дисперсність збільшується або зменшуються розміри частинок, то збільшується питома поверхня.

Приклад 1. Методом механічного диспергування 5 г толуена в 1 дм³ води отримана дисперсна система з частинками толуена кулястої форми, радіус частинок $2,5 \cdot 10^{-7}$ м. Густина толуена дорівнює 0,867 г/см³.

Розв'язання:

1. Визначають дисперсність системи та питому поверхню:

$$D = \frac{1}{\alpha} \text{ для кулястої частинки } \alpha = 2r,$$

тобто $D = \frac{1}{\alpha} = \frac{1}{2 \cdot 2,5 \cdot 10^{-7}} = 2 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1}$,

$$S_{num}^V = 6D = 6 \cdot 2 \cdot 10^6 = 12 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1},$$

$$S_{num}^m = \frac{6D}{\rho} = \frac{6 \cdot 2 \cdot 10^6}{0,867 \cdot 10^3} = 13,8 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$$

ρ в системі СІ: $\rho = 0,867 \text{ г/см}^3 = 0,867 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

2. Розраховуємо параметри I-ої кулястої частинки толуена:

$$V_o = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \cdot 3,14 (2,5 \cdot 10^{-7})^3 = 6,54 \cdot 10^{-20} \text{ м}^3,$$

$$S_o = 4 \pi r^2 = 4 \cdot 3,14 (2,5 \cdot 10^{-7})^2 = 7,85 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2,$$

$$m_0 = \rho V = 0,867 \cdot 10^3 \cdot 6,54 \cdot 10^{-20} = 5,67 \cdot 10^{-17} \text{ кг}.$$

3. Розрахуємо загальну поверхню частинок та кількість цих частинок:

І спосіб:

$$S = S_{num}^V \cdot V,$$

де V – об'єм усіх частинок,

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{0,867 \cdot 10^3} = 5,767 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3,$$

тоді

$$S = S_{num}^V \cdot V = 12 \cdot 10^6 \cdot 5,767 \cdot 10^{-6} = 69,2 \text{ м}^2.$$

Розрахуємо число всіх частинок:

$$N = \frac{V}{V_0} = \frac{5,767 \cdot 10^{-6}}{6,54 \cdot 10^{-20}} = 8,82 \cdot 10^{13} \text{ шт.}$$

II спосіб:

$$N = \frac{m}{m_0} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{5,67 \cdot 10^{-17}} = 8,82 \cdot 10^{13} \text{ шт.}$$

$$S = NS_0 = 8,82 \cdot 10^{13} \cdot 7,85 \cdot 10^{-13} = 69,2 \text{ м}^2.$$

Приклад 2. Дисперсність частинок колоїдного золота дорівнює 10^8 м^{-1} . Якщо це кубічні частинки розрахувати, якою буде загальна поверхня, коли вони покладені тісно в один шар. Маса колоїдних частинок золота дорівнює 1 г. Густина золота дорівнює $19,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Розв'язання:

Оскільки
а для кубічних частинок

$$\begin{aligned} S &= S_{num}^V \cdot V, \\ S_{num}^V &= 6 D, \\ V &= \frac{m}{\rho}, \end{aligned}$$

Маємо:

$$S = 6 D \frac{m}{\rho} = \frac{6 \cdot 10^8 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{19,6 \cdot 10^3} = 30,61 \text{ м}^2.$$

Відповідь: шар кубічних частинок золота складає $30,61 \text{ м}^2$.

Приклад 3. Дисперсність частинок колоїдного золота дорівнює 10^8 м^{-1} . Якої довжини L можна отримати нитку якщо 1 г кубиків золота скласти один поза одного. Густина золота дорівнює $19,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Розв'язання:

1. Довжина дорівнює $L = N l$,
де N – кількість кубиків золота, l – довжина ребра 1 кубика.

2. Довжина ребра дорівнює: $l = \frac{1}{D}$,

3. Число частинок дорівнює: $N = \frac{V}{V_{куб.}}$,

де V – загальний об'єм золю, та дорівнює: $V = \frac{m}{\rho}$;

$V_{куб.}$ – об'єм одного кубика золота і дорівнює: $V_{куб.} = l^3$.

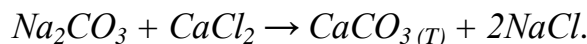
4. Довжина дорівнює:

$$\begin{aligned} L &= \frac{V}{V_{куб.}} \cdot l = \frac{m \cdot l}{\rho \cdot l^3} = \frac{m}{\rho \cdot l^2} = \frac{m}{\rho \cdot D^2} \\ L &= \frac{1 \cdot 10^{-3}}{19,6 \cdot 10^3 \cdot (10^8)^2} = 5,1 \cdot 10^8 \text{ м} = 5,1 \cdot 10^3 \text{ км.} \end{aligned}$$

Приклад 4. Записати схему будови колоїдних частинок CaCO_3 зі стабілізатором Na_2CO_3 .

Розв'язання:

а) Нехай до розчину Na_2CO_3 краплями додають розчин CaCl_2 . Отже Na_2CO_3 , взятий у надлишку, є стабілізатором. При цьому відбувається така хімічна реакція:



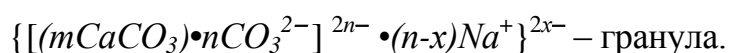
Пишемо умовну хімічну формулу міцели: спочатку треба виділити три основні частини: *ядро, адсорбційний і дифузний шари йонів.*

Основу колоїдних частинок золю складають молекули (мікрочастинки) малорозчинного CaCO_3 (m), сукупність яких (m молекул) утворює *агрегат*: ($m\text{CaCO}_3$).

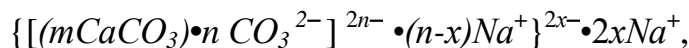
На поверхні агрегату, за *правилом Панета-Фаянса*, вибірково адсорбуються ті йони стабілізатора, які можуть добудовувати кристалічну ґратку твердої фази. Це *потенціалвизначальні йони* (ПВЙ). Якщо реакція відбувається за надлишку Na_2CO_3 , то на поверхні агрегату виникає негативно заряджений шар з n йонів CO_3^{2-} (потенціалвизначальні йони). Агрегат з ПВЙ, які увійшли до його складу, називають *ядром*:



Під дією електростатичних сил до поверхні ядра притягуються йони стабілізатора протилежного знаку (у даному випадку, Na^+), які називають *протийонами*. Частина протийонів $(n-x)\text{Na}^+$, утворює *адсорбційний шар* протийонів. Ядро разом з адсорбційним шаром протийонів утворює колоїдну частинку – *гранулу*, знак заряду якої визначається знаком заряду потенціалвизначальних йонів:

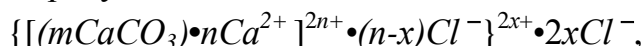


Решта x протийонів Na^+ , яка необхідна для повної компенсації, утворює *дифузний шар*. Сумарний заряд усіх протийонів дорівнює за величиною заряду поверхні ядра, тобто сумарному заряду потенціалвизначальних йонів. Гранула разом з дифузним шаром утворює електронейтральну *міцелу*, будову якої в цілому зручно представляти у вигляді формули. У наведеному прикладі, коли стабілізатором є Na_2CO_3 , гранула має позитивний заряд і будова міцели має такий вигляд:



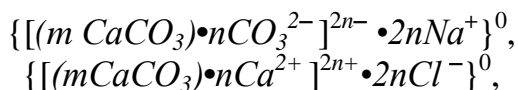
б) Схема будови колоїдних частинок з іншим стабілізатором.

Якщо стабілізатором цього золю є CaCl_2 , то одержимо золь CaCO_3 з позитивним зарядом гранули:



Отже, змінюючи співвідношення між кількостями реагуючих речовин, можна одержати золь з позитивним або негативним зарядом гранул.

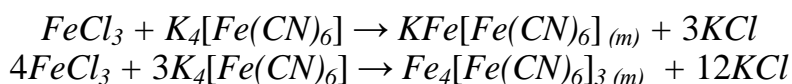
в) Міцела буде знаходитися в *ізоелектричному стані*, якщо концентрації електролітів рівні:



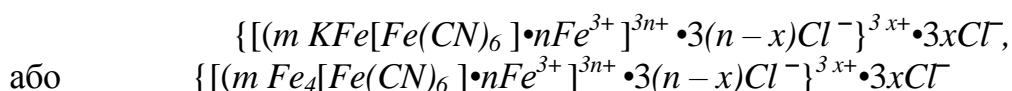
Приклад 5. Записати схему будови колоїдних частинок золю берлінської блакиті.

Розв'язання:

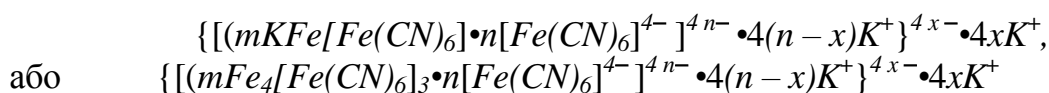
Золь берлінської блакиті одержують в результаті реакції між розчинами солі $FeCl_3$ і калій гексаціаноферату (II) (жовтої кров'яної солі):



а) Стабілізатор – $FeCl_3$. За рахунок адсорбції на агрегаті йонів Fe^{3+} гранули мають позитивний заряд. Будова міцели:



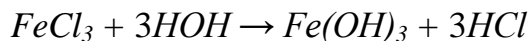
б) Стабілізатор – $K_4[Fe(CN)_6]$. Будова міцели, гранули якої мають негативний заряд, має такий вигляд:



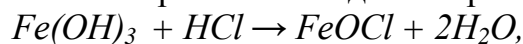
Приклад 6. Записати схему будови колоїдних частинок золю, одержаного реакцією гідролізу.

Розв'язання:

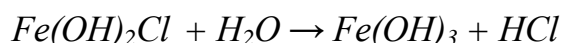
Реакцією гідролізу одержують золі гідроксидів феруму (III), алюмінію, хрому (III), купруму, цинку тощо. Наприклад, у гарячій воді гідроліз $FeCl_3$ відбувається до кінця:



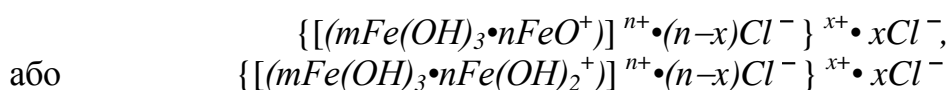
Утворення осаду не спостерігається. Під час перебігу допоміжної реакції:



або з урахуванням III ступеня гідролізу



Утворюється електроліт $FeOCl$ або $Fe(OH)_2Cl$, який виконує функцію стабілізатора, будова міцели може бути такою:

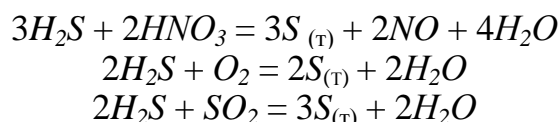


Приклад 7. Записати схему будови колоїдних частинок золю, одержаного окисно-відновною реакцією.

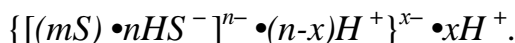
Розв'язання:

Окисно-відновні реакції лежать в основі одержання золів сірки, благородних металів, манган діоксиду тощо.

1) Золь сірки можна одержати за реакцією окиснення гідроген сульфід (сірководню) (взятим у надлишку) одним з окисників (нітратна кислота, кисень, сульфур діоксид та ін.):



Будова міцели золю сірки:



2) Золи благородних металів (срібла, золота) можна одержати відновленням їх солей у лужному середовищі карбонатів розчинами таніну, альдегідів (формальдегіду) за такими схемами :

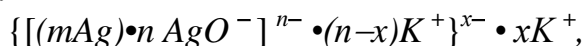
а) золь срібла (жовто-коричневого кольору):



Рівняння реакції утворення стабілізатора $KAgO$:



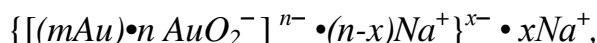
Будова міцели:



б) золь золота (червоного кольору)



У надлишку беруть $NaAuO_2$ (стабілізатор), будова міцели:



в) золь манган діоксиду (червоно-коричневого кольору), у надлишку $KMnO_4$



Будова міцели : $\{[(mMnO_2) \cdot n MnO_4^-]^{n-} \cdot (n-x)K^+\}^{x-} \cdot xK^+$

Приклад 8. Визначити формулу міцели золю, для отримання якого змішали 15 см^3 $0,025 \text{ н}$ KCl і 85 см^3 $0,005 \text{ н}$ $AgNO_3$.

Розв'язання:

1. Визначаємо, який із розчинів взятий із надлишком:

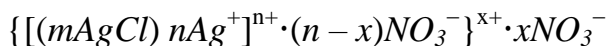
Кількість речовини еквівалента дорівнює

$$\eta_{екв} = C_n \cdot V.$$

Для KCl це дорівнює: $\eta_{екв}(KCl) = 0,025 \cdot 15 = 0,375$ ммоль

Для $AgNO_3$ це буде: $\eta_{екв}(AgNO_3) = 0,005 \cdot 85 = 0,425$ ммоль, тобто $AgNO_3$ у надлишку.

2. Умовна хімічна формула міцели цього золю:



Приклад 9. Для коагуляції 100 см^3 золю аргентум йодиду знадобилося 3 см^3 $0,2 \text{ М}$ натрій сульфату і 4 см^3 $0,3 \text{ М}$ натрій хлориду. Коагулююча здатність якого електроліта-коагулятора більша? Яким буде знак заряду частинки золю? Катіони чи аніони спричиняють коагуляцію золю?

Розв'язання:

1. Розраховуємо поріг коагуляції кожного електроліта-коагулятора:

$$\gamma(Na_2SO_4) = \frac{V_{ел} \cdot C_{ел}}{V_{золю} + V_{ел}} = \frac{0,2 \cdot 3 \cdot 10^{-3}}{(100+3) \cdot 10^{-3}} = 0,0058 \text{ моль/дм}^3$$

$$\gamma(NaCl) = \frac{V_{ел} \cdot C_{ел}}{V_{золю} + V_{ел}} = \frac{0,3 \cdot 4 \cdot 10^{-3}}{(100+4) \cdot 10^{-3}} = 0,0115 \text{ моль/дм}^3$$

2. Визначаємо коагуляційну здатність:

$$P(Na_2SO_4) = \frac{1}{\gamma} = \frac{1}{0,0058} = 172,4 \text{ дм}^3/\text{моль}$$

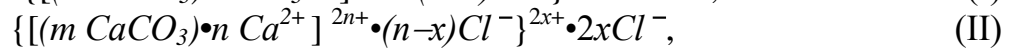
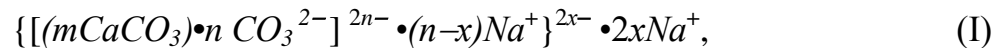
$$P(NaCl) = \frac{1}{\gamma} = \frac{1}{0,0115} = 86,94 \text{ дм}^3/\text{моль}$$

3. Коагуляційна здатність $Na_2SO_4 > NaCl$. Оскільки заряд катіонів однаковий, а коагуляційна здатність різна, коагуляцію золю зумовлюють аніони: $SO_4^{2-} > Cl^-$. Тому, відповідно до правила Шульце-Гарді, гранула золю аргентум йодіда заряджена позитивно і при електрофорезі переміщується до катода.

Приклад 10. До золю (приклад 4) вкажіть, які йони електролітів будуть викликати коагуляцію і де поріг коагуляції менший.

Розв'язання:

Записуємо умовну хімічну формулу міцел:



а) Кагулюючу дію виявляє не вся молекула електроліту, а лише той йон, знак якого протилежний до заряду гранули. Для (I) – це катіони, для (II) – аніони.

б) Коагулююча здатність йона тим більша, чим більший його заряд. Найменший поріг коагуляції будуть мати електроліти, що містять багатозарядні йони-коагулятори.

Для (I) міцели:

$$C_{\text{пор}}(K^+) > C_{\text{пор}}(Ca^{2+}) > C_{\text{пор}}(Al^{3+}),$$

солі алюмінію будуть мати менший поріг коагуляції: $AlCl_3, Al_2(SO_4)_3, Al(NO_3)_3$.

Для (II) міцели:

$$C_{\text{пор}}(Cl^-) > C_{\text{пор}}(SO_4^{2-}) > C_{\text{пор}}(PO_4^{3-}),$$

це фосфати $Na_3PO_4, [Fe(CN)_6]^{4-}$ – гексоціаноферат(II), $[Fe(CN)_6]^{3-}$ – гексоціаноферат(III) – комплексні аніони тощо, а значення порогів коагуляції для 1-, 2-, 3-зарядних йонів відносяться як:

$$C_1 : C_2 : C_3 = \frac{1}{1^6} : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} = 1 : 0,0156 : 0,00137 = 730 : 11,4 : 1$$

8.6 Запитання для самоперевірки

1. Які розчини називають колоїдними?
2. Які існують методи одержання колоїдних розчинів?
3. Які існують методи одержання емульсій?
4. Сформулюйте основні умови одержання колоїдних розчинів.
5. Поясніть будову міцели гідрозолу $Al(OH)_3$.
6. Запишіть формулу колоїдної міцели $AgCl$ з позитивно зарядженою частинкою та вкажіть її структурні одиниці.
7. Запишіть формулу колоїдної міцели $AgCl$ з від'ємно зарядженою частинкою та вкажіть її структурні одиниці.
8. Сформулюйте правило Панета-Фаянса.
9. Чому гранула колоїдної міцели має заряд?
10. З чого складається подвійний електричний шар?

11. В чому полягає механізм електрофорезу?
12. Як пояснити явище електроосмосу?
13. Які види стійкості характерні для гідрофобних золей?
14. Якими факторами зумовлені різні види стійкості?
15. Що таке коагуляція? Які фактори можуть її спричинити?
16. Що таке поріг коагуляції? Як він залежить від величини заряду йона коагулятора?
17. Як відбувається коагуляція при дії на золь суміші електролітів?
18. В чому полягає явище диспергування зон коагуляції?
19. Що таке колоїдний захист? Його значення у фармації.
20. Що називають коагулюючою здатністю? Який її фізичний зміст?
21. Які йони введеного у золь електроліту спричиняють його коагуляцію?
22. Сформулюйте правило Шульце-Гарді.

ІМЕННИЙ ПОКАЖЧИК

- Авогадро А. 15, 18
Арреніус С. 55, 57, 62, 63
Бекетов М.М. 53
Бертло 48
Бертолле К. 65
Больцман 48
Бріарлі Г. 106, 107
Брунауер В. 120
Вааге П. 53
Ван дер Ваальс І. Д. 37, 120
Ван-Бемелен І. М. 123
Вант-Гофф Я. Г. 54, 61, 62, 63
Гальвані Л. 94
Гарді М. 129
Гейзенберг 21
Гей-Люссак Ж. Л. 14
Гельмгольц Г. 45, 49
Гесс Г. І. 46, 49, 50
Гіббс Дж. У. 45, 48, 49, 96, 116, 122, 123
Гофмейстер Ф. 124, 130
Гульдберг К. М. 53
Гунд Ф. 24, 26
Гурвіч Л.Г. 120
Даін С.О. 75
Дальтон Дж. 7, 10, 14, 15
Даніель Д. 94, 95
Дебай П. 64
Дубінін М.М. 1120
Дюкло П.Е. 118, 120
Дюран П. 107
Ейнштейн А. 9
Зелінській Н.Д. 120
Клазіус К. 48
Клечковский В. М. 24, 30, 32
Кулон 63
Лавуазьє А. Л. 9, 46, 75
Лаплас П. С. 46
Ле Шательє А. Л. 61, 64, 67
Ленгмюр І. 120, 123, 124
Ломоносов М. В. 7, 9
Льюїс Дж. 64
Майер Л. 9
Мак-Бен Дж. 123
Менделєєв Д. І. 10, 117
Михайленко Я. І. 75
Нернст В. Г. 91, 92, 96
Оствальд В. Ф. 64
Панет Ф. 124, 125, 127, 134
Паулі В. 24, 25
Песков М. П. 130
Писаржевський Л. В. 75
Полянні Дж. Ч. 120
Пруст Ж. 10
Рауль Ф. 62
Ребіндер П. О. 118, 120, 122
Ріхтер І. 10, 14
Семенов М. М. 56
Серенсен Дж. 68
Траубе І. 118, 120, 130
Фарадей М. 92, 95, 100, 101, 111
Фаянс Г. 124, 125, 127, 134
Фрейдліх Г. 120, 123
Фрумкін О. Н. 123
Хіншенвуд С. Н. 56
Хюккель Е. 123
Цвет М. С. 120
Шилов М.О. 75, 120
Шишковський Б. І. 117, 118
Шредінгер Е. 22
Штерн 127
Шульце Г. 129, 130
Юнг 119
Якобі Б.Д. 94, 95

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

- Авогадро стала – 9, 17
Аддитивність – 131
Адсорбція – 115, 120
- від’ємна – 121
- вибіркова – 121
- додатна – 121
- еквівалентна – 121
- фізична – 120, 121
- хімічна – 120, 121
Адсорбційний шар – 88, 127, 128, 134
Адсорбент – 120
Адсорбтив – 120
Активність – 57
Активованій комплекс – 55, 56
Акумулятори – 93, 94
Алотропія – 8
Алотропний видозмін – 8
Амфоліт – 68
Анод – 87
- нерозчинний – 91, 92
- розчинний – 91, 92
Антагонізм – 131
Атом(и) – 7, 8, 11
- будова – 20
- маса – 8
Атомна відносна маса – 8
Атомна одиниця маси – 8
Атомний радіус – 29
Бертоліди – 10
Валентних зв’язків метод – 25
Валентні електрони – 29, 31, 33, 35, 39

- Коагуляція – 128-131
 - - взаємна – 131
 - - здатність – 129
 - - поріг – 129, 131
- Ковалентність – 36
- Колоїдні
 - розчини – 115, 125, 126, 130, 131
 - частинки – 114, 128
- Константа йонізації – 65
- Константа дисоціації – 64, 72
 - хімічної рівноваги – 57, 58
 - швидкості реакції – 55, 57
- Корозія – 101, 102
 - воднева – 104
 - електрохімічна – 102, 104
 - киснева – 104
 - захист – 105-108
 - хімічна – 103
- Кристалічні ґратки – 38, 40, 125
- Кристали
 - атомні – 38
 - молекулярні – 39, 39
- Коефіцієнт
 - активності – 58, 64
 - ізотонічний – 62, 64
- Метод**
 - електронного балансу – 76, 81, 87
 - електронно-іонного балансу – 76, 87
- Механізм**
 - адсорбційний – 89
 - донорно-акцепторний – 35, 37, 43, 44
 - електрохімічної корозії – 104
 - йоногенний – 88
 - ліоелектричний – 89
 - хімічних реакцій – 51, 53
- Міцела – 128, 134
 - схема будови – 127
- Молекула – 7, 10
 - маса – 15
- Молекулярна відносна маса – 8
- Моль – 8
- Молярна маса – 9
- Молярний об'єм – 14, 18, 19
- Нейтрони** - 20
- Орбіталі** – 22-24, 26, 28
- Окисники – 76-87, 91, 93
- Окисно-відновна двоїстість – 79
- Окиснення – 79, 81-89, 102
- Період** – 28, 29
- Періодична система Д.І. Менделєєва – 26
- Підгрупа – 29
- Поверхневі
 - активні речовини – 117
 - натяг – 115-123
 - неактивні речовини – 117
 - шар – 116
 - явища – 115
- Поверхня
 - гідрофільна – 120
 - гідрофобна – 120
- Подвійний електричний шар – 87-89, 94, 124
- Покриття**
 - анодне – 112
 - катодне – 112
- Поліморфізм – 40
- Порядок реакції - 53
- Потенціал(и)
 - водневий стандартний – 90
 - електродний стандартний – 90
 - ізобарно-ізотермічні (Гіббса) – 45
 - ізохорно-ізотермічні (Гельмгольца) – 45
 - термодинамічні – 47
- Правило(а)**
 - Вант-Гоффа – 54
 - Гарді – 129
 - Гунда – 26
 - Дюкло-Траубе – 118
 - Клечковського – 24, 25, 28, 30, 32
 - коагуляція електролітами – 129
 - Панета-Фаянса – 125, 127
 - Ребіндера – 122
 - Шульце – 129
 - симетрії – 26
- Провідники**
 - електронні – 87
 - ізохорні – 46
 - ізотермічні – 46
 - йонні – 87
- Промотори – 57
- Процеси**
 - катодні (електроліз) – 98
 - анодні (електроліз) – 99, 100
- Принцип**
 - Ле-Шательє – 61, 64, 67
 - найменшої енергії – 24
 - невизначеності Гейзенберга – 21
 - Паулі – 24, 25
- Просторова будова молекул – 40-44
- Протон – 20
- Реакції**
 - внутрішньомолекулярні – 87
 - гетерогенні – 52
 - гомогенні – 52
 - диспропорціювання – 77
 - йонні – 56
 - каталітичні – 56, 57
 - ланцюгові – 56
 - міжмолекулярні – 76, 77
 - необоротні (оборотні) – 57
 - окисно-відновні – 11, 75-76
 - прості – 56
 - радикальні – 56
- Речовина**
 - проста – 8, 83
 - складна – 8
- Рівняння**
 - Гіббса – 123
 - Ейнштейна – 9
 - Ленгмюра – 123, 124
 - Нернста – 91-93, 97
 - термохімічні – 46
 - Фрейндліха – 120
 - Шишковського – 117, 118
 - Шредінґера – 22
 - Юнга – 119

- Сила електрорушійна – 86, 95, 96, 108, 109
- гальванічного елемента – 95, 96
 - поверхневого натягу – 115, 116
 - розчину істинна – 64
- Синергізм – 131
- Система – 44
- гетерогенна – 52
 - гомогенна – 52
 - дисперсна – 113-115, 130, 132
 - електрохімічна – 87, 94
 - замкнута (ізолювана) – 45
 - ліофільна – 115
 - ліофобна – 115
 - термодинамічна – 44
- Спін – 24-26
- Стандартний тепловий ефект реакції – 47
- Стійкість
- агрегативна – 130
 - кінетична – 130
- Ступінь
- дисоціації – 63
 - окиснення – 75, 76, 78-82
- Стала
- універсальна молярна – 91
 - Фарадея – 92, 101
- Суспензія – 114, 130
- Теорія
- активації – 54, 57
 - атомно-молекулярна – 7
 - гібридизації – 36, 37
 - електролітичної дисоціації – 35, 62, 63, 70
 - перехідного стану – 55
 - Штерна – 127
- Теплота – 47
- утворення – 47
 - згоряння – 47
 - нейтралізації – 47
 - розчинення – 47
- Термодинаміка – 44
- Термодинамічна функція стану – 51
- Термохімічні розрахунки – 50, 51
- Типи гібридизації
- sp -гібридизація – 42
 - sp^2 -гібридизація – 42
 - sp^3 -гібридизація – 43
- Фаза – 44
- Фактор (фактори)
- ентальпійний – 48
 - ентропійний – 48
- Формула
- електронна атома – 27-30, 31
 - електронна йонів – 30-31
 - емпірична – 16
 - хімічна – 16
- Функція
- хвильова – 20-22
- Хемосорбція – 120
- Хімічна кінетика – 51
- Хімічна рівновага – 54
- динамічна – 49, 58, 59
 - зрушення – 54-60
 - константа – 57, 58
- Швидкість хімічної реакції – 52, 53, 57
- константа – 55
- Ядро – 20, 22, 127-128

ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Глинка Н.Л. Общая химия : Учебное пособие для вузов : М.: КНОРУС, 2011. 752 с.
2. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія : Підручник для студентів вищих навчальних закладів. : Київ: Перун, 1998. 480 с.
3. Герасименко Г.І. Хімія. Практичний курс : Навчальний посібник : Одеса, ТЕС, 2000. 304 с.
4. Зінченко В.Ф., Федорова Г.В., Костік В.В., Шевченко В.Ф. Загальна, колоїдна і неорганічна хімія : Конспект лекцій : Одеса, ТЕС, 2004. 134 с.
5. Будова атома. Квантові числа.
URL: <http://zno.academia.in.ua/mod/book/view.php?id=3715&chapterid=1406>
6. Будова атома. Розподіл електронів у багатоелектронних атомах.
URL: <http://zno.academia.in.ua/mod/book/view.php?id=3715&chapterid=1407>
7. Гібридизація атомних орбіталей та геометрія молекул.
URL: <https://www.sites.google.com/site/sajtvikladacahimiieuzefovic/materiali-dla-pidgotovki-do-zanat/himicnij-zv-azok>.
8. Енергетика і напрямок хімічних процесів. Кінетичні особливості хімічних реакцій.
URL: https://cpo.stu.cn.ua/Oksana/zagalna_ta_neorg_himija/90.html
9. Мороз А.С., Луцевич Д.Д., Яворська Л.П. Медична хімія. Підручник : Винниця: Нова книга, 2008. 775 с.
10. Тема 10. Загальні основи електрохімії. Подвійний електричний шар. Гальванічний елемент. Електроліз. URL: https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:c63732c3bf9b7070c82625f128c7980998d6c700/latest/40305/index.html#p2
11. Тема 11. Корозія металів. Захист від корозії.
URL: https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:c63732c3bf9b7070c82625f128c7980998d6c700/latest/40368/index.html
12. Корозія металів. URL: <https://subject.com.ua/chemistry/zno/98.html>
13. Поверхневі явища. URL: <http://physcollchem.nuph.edu.ua/wp-content/uploads/2014/04/Glava6.pdf>
14. Будова колоїдної частинки.
URL: <https://studfiles.net/preview/5194097/page:22/>
15. Правила, механізм и кінетика коагуляції.
URL: https://works.doklad.ru/view/Sj_fSLwMYzE/all.html

ДОДАТКИ

Додаток 1 – Електронегативність елементів (за Полінгом)

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
1	H 2.1										He -
2	Li 1.0	Be 1.5	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0				Ne -
3	Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.6	Cl 3.0				Ar -
4	K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.9	Ni 1.9	
	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8				Kr -
5	Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	
	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5				Xe -
6	Cs 0.7	Ba 0.9	La* 1.08	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	
	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.9	Bi 2.0	Po 2.0	At 2.2				Rn -
7	Fr 0.7	Ra 0.9	Ac** 1.1	*Лантаноїди 1.08-1.14 **Актиноїди 1.11-1.2							

Додаток 2 – Коефіцієнти активності йонів при різних йонних силах розчину

Йонна сила розчину	Заряд йона z		
	± 1	± 2	± 3
0,001	0,98	0,78	0,73
0,005	0,95	0,66	0,51
0,01	0,92	0,60	0,39
0,05	0,84	0,50	0,21
0,1	0,81	0,44	0,16
0,2	0,80	0,41	0,14
0,3	0,81	0,42	0,14
0,4	0,82	0,45	0,17
0,5	0,84	0,50	0,21

Додаток 3 – Напрямок перебігу реакцій

Знак функції			Можливість процесу
ΔH	ΔS	ΔG	
-	+	-	Можливо при будь-яких температурах
+	-	+	Неможливо при будь-яких температурах
-	-	\pm	Можливо при досить низьких температурах
+	+	\pm	Можливо при досить високих температурах

Додаток 4 – Стандартні ентальпії утворення ΔH°_{298} , ентропії S°_{298} та вільна енергія утворення ΔG°_{298} деяких речовин та йонів при 298 К (25 °С)

Речовина	ΔH°_{298} кДж/моль	S°_{298} Дж/(моль·К)	ΔG°_{298} кДж/моль	Речовина	ΔH°_{298} кДж/моль	S°_{298} Дж/(моль·К)	ΔG°_{298} кДж/моль
Al ₂ O ₃ (к.)	-1676,0	50,9	-1582,0	TiO ₂ (к.)	-943,9	50,3	-888,6
CH ₄ (г.)	-74,9	186,2	-50,8	SO ₂ (г.)	-296,9	248,1	-300,2
C ₂ H ₄ (г.)	52,3	219,4	68,1	SO ₃ (г.)	-394,8	256,0	-370,0
C ₂ H ₂ (г.)	+226,8	200,8	+209,2	PCl ₅ (г.)	-369,45	362,9	-324,55
C ₂ H ₆ (г.)	-89,7	229,5	-167,9	PCl ₃ (г.)	-277,0	311,7	-286,27
C ₆ H ₆ (р.)	82,9	269,2	129,7	ZnO (к.)	-350,6	43,6	-320,7
C ₃ H ₈ (г.)	-103,85	269,87	-	ZnS (к.)	-205,4	57,74	-200,7
C ₄ H ₁₀ (г.)	-30,15	296,12	-4,10	Na ₂ O (к.)	-416,0	75,21	-377,1
CCl ₄ (г.)	-102,93	309,74	-60,63	Na ₂ SiO ₃ (к.)	-1525,4	113,8	-1427,7
CS ₂	88,7	151,0	64,4	SiO ₂ (к.)	-908,2	42,7	-854,2
CO (г.)	-110,5	197,5	-137,1	N ₂	0	-84,4	0
CO ₂ (г.)	-393,5	213,7	-394,4	O ₂	0	205,04	0
CaCO ₃ (к.)	-1207,0	88,7	-1127,7	Cl ₂	0	222,0	0
CaC ₂ (к.)	-62,8	70,3	-67,8	C(графіт)	0	5,74	0
CaO (к.)	-635,5	39,7	-604,2	Fe	0	27,15	0
Ca(OH) ₂ (к.)	-986,6	76,1	-896,8	Al	0	28,35	0
CaCl ₂ (к.)	-785,8	113,8	-750,2	Al ³⁺	-524,7	-313,4	-481,2
CuO (к.)	-162,0	42,6	29,9	CO ₃ ²⁻	-676,3	-53,1	-528,1
CuS (к.)	-53,1	66,5	-53,6	Ca ²⁺	-542,9	-55,2	-553,1
FeO (к.)	-264,8	60,8	-244,3	Cl ⁻	-167,46	55,1	-131,2
Fe ₂ O ₃ (к.)	-322,2	87,4	-740,3	Cu ²⁺	64,4	-98,7	64,98
Fe ₃ O ₄ (к.)	-1117,1	146,2	-1014,2	Fe ²⁺	-87,9	-113,4	-84,94
FeS (к.)	-100,4	60,29	-100,8	Fe ³⁺	-47,7	-293,3	-10,5
HCl (г.)	-92,3	186,8	-95,2	H ⁺	0	0	0
H ₂ O (г, п.)	-241,8	188,7	-228,6	NH ₄ ⁺	-132,4	114,4	-79,5
H ₂ O (р)	-285,8	70,1	-237,3	K ⁺	-251,2	102,5	-282,3
H ₂ S (г.)	-21,0	205,7	-33,8	Li ⁺	-278,4	14,2	-293,8
NH ₃ (г.)	-46,2	192,6	-16,7	NO ₂ ⁻	-106,3	125,1	-35,3
NH ₄ NO (к.)	-365,4	151,0	-183,8	NO ₃ ⁻	-206,6	146,4	-110,5
NH ₄ Cl (к.)	-314,2	95,8	-203,2	Na ⁺	-239,66	60,2	-261,87
N ₂ O (г.)	82,0	219,9	104,1	OH ⁻	-229,94	-10,54	-157,3
NO (г.)	90,3	210,6	86,6	SO ₄ ²⁻	-907,5	17,2	-743,0
NO ₂ (г.)	33,5	240,2	51,5	Zn ²⁺	-153,74	-110,67	-127,3

Додаток 5 – Константи дисоціації (йонізації) деяких слабких кислот та основ (значення K_d наведені для $T = 298\text{ K}$).

Назва 1	Формула 2	K_d 3	$pK = -\lg K_d$ 4
Арсенітна кислота	H_3AsO_3	$5,9 \cdot 10^{-10}$	9,23
Борна кислота	H_3BO_3	$7,1 \cdot 10^{-10}$	9,15
Германієва кислота	K_1 K_2 H_4GeO_4	$7,9 \cdot 10^{-10}$ $2,0 \cdot 10^{-13}$	9,10 12,7
Етанова кислота	CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Йоднувата кислота	HIO_3	$1,7 \cdot 10^{-1}$	0,77
Йоднуватиста кислота	HIO	$2,3 \cdot 10^{-11}$	10,64
Карбонатна кислота	K_1 K_2 $CO_2(p) + H_2O$	$4,5 \cdot 10^{-7}$ $4,8 \cdot 10^{-11}$	6,35 10,32
Кремнієва кислота	K_1 K_2 K_3 H_4SiO_4	$1,3 \cdot 10^{-10}$ $1,6 \cdot 10^{-12}$ $2,0 \cdot 10^{-14}$	9,9 11,8 13,7
Метанова кислота	$HCOOH$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Миш'якова кислота	K_1 K_2 K_3 H_3AsO_4	$5,6 \cdot 10^{-3}$ $1,7 \cdot 10^{-7}$ $2,95 \cdot 10^{-12}$	2,25 6,77 11,53
Нітритна кислота	HNO_2	$6,9 \cdot 10^{-4}$	3,16
Роданистоводнева кислота	$HCNS$	10	-1
Селеноводнева кислота	K_1 K_2 H_2Se	$1,3 \cdot 10^{-4}$ $1,0 \cdot 10^{-11}$	3,89 11,0
Сірководнева кислота	K_1 K_2 H_2S	$1,0 \cdot 10^{-7}$ $2,5 \cdot 10^{-13}$	6,99 12,60
Сульфітна кислота	K_1 K_2 H_2SO_3	$1,4 \cdot 10^{-2}$ $6,2 \cdot 10^{-8}$	1,85 7,20
Телуроводнева кислота	K_1 K_2 H_2Te	$2,3 \cdot 10^{-3}$ $6,9 \cdot 10^{-13}$	2,64 12,16
Тіосульфатна кислота	K_1 K_2 $H_2S_2O_3$	$2,2 \cdot 10^{-1}$ $2,8 \cdot 10^{-2}$	0,66 1,56
Фосфориста кислота	K_1 K_2 H_3PO_3	$1,6 \cdot 10^{-3}$ $6,3 \cdot 10^{-7}$	1,80 6,2
Хлоридна кислота	HCl	$1,0 \cdot 10^7$	-7
Хлористая кислота	$HClO_2$	$5 \cdot 10^{-3}$	2,3
Хлорнуватиста кислота	$HClO$	$2,95 \cdot 10^{-8}$	7,53
Ціановоднева кислота	HCN	$5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30
Алюмінію гідроксид	K_3 $Al(OH)_3$	$1,38 \cdot 10^{-9}$	8,86
Амоніаку розчин	$NH_3 \cdot H_2O$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,755
Галія гідроксид	K_2 K_3 $Ga(OH)_3$	$1,6 \cdot 10^{-11}$ $4 \cdot 10^{-12}$	10,8 11,4
Заліза (II) гідроксид	K_2 $Fe(OH)_2$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,89
Заліза (III) гідроксид	K_2 K_3 $Fe(OH)_3$	$1,82 \cdot 10^{-11}$ $1,35 \cdot 10^{-12}$	10,74 11,87
Кадмію гідроксид	K_2 $Cd(OH)_2$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30

Продовження додатку 5

1		2	3	4
Кобальту гідроксид	K ₂	<i>Co(OH)₂</i>	$4,0 \cdot 10^{-5}$	4,4
Лантану гідроксид	K ₃	<i>La(OH)₃</i>	$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,30
Магнію гідроксид	K ₂	<i>Mg(OH)₂</i>	$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,6
Марганцю (II) гідроксид	K ₂	<i>Mn(OH)₂</i>	$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,30
Міді (II) гідроксид	K ₂	<i>Cu(OH)₂</i>	$3,4 \cdot 10^{-7}$	6,47
Нікелю гідроксид	K ₂	<i>Ni(OH)₂</i>	$2,5 \cdot 10^{-5}$	4,60
Плутонію гідроксид	K ₄	<i>Pu(OH)₄</i>	$3,2 \cdot 10^{-13}$	12,49
Свинцю (II) гідроксид	K ₁	<i>Pb(OH)₂</i>	$9,55 \cdot 10^{-4}$	3,02
	K ₂		$3,0 \cdot 10^{-8}$	7,52
Скандію гідроксид	K ₃	<i>Sc(OH)₃</i>	$7,6 \cdot 10^{-10}$	9,12
Срібла гідроксид		<i>AgOH</i>	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30
Талію гідроксид		<i>TlOH</i>	$> 10^{-1}$	< 1
Торію гідроксид	K ₄	<i>Th(OH)₄</i>	$2,0 \cdot 10^{-10}$	9,70
Хром (III) гідроксид	K ₃	<i>Cr(OH)₃</i>	$1,02 \cdot 10^{-10}$	9,99
Цинку гідроксид	K ₂	<i>Zn(OH)₂</i>	$4,0 \cdot 10^{-5}$	4,4

Додаток 6 – Стандартні електродні потенціали деяких ОВР у водних розчинах

Електрод 1	Рівняння процесу 2	ϕ^0 , В 3
AsO_3^- / AsO_2^-	$AsO_3^- + 2\bar{e} + 2H^+ = AsO_2^- + H_2O$	0,56
$Br_{2(p)} / 2Br^-$	$Br_2 + 2\bar{e} = 2Br^-$	1,07
$2CO_{2(r)} / H_2C_2O_{4(r)}$	$2CO_2 + 2H^+ + 2\bar{e} = H_2C_2O_4$	-0,49
$Cl_{2(r)} / 2Cl^-$	$Cl_2 + 2\bar{e} = 2Cl^-$	1,36
ClO^- / Cl^-	$ClO^- + 2\bar{e} + H_2O = Cl^- + 2OH^-$	0,89
ClO^- / Cl^-	$ClO^- + 2\bar{e} + 2H^+ = Cl^- + H_2O$	1,49
ClO_2^- / ClO^-	$ClO_2^- + 2\bar{e} + H_2O = ClO^- + 2OH^-$	0,66
ClO_2 / ClO_2^-	$ClO_2 + \bar{e} = ClO_2^-$	1,16
$2ClO_3^- / Cl_{2(r)}$	$2ClO_3^- + 10\bar{e} + 12H^+ = Cl_2 + 6H_2O$	1,47
ClO_3^- / Cl^-	$ClO_3^- + 6\bar{e} + 6H^+ = Cl^- + 3H_2O$	1,45
ClO_3^- / ClO_2^-	$ClO_3^- + 2\bar{e} + H_2O = ClO_2^- + 2OH^-$	0,33
ClO_4^- / Cl^-	$ClO_4^- + 8\bar{e} + 8H^+ = Cl^- + 4H_2O$	1,39
ClO_4^- / ClO_3^-	$ClO_4^- + 2\bar{e} + 2H^+ = ClO_3^- + H_2O$	1,19
ClO_4^- / ClO_3^-	$ClO_4^- + 2\bar{e} + H_2O = ClO_3^- + 2OH^-$	0,36
$HClO / Cl_2$	$HClO + \bar{e} + H^+ = \frac{1}{2} Cl_2 + H_2O$	1,63
$HClO_2 / HClO$	$HClO_2 + 2\bar{e} + 2H^+ = HClO + H_2O$	1,64
Co^{3+} / Co^{2+}	$Co^{3+} + \bar{e} = Co^{2+}$	2,07
$Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 6\bar{e} + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
Cr^{3+} / Cr^{2+}	$Cr^{3+} + \bar{e} = Cr^{2+}$	-0,41
CrO_4^{2-} / CrO_2^-	$CrO_4^{2-} + 3\bar{e} + 2H_2O = CrO_2^- + 4OH^-$	-0,13
Cu^{2+} / Cu^+	$Cu^{2+} + \bar{e} = Cu^+$	0,16
$F_{2(r)} / 2F^-$	$F_2 + 2\bar{e} = 2F^-$	2,87
Fe^{3+} / Fe^{2+}	$Fe^{3+} + \bar{e} = Fe^{2+}$	0,77
$H_{2(r)} / 2H^-$	$H_2 + 2\bar{e} = 2H^-$	+2,25
$H_2O_{2(p)} / 2OH^-$	$H_2O_2 + 2\bar{e} = 2OH^-$	-0,28
$H_2O_{2(p)} / 2H_2O$	$H_2O_2 + 2\bar{e} + 2H^+ = 2H_2O$	1,78
$I_{2(тв)} / 2I^-$	$I_2 + 2\bar{e} = 2I^-$	0,54
IO_3^- / I^-	$IO_3^- + 6\bar{e} + 6H^+ = I^- + 3H_2O$	1,09
IO_3^- / I_2	$2IO_3^- + 10\bar{e} + 12H^+ = I_2 + 6H_2O$	1,19
$MnO_{2(тв)} / Mn^{2+}$	$MnO_2 + 2\bar{e} + 4H^+ = Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23
$MnO_4^- / MnO_{2(тв)}$	$MnO_4^- + 3\bar{e} + 4H^+ = MnO_2 + 2H_2O$	1,695
MnO_4^- / MnO_4^{2-}	$MnO_4^- + \bar{e} = MnO_4^{2-}$	0,54
MnO_4^- / Mn^{2+}	$MnO_4^- + 5\bar{e} + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
$MnO_4^- / MnO_{2(тв)}$	$MnO_4^- + 3\bar{e} + 2H_2O = MnO_2 + 4OH^-$	0,59
$N_2O_{4(r)} / NO_2^-$	$N_2O_4 + 2\bar{e} = 2NO_2^-$	1,07
$NO_2^- / NO_{(r)}$	$NO_2^- + \bar{e} + 2H^+ = NO + H_2O$	1,0
$2NO_3^- / N_{2(r)}$	$2NO_3^- + 10\bar{e} + 12H^+ = N_2 + 6H_2O$	1,24
NO_3^- / NO	$NO_3^- + 3\bar{e} + 2H_2O = NO + 4OH^-$	-0,14
$NO_3^- / NO_{(r)}$	$NO_3^- + 3\bar{e} + 4H^+ = NO + 2H_2O$	0,96
NO_3^- / NO_2	$NO_3^- + \bar{e} + 2H^+ = NO_2 + H_2O$	0,84
NO_3^- / HNO_2	$NO_3^- + 2\bar{e} + 3H^+ = HNO_2 + H_2O$	0,94
NO_3^- / NO_2^-	$NO_3^- + 2\bar{e} + 2H^+ = NO_2^- + H_2O$	0,94
$O_{2(r)} / H_2O_{2(p)}$	$O_2 + 2\bar{e} + 2H^+ = H_2O_2$	0,68
$O_{2(r)} / H_2O_{2(p)}$	$O_2 + 2\bar{e} + 2H_2O = H_2O_2 + 2OH^-$	-1,37
$O_{2(r)} / 4OH^-$	$O_2 + 4\bar{e} + 2H^+ = 4OH^-$	0,40

Продовження додатку 6

1	2	3
$O_{2(r)} / 2H_2O$	$O_2 + 4\bar{e} + 4H^+ = 2H_2O$	1,23
$O_{3(r)} / O_{2(r)}$	$O_3 + 2\bar{e} + 2H^+ = O_2 + H_2O$	2,07
$O_{3(r)} / O_{2(r)}$	$O_3 + 2\bar{e} + H_2O = O_2 + 2OH^-$	1,24
$Pb^{2+} / PbO_{2(TB)}$	$Pb^{2+} + 2\bar{e} + 2H_2O = PbO_2 + 4H^+$	1,12
$PbO_{2(TB)} / PbSO_{4(TB)}$	$PbO_2 + 2\bar{e} + 4H^+ + 2SO_4^{2-} = PbSO_4 + 2H_2O$	1,685
$PbO_{2(TB)} / Pb^{2+}$	$PbO_2 + 2\bar{e} + 4H^+ = Pb^{2+} + 2H_2O$	1,455
$S_{(TB)} / H_2S_{(r)}$	$S + 2\bar{e} + 2H^+ = H_2S$	0,14
$S_{(TB)} / S^{2-}$	$S + 2\bar{e} = S^{2-}$	-0,45
$S_2O_8^{2-} / 2SO_4^{2-}$	$S_2O_8^{2-} + 2\bar{e} = 2SO_4^{2-}$	2,01
SO_3^{2-} / S	$SO_3^{2-} + 4\bar{e} + 6H^+ = S + 3H_2O$	0,50
SO_4^{2-} / S^{2-}	$SO_4^{2-} + 8\bar{e} + 8H^+ = S^{2-} + 4H_2O$	0,15
SO_4^{2-} / SO_3^{2-}	$SO_4^{2-} + 2\bar{e} + 2H^+ = SO_3^{2-} + H_2O$	0,20
SO_4^{2-} / SO_3^{2-}	$SO_4^{2-} + 2\bar{e} + H_2O = SO_3^{2-} + 2OH^-$	-0,93
Tl^{3+} / Tl^+	$Tl^{3+} + 2\bar{e} = Tl^+$	1,25
Sn^{4+} / Sn^{2+}	$Sn^{4+} + 2\bar{e} = Sn^{2+}$	0,15
BiO_3^- / Bi^{3+}	$BiO_3^- + 2\bar{e} + 6H^+ = Bi^{3+} + 3H_2O$	1,80

Навчальне видання

Шевченко Валентин Федорович

Шепеліна Світлана Іванівна

ОКРЕМІ РОЗДІЛИ ЗАГАЛЬНОЇ ХІМІЇ

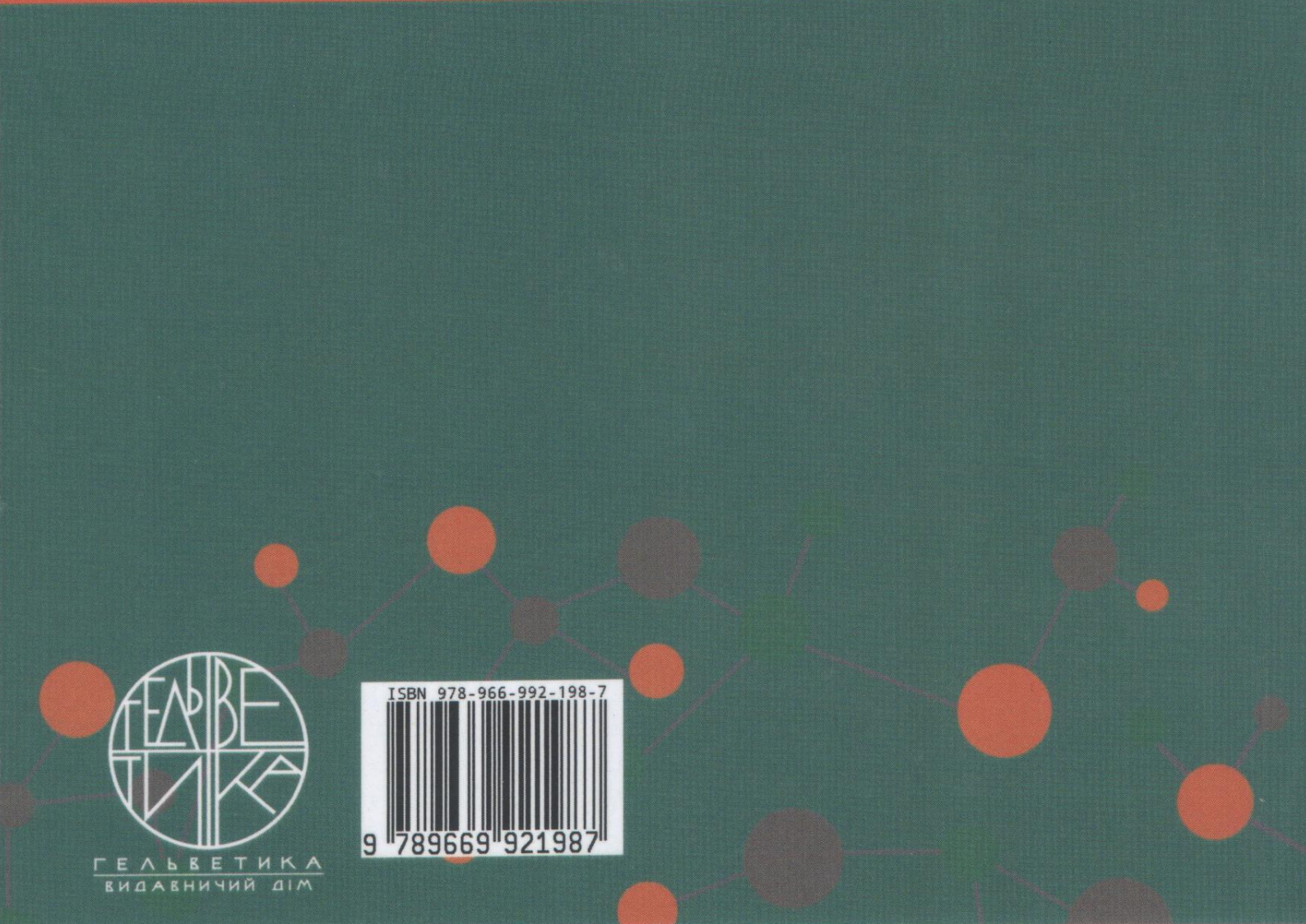
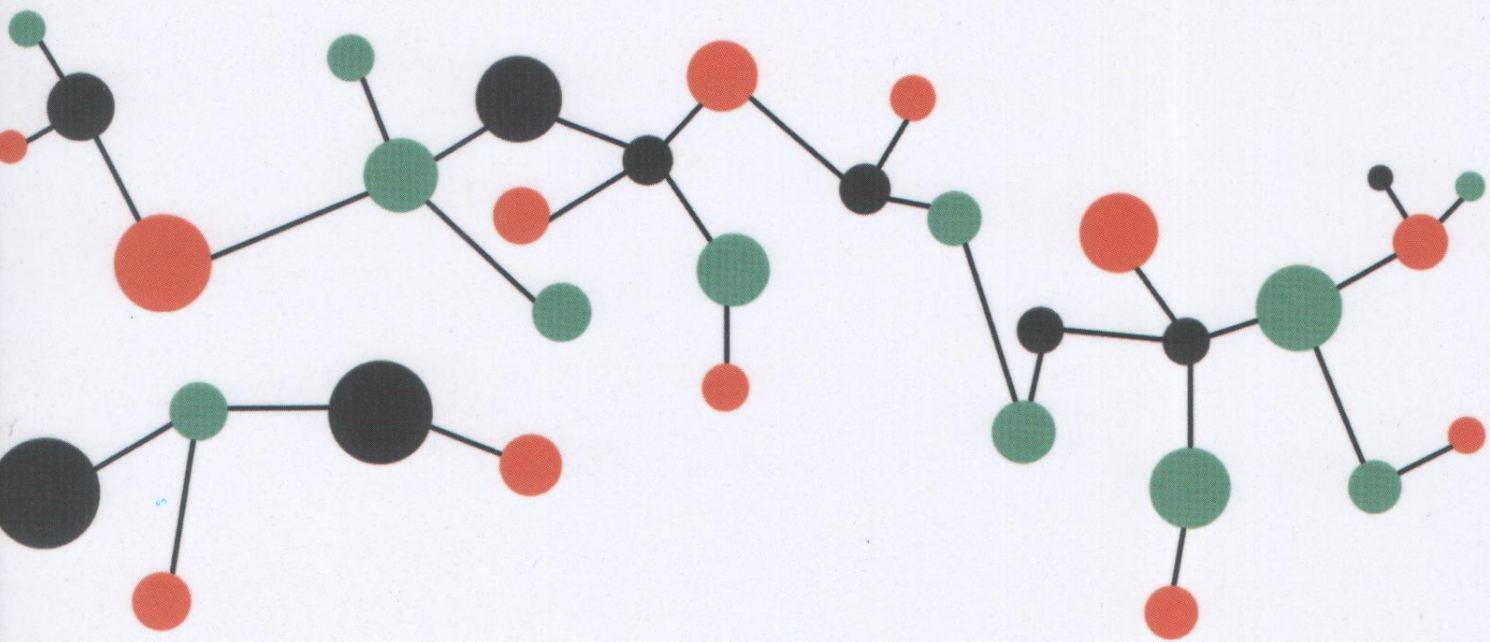
Навчальний посібник

Надруковано в авторській редакції

Одеський державний екологічний університет,
65016, м. Одеса, вул. Львівська, 15

Підписано до друку 01.09.2020 р. Формат 60x84/16.
Папір офсетний. Гарнітура Times New Roman. Цифровий друк.
Умовно-друк. арк. 8,7. Тираж 50. Замовлення № 0920-203.
Віддруковано з готового оригінал-макета.

Видавництво і друкарня – Видавничий дім «Гельветика»
65101, Україна, м. Одеса, вул. Інглезі, 6/1
Телефон +38 (0552) 39 95 80,
+38 (095) 934 48 28, +38 (097) 723 06 08
E-mail: mailbox@helvetica.com.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК № 6424 від 04.10.2018 р.



ГЕЛЬВЕТИКА
ВИДАВНИЧИЙ ДІМ

