

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

В. В. Костік, М. Г. Васильєва

ХІМІЯ

(неорганічна, аналітична)

Конспект лекцій

Одеса
Одеський державний екологічний університет
2018

УДК 546 : 543
К 72

Рекомендовано методичною радою Одеського державного екологічного університету Міністерства освіти і науки України як конспект лекцій (протокол № 8 від 31.05.2018 р.)

Костік В. В., Васильєва М. Г.

Хімія (неорганічна, аналітична) : конспект лекцій. Одеса, Одеський державний екологічний університет, 2018. 130 с.

Конспект лекцій призначений для студентів, які навчаються за спеціальністю «Водні біоресурси та аквакультура». Він містить основні теоретичні положення з неорганічної та аналітичної хімії з урахуванням сучасного стану науки та досягнень у галузі методики викладання цих наук для студентів нехімічних вузів. Для успішного закріплення теоретичних знань розгляд кожної теми завершується питаннями для самостійної роботи студентів.

Матеріал викладено у відповідності з програмою дисципліни «Хімія (неорганічна, аналітична)» для майбутніх фахівців за вказаною спеціальністю. Конспект лекцій використовується для денної та заочної форми навчання.

ISBN 978-966-186-112-0

© В.В. Костік, М.Г. Васильєва, 2018
© Одеський державний екологічний університет, 2020

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
I. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ І ЗАКОНИ ХІМІЇ.....	7
1.1. ПОНЯТТЯ ПРО СТРУКТУРНІ ОДИНИЦІ РЕЧОВИНИ.....	7
1.2. ПОНЯТТЯ ПРО ВАЛЕНТНІСТЬ.....	9
1.3. КЛАСИ І НОМЕНКЛАТУРА НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК.....	10
1.4. ФІЗИЧНІ І ХІМІЧНІ ЯВИЩА.....	19
1.5. ОСНОВНІ ЗАКОНИ ХІМІЇ.....	20
ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТА.....	31
II. ХІМІЧНА БУДОВА НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН.....	32
2.1. ЕЛЕКТРОННА БУДОВА АТОМА.....	32
2.1.1. ІЗОТОПИ, ІЗОБАРИ, ІЗОТОНИ.....	32
2.1.2. ПОДВІЙНА ПРИРОДА ЕЛЕКТРОНА.....	33
2.1.3. ПОНЯТТЯ ПРО ХВИЛЬОВУ ФУНКЦІЮ.....	34
2.1.4. КВАНТОВІ ЧИСЛА.....	35
2.1.5. ЕЛЕКТРОННІ РІВНІ Й ОРБІТАЛІ.....	36
2.2. ЗАПОВНЕННЯ АТОМНИХ ОРБІТАЛЕЙ ЕЛЕКТРОНАМИ.....	37
2.3. НОРМАЛЬНИЙ І ЗБУДЖЕНИЙ СТАН АТОМА.....	38
ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТА.....	39
III. ОСНОВНІ ТИПИ ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ.....	41
3.1. МЕТОД ВАЛЕНТНИХ ЗВ'ЯЗКІВ.....	41
3.2. ГІБРИДИЗАЦІЯ ОРБІТАЛЕЙ.....	42
3.3. ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНІСТЬ ЕЛЕМЕНТІВ.....	44
3.4. ПОЛЯРНІСТЬ І ДИПОЛЬНИЙ МОМЕНТ ЗВ'ЯЗКУ.....	45
3.5. КОВАЛЕНТНИЙ ЗВ'ЯЗОК.....	46
3.6. ПОЛЯРИЗАЦІЯ КОВАЛЕНТНОГО ЗВ'ЯЗКУ.....	46
3.7. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНИХ ОРБІТАЛЕЙ.....	47
3.8. ІОННИЙ ЗВ'ЯЗОК.....	49
3.9. ВОДНЕВИЙ ЗВ'ЯЗОК.....	49
3.10. МЕТАЛЕВИЙ ЗВ'ЯЗОК.....	50
3.11. МІЖМОЛЕКУЛЯРНА ВЗАЄМОДІЯ.....	50
ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТА.....	51
IV. МЕТАЛИ, НЕМЕТАЛИ І АМОРФНІ РЕЧОВИНИ.....	52
4.1. ЕЛЕКТРОННА БУДОВА АТОМІВ І ЇХ ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ.....	52
4.1.1. ЕНЕРГІЯ ІОНІЗАЦІЇ.....	53
4.1.2. СПОРІДНЕНІСТЬ ДО ЕЛЕКТРОНА.....	54
4.1.3. РАДІУСИ АТОМІВ І ІОНІВ.....	55
4.2. ПЕРІОДИЧНИЙ ХАРАКТЕР ЗМІНИ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕЛЕМЕНТІВ.....	56
4.3. АМОРФНІ РЕЧОВИНИ.....	58
4.4. КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ.....	59
4.4.1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ.....	59

4.4.2. СТИЙКІСТЬ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК У РОЗЧИНАХ....	61
4.4.3. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК В КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУКАХ....	62
4.4.4. РЕАКЦІЇ ЗА УЧАСТЮ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК.....	63
4.4.5. КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ p - і s -ЕЛЕМЕНТІВ.....	64
ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТА.....	64
V. ХІМІЧНА РІВНОВАГА.....	65
5.1. КОНСТАНТА ХІМІЧНОЇ РІВНОВАГИ.....	65
5.2. ГЕТЕРОГЕННА ХІМІЧНА РІВНОВАГА.....	66
5.3. ЗСУВ ХІМІЧНОЇ РІВНОВАГИ ПІД ДІЄЮ ЗОВНІШНІХ ФАКТОРІВ.....	66
5.3.1. ПРИНЦИП ЛЕ-ШАТЕЛЬЄ.....	67
5.3.2. ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ.....	68
5.3.3. ВЛИВ ТИСКУ.....	68
5.3.4. ВЛИВ КАТАЛІЗАТОРІВ.....	69
5.3.5. ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ.....	69
ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ.....	71
VI. РОЗЧИНИ.....	71
6.1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ.....	72
6.2. ВОДА ЯК РОЗЧИННИК.....	74
6.3. КОНЦЕНТРАЦІЯ РОЗЧИНІВ.....	76
6.4. РОЗЧИНИ НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ.....	78
6.4.1. КОЛІГАТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ.....	78
6.4.1.1. ЗАКОН ГЕНРІ.....	78
6.4.1.2. ЗАКОН РАУЛЯ.....	79
6.4.1.3. ОСМОС.....	82
6.5. РОЗЧИНИ СЛАБКИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ.....	84
6.5.1. ТЕОРІЯ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ.....	84
6.5.2. СТУПІНЬ ДИСОЦІАЦІЇ.....	86
6.5.3. КОНСТАНТА ДИСОЦІАЦІЇ.....	86
6.5.4. ІОННИЙ ДОБУТОК ВОДИ.....	87
6.5.5. ВОДНЕВИЙ ПОКАЗНИК – pH.....	88
6.6. РОЗЧИНИ СИЛЬНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ.....	89
6.7. КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ХІМІЧНИХ СПОЛУК.....	90
6.7.1. ТЕОРІЯ БРЕНСТЕДА–ЛОУРІ.....	90
6.7.2. ТЕОРІЯ ЛЬЮІСА.....	91
6.7.3. БУФЕРНІ РОЗЧИНИ.....	92
6.8. ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ.....	94
6.9. ДОБУТОК РОЗЧИННОСТІ.....	96
ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТА.....	97
VII. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ.....	98
7.1. ЗАВДАННЯ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ І СТАДІЇ ЇХ ВИРІШЕННЯ.....	99

7.2. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ.....	102
7.2.1. ОСНОВНІ МЕТОДИ ЯКІСНОГО АНАЛІЗУ.....	103
7.2.2. ЯКІСНІ РЕАКЦІЇ МІЖ ІОНАМИ.....	106
7.2.3. ЧУТЛИВІСТЬ І СПЕЦИФІЧНІСТЬ АНАЛІТИЧНИХ РЕАКЦІЙ.....	107
7.3. ДРОБОВИЙ І СИСТЕМАТИЧНИЙ АНАЛІЗ.....	109
7.3.1. АНАЛІЗ КАТІОНІВ.....	110
7.3.1.1. ПЕРША АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ.....	110
7.3.1.2. ДРУГА АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ.....	112
7.3.1.3. ТРЕТЯ АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ.....	113
7.3.1.4. ЧЕТВЕРТА АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ.....	115
7.3.1.5. П'ЯТА АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ.....	116
7.3.1.6. ШОСТА АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ.....	118
7.3.2. АНАЛІЗ АНІОНІВ.....	119
7.3.2.1. ПЕРША АНАЛІТИЧНА ГРУПА АНІОНІВ.....	120
7.3.2.2. ДРУГА АНАЛІТИЧНА ГРУПА АНІОНІВ.....	121
7.3.2.3. ТРЕТЯ АНАЛІТИЧНА ГРУПА АНІОНІВ.....	121
7.4. КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ.....	122
7.4.1. ТИТРОМЕТРИЧНИЙ (ОБ'ЄМНИЙ) МЕТОД.....	122
7.4.2. ГРАВІМЕТРИЧНИЙ (ВАГОВИЙ) МЕТОД АНАЛІЗУ.....	126
ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТА.....	128
ПЕРЕЛІК ОСНОВНОЇ НАВЧАЛЬНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	129
ПЕРЕЛІК ДОДАТКОВОЇ НАВЧАЛЬНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	129

ВСТУП

У поданому конспекті лекцій на основі найновіших наукових досягнень висвітлені питання програми з дисципліни «Хімія (неорганічна й аналітична)» для студентів першого курсу, які навчаються за спеціальністю 207 «Водні біоресурси та аквакультура» на природоохоронному факультеті ОДЕКУ.

Структура конспекту лекцій обумовлена послідовністю викладання основ неорганічної й аналітичної хімії, які узагальнені та наведені у вигляді єдиної системи знань – загальних уявлень, понять, законів і теорій, сформульованих з урахуванням їх внутрішньої логіки. Це допоможе студентам на належному рівні здобути міцні знання з загальноосвітньої дисципліни та дозволить в подальшому успішно засвоїти такі галузі хімічної науки як фізичну, колоїдну, біологічну та гідро- хімії; фізику й фахові дисципліни.

Конспект лекцій складається з 7 розділів. У першому розглянуто основні питання загальної хімії – хімічна термінологія, класи неорганічних сполук, атомно-молекулярне вчення, основні поняття і закони тощо. Другий розділ – хімічна будова неорганічних речовин – присвячений будові атомів і структурі їх електронних оболонок. В третьому розділі розглянуті основні типи хімічних зв'язків і особливості їх утворення в залежності від електронної будови атомів. Четвертий розділ містить відомості про властивості металів, неметалів і аморфних сполук, а також загальні відомості про координаційні (комплексні) сполуки. У п'ятому розділі розглянуті питання хімічної рівноваги, які пояснюють дію факторів на зсув динамічної рівноваги в хімічних системах. Шостий розділ – розчини – присвячений загальним поняттям поведінки речовин у водних розчинах, колігативним властивостями ідеальних розчинів, особливостям розчинів сильних і слабких електролітів, гідролізу солей. Заключний сьомий розділ присвячено основним поняттям аналітичної хімії, викладеним в тісному зв'язку з попередніми розділами із загальної та неорганічної хімії. Тут наведені принципи дробового і системного аналізу шести груп катіонів і трьох груп аніонів, а також кількісного аналізу неорганічних сполук методом титриметрії та гравіметрії.

До кожного розділу наведені питання для самостійної роботи студентів, які допоможуть у підготовці до модульних контрольних робіт і заліку. Наведений перелік навчальної літератури.

Обмежені дуже малою кількістю аудиторних занять з величезного обсягу матеріалу, як з неорганічної так й з аналітичної хімії, автори розробки, спираючись на багаторічний досвід викладання хімії у ВНЗ, узагальнили найхарактерніші розділи цих наук, зосередили та загострили увагу на найважливіших питаннях хімії, більш глибоке вивчення яких передбачається під час самостійної роботи студентів з рекомендованою основною та додатковою навчальною літературою.

I ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ І ЗАКОНИ ХІМІЇ

Хімія – наука, яка вивчає молекулярно-атомні перетворення речовин, при яких молекули одних речовин руйнуються, а на їх місці утворюються молекули інших речовин з новими властивостями.

Основними завданнями хімії є:

- вивчення властивостей хімічних сполук в залежності від їх складу та будови;
- дослідження умов і механізмів перетворення одних речовин на інші;
- розробка і впровадження способів практичного використання хімічних реакцій.

Хімія має багато розділів, число яких постійно збільшується за рахунок поділу існуючих та необхідності створення нових. Так, наприклад, розділ *Неорганічна хімія*, присвячений вивченню поширеності хімічних елементів у природі, переріс в самостійну науку під назвою *Геохімія*. На стику Прикладної математики та *Аналітичної хімії* виникла наука *Хемометрика*, яка надає відомості про точний хімічний склад досліджуваного зразка за допомогою математичних методів обробки даних хімічного аналізу.

1.1 ПОНЯТТЯ ПРО СТРУКТУРНІ ОДИНИЦІ РЕЧОВИНИ

У 1860 році на першому міжнародному з'їзді хіміків були прийняті визначення понять: *атом, хімічний елемент і молекула*.

Атом – базове поняття хімії, це найменша частинка хімічного елемента, яка зберігає всі його хімічні властивості. До складу атома входить щільне ядро, яке у свою чергу, складається з позитивно заряджених *протонів* (Z) та електрично-нейтральних *нейтронів* (N). Навколо ядра розташовані негативно заряджені *електрони* (e). У складі атома число протонів і електронів співпадає, тобто атом – це електрично-нейтральна система; в іншому випадку – це є **іон** з певним зарядом.

Аніон – негативно заряджений іон. Наприклад, Cl^- – однозарядний простий аніон, а SO_4^{2-} – двозарядний складний аніон.

Катіон – позитивно заряджений іон. Наприклад, H^+ – однозарядний простий катіон, Ca^{2+} – двозарядний простий катіон, NH_4^+ – однозарядний складний катіон.

Хімічний елемент – це сукупність атомів з однаковим зарядом атомних ядер, який співпадає з порядковим номером елемента в таблиці Д.І. Менделєєва. Атоми хімічного елемента відрізняються від атомів інших елементів:

- величиною заряду ядра і розмірами,
- характером розміщення електронів навколо ядра,

○ хімічними властивостями.

Маса ядер атомів хімічного елемента залежить від кількості нейтронів в них, тому може бути різною. Атоми елемента з однаковою масою називається *нуклідами*, з різними масами – *ізотопами*. Маса окремих ізотопів елементів завжди близька до цілого числа. Це ціле число називають **масовим числом** (A) ізотопу, воно входить в його умовне позначення ${}^A_Z E$. Наприклад, ${}^{12}_6 C$.

Абсолютна маса атома надзвичайно мала величина. Наприклад, маса атома ізотопу Карбону ${}^{12}_6 C$ складає $1,99 \cdot 10^{-23}$ г. Тому користуються поняттям відносної маси. За **атомну одиницю маси** (а.о.м.) взята $1/12$ маси атома (m_a) ізотопу Карбону ${}^{12}_6 C$, тобто

$$1 \text{ а.о.м.} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г.}$$

Відносна атомна маса (A_r) хімічного елемента – це маса атома (m_a) виражена в а.о.м.:

$$A_r = m_a / [m_a({}^{12}_6 C) / 12] = m_a / 1,66 \cdot 10^{-24}$$

Так, відносна атомна маса Карбону дорівнює:

$$A_r(C) = 1,99 \cdot 10^{-23} / 1,66 \cdot 10^{-24} = 12 \text{ а.о.м.}$$

Молекула – найменша частинка *простой* або *складной* речовини, яка здатна до самостійного існування та має її основні *хімічні властивості*, які визначаються її складом і будовою. Молекула складається з атомів. Сказати точніше – з атомних ядер, оточених *електронною хмарою*, зовнішні *валентні* електрони якої утворюють *хімічні зв'язки*. Внутрішні електрони електронної хмари атомів, зазвичай, не беруть участі в утворенні хімічних зв'язків. У випадку одноатомних молекул (наприклад, металів, благородних газів) поняття молекули й атома збігаються.

Відносна молекулярна маса (M_r) – це маса молекули, виражена в а.о.м. Молекулярна маса речовини дорівнює сумі атомних мас елементів, які входять до складу молекули.

Наприклад: відносна молекулярна маса CO_2 , враховуючи те що, маса атома кисню дорівнює $2,66 \cdot 10^{-23}$ г, становить:

$$\begin{aligned} M_r(CO_2) &= (1,99 \cdot 10^{-23} / 1,66 \cdot 10^{-24}) + (2 \cdot 2,66 \cdot 10^{-23}) / 1,66 \cdot 10^{-24} = \\ &= 12,00 + 32,02 = 44,02 \text{ а.о.м.,} \end{aligned}$$

або відносна молекулярна маса хлору

$$M_r(Cl_2) = 70,9 \text{ а.о.м.}$$

Відносна атомна маса хлору вдвічі менша – 35,45 а.о.м., оскільки одна молекула хлору Cl_2 містить два атоми хлору $Cl_2 = 2Cl$.

Кількість речовини (ν) – фізична величина, що характеризує кількість будь-яких однотипних структурних одиниць (частинок). *Структурні одиниці* – це, наприклад, частинки, з яких складається

речовина (атоми, молекули, іони, електрони та ін.). В міжнародній системі одиниць СІ кількість речовини поряд з масою (яка теж фактично корелює з кількістю частинок) належить до основних одиниць, тому кількість речовини в системі СІ не може бути виражена через інші базові одиниці. Одиниця кількості речовини називається **моль**.

Моль – кількість речовини, яка містить стільки структурних одиниць, скільки міститься атомів у 12 г ізотопу Карбону $^{12}_6\text{C}$, а саме $6,023 \cdot 10^{23}$ (**число Авогадро** – N_A). Наприклад: 1 моль O_2 містить 1 моль ($6,023 \cdot 10^{23}$) молекул кисню і 2 моль ($12,046 \cdot 10^{23}$) атомів кисню. 1 моль CO_2 містить 1 моль атомів карбону і 2 моль атомів кисню.

Кількість моль простої чи складної речовини ν визначають із відношення маси (m) цієї речовини до її молярної маси (M):

$$\nu = m/M$$

або

$$\nu = N_q/N_A,$$

де N_q – число частинок речовини.

Хімічний зв'язок – це взаємодія між атомами, яка утримує їх у молекулі чи твердому тілі. Хімічні зв'язки є результатом складної взаємодії електронів і ядер атомів й описуються квантовою механікою.

Хімічна речовина – цим терміном позначають вид матерії, організованої в атоми, молекули тощо. Вся різноманітність фізико-хімічних властивостей речовин зумовлюється взаємодією між електронами та атомними ядрами, а також між атомами, молекулами та іонами. Хімічні речовини, що складаються з атомів одного виду, є простими, з атомів різних видів – складними.

1.2 ПОНЯТТЯ ПРО ВАЛЕНТНІСТЬ

Дивлячись на формули різних сполук, неважко відмітити, що число атомів одного й того ж елемента в молекулах різних речовин різне. Наприклад, HCl , H_2O , NH_3 і т.д. – число атомів гідрогену, що припадає на один атом різних елементів, різне.

Поняття про *валентність* було введено в хімію в середині ХІХ століття. Зв'язок між валентністю елемента і його положенням в Періодичній системі встановив Менделєєв. Він же й ввів поняття про змінну валентність. З розвитком теорії будови атомів і молекул поняття валентності набуло фізичного обґрунтування.

Валентність – складне поняття, тому існує декілька визначень валентності, які виражають різні сторони цього поняття. Найбільш загальне визначення: **валентність** – це властивість атома одного елемента приєднувати, утримувати або заміщати в хімічних реакціях певну кількість атомів іншого елемента.

За одиницю валентності взята валентність атома гідрогену. Тому наведене визначення інколи формулюють так:

валентність – це властивість атома даного елемента приєднувати або заміщати певну кількість атомів гідрогену.

Але як бути в тих випадках, коли елемент не з'єднується з гідрогеном? Тоді валентність обумовленого елемента визначається за елементом, валентність якого відома. Найчастіше її визначають за киснем, оскільки валентність його у переважній більшості сполук дорівнює двом. Тому, знаючи склад або формулу оксигеновмісних сполук того чи іншого елемента, можна визначити його валентність як подвоєне число атомів кисню, яке може приєднати один атом цього елемента. Так, валентність за киснем в сполуках



дорівнює:

нітрогену – I, карбону – II, силіцію – IV, сульфуру – VI.

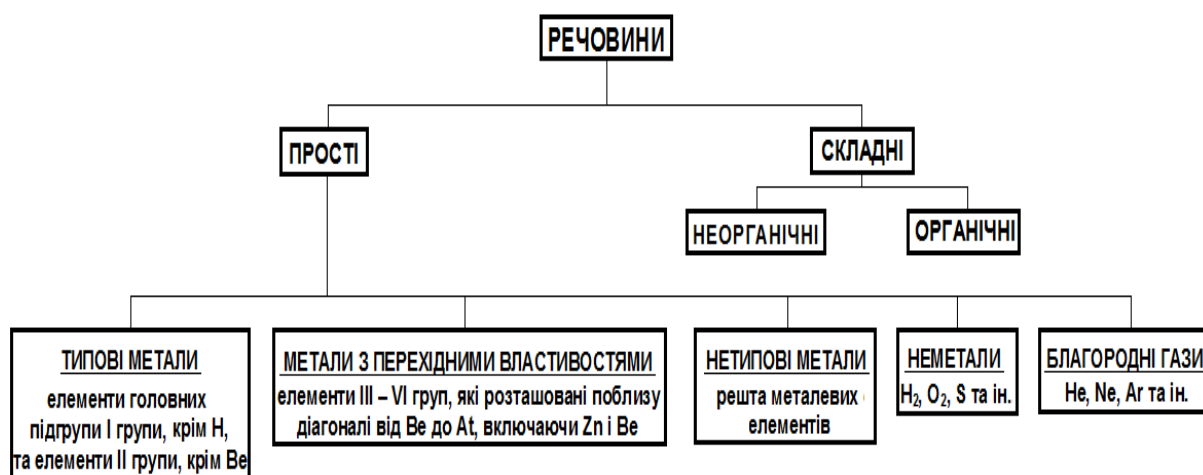
У більшості елементів значення валентності у гідрогеновмісних та в оксигеновмісних сполуках різні: наприклад, валентність сульфуру за гідрогеном дорівнює II (H_2S), а за киснем VI (SO_3).

Крім того, більшість елементів проявляють в різних своїх сполуках різну валентність. Наприклад, карбон утворює з киснем два оксиди: монооксид карбону CO та діоксид карбону CO_2 . У монооксиді карбону валентність карбону дорівнює II, а в діоксиді – IV.

1.3 КЛАСИ І НОМЕНКЛАТУРА НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Взагалі всі хімічні сполуки у першому наближенні можна поділити на дві групи: неорганічні та органічні сполуки.

Класифікацію речовин за складом можна представити такою схемою:



Номенклатура неорганічних сполук – це система назв хімічних елементів і сполук, яка відображає склад речовини як у письмовій, так й у розмовній формах.

На сучасному етапі існують дві номенклатури, визнані в усьому світі:

- традиційна
- систематична.

За новим ДСТУ, як основу для назв елементів та сполук, застосовують латинізовані систематичні назви хімічних елементів:

${}^1\text{H}$ – Гідроген; ${}^7\text{N}$ – Нітроген; ${}^8\text{O}$ – Оксиген; ${}^9\text{F}$ – Флуор;
 ${}^{12}\text{C}$ – Карбон; ${}^{16}\text{S}$ – Сульфур; ${}^{25}\text{Mn}$ – Манган; ${}^{26}\text{Fe}$ – Ферум;
 ${}^{28}\text{Ni}$ – Нікол; ${}^{29}\text{Cu}$ – Купрум; ${}^{33}\text{As}$ – Арсен; ${}^{49}\text{Ag}$ – Аргентум
 ${}^{50}\text{Sn}$ – Станум; ${}^{51}\text{Sb}$ – Стийбій; ${}^{82}\text{Pb}$ – Плюмбум; ${}^{83}\text{Bi}$ – Бісмут ін.

Допускається використання тривіальних українських назв для простих речовин: *водень, залізо, нікель, кисень, мідь, манган, цинк, вуглець, азот, сірка, свинець, срібло, ртуть* тощо.

Хімічна сполука – є речовиною, молекули якої складаються з атомів двох або більше хімічних елементів сполучених між собою певним типом хімічного зв'язку. Зазвичай – це молекула, яка може визначатися певною *хімічною формулою*. Складних речовин незрівнянно більше, ніж простих. Якщо простих речовин тепер відомо понад 400, то число відомих на 2013 р. неорганічних речовин налічується близько 500 тис., органічних – більше 3 млн.

Складні неорганічні сполуки різного якісного та кількісного складу поділяють на: **оксиди, основи, кислоти та солі**. Взаємозв'язок між найважливішими класами неорганічних речовин можна простежити, аналізуючи класичну схему:



Оксиди. Ці неорганічні речовини складаються з двох елементів (E), один з яких кисень (O), що знаходиться в ступені окислення -2 . Їх загальна хімічна формула: E_2O_n , де n – ступінь окислення E.

Як видно з табл. 1.1, серед оксидів розрізняють такі, які можуть вступати в реакції, що закінчуються утворенням солі або індиферентні.

Несолетворних оксидів небагато, зазвичай – це сполуки одно- і двовалентних неметалів – CO, NO, N_2O , SiO, S_2O , H_2O_2 . Слід зазначити, що

назва «байдужі», невдала, бо ці оксиди досить активні – можуть реагувати з кислотами, основами та солетворними оксидами, але при взаємодії не утворюються солі.

Таблиця 1.1 – КЛАС ОКСИДІВ

Солетворні:			Байдужі або несолетворні
основні	кислотні	амфотерні	
Метали з валентністю \leq II	Неметали з валентністю $>$ II, метали з валентністю \geq IV,	Метали з валентністю III–IV	Неметали з валентністю \leq II
Na ₂ O, CaO, CuO, FeO, CrO, MnO	CrO ₃ , Mn ₂ O ₇ , CO ₂ , P ₂ O ₅ ,	BeO, ZnO, Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , SnO ₂ , MnO ₂	CO, N ₂ O, NO, S ₂ O

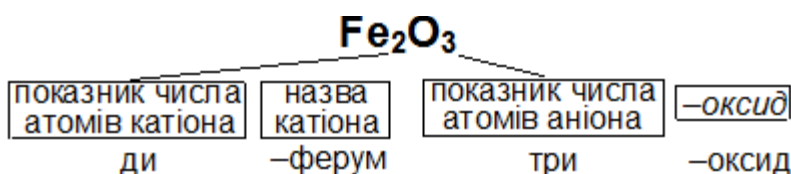
Солетворні оксиди поділяють на основні (утворюють солі при взаємодії з кислотами), кислотні (утворюють солі при взаємодії з основами) і амфотерні (утворюють солі при взаємодії як з кислотами, так й з основами).

Номенклатура оксидів. При утворенні назви оксидів дотримуються простого правила: називають елементи молекули речовини в тій послідовності, як вони записані в її хімічній формулі. Тобто, спочатку називають елемент з меншою електронегативністю – катіон, а потім більш електронегативний – аніон. У назвах оксидів використовують числові показники:

1) для відображення числа катіонів в складі оксидів:

моно-, ди-, три-, тетра-, пента-,
гекса-, гепта-, окта-, нона-, дека-,
ундека-, додека- і т.д.

Так, перед назвою катіона вказують кількість цього елемента в молекулі, а потім – числовий показник кисню и додають «-оксид», наприклад,



2) для відображення ступеня окислення (валентності) елемента, що утворює оксид, його називають за методом Штока;

Після систематичної назви катіона (без пробілу) вказують в дужках римською цифрою його валентність (число Штока) і додають назву аніона

– оксид. Наприклад: CrO_3 – хром(VI) оксид; FeO – ферум(II) оксид; MnO_2 – манган(IV) оксид; PbO_2 – плюмбум(IV) оксид.

Якщо елемент катіона проявляє постійну валентність, або утворює лише один оксид, або єдиний оксид у звичайній валентності, то назва оксиду спрощується: K_2O – калій оксид; CaO – кальцій оксид; Al_2O_3 – алюміній оксид.

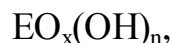
Подвійні, потрійні та інші складні оксиди називають аналогічно простим оксидам, перелічуючи назви катіонів у алфавітному порядку, наприклад:

$\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ – ферум(II) диферум(III) тетроксид;

Al_2BeO_4 – діалюміній берилій оксид;

K_6MgO_4 – гексакалій магній тетраоксид.

Оксиди утворюють *гідрати (гідроксиди)*, які являють собою важливу групу серед складних сполук. Це продукти прямої або посередньої взаємодії оксидів з водою. Наприклад, основні оксиди утворюють з водою *основні гідроксиди (основи)*, кислотні оксиди – *кислотні гідроксиди (кислоти)*, а амфотерні оксиди – *амфотерні гідроксиди (амфоліти)*. Склад гідроксидів виражають загальною формулою:



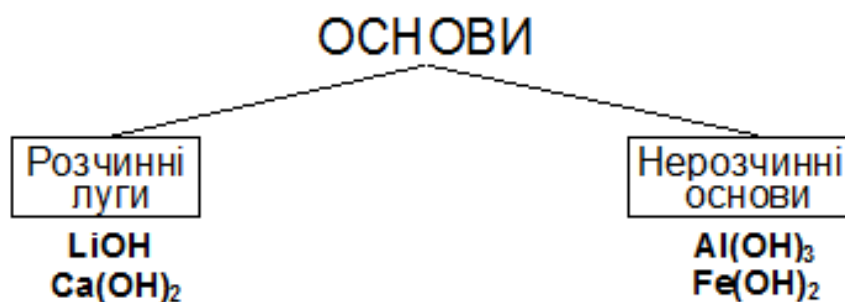
де $x = 0 \dots 4$, а $n = 1 \dots 6$ у реально існуючих гідроксидів.

В табл. 1.2 наведені дані про хімічний характер оксидів залежно від ступеня окиснення елемента, а також формули відповідних гідратів оксидів.

Якщо $x = 0$, то гідроксиди $\text{E}(\text{OH})_n$ можуть мати як основний, так і кислотний характер, причому зі збільшенням ступеня окиснення елемента E основні властивості послаблюються, а кислотні посилюються.

Якщо $x \neq 0$, то гідроксиди $\text{EO}_x(\text{OH})_n$ мають винятково кислотні властивості і зі зростанням x сила кислот зростає.

Основи. Гідрати оксидів ($\text{E}(\text{OH})_n$) які мають загальну формулу $\text{Me}(\text{OH})_n$, у водних розчинах дисоціюють з утворенням аніонів гідроксилу OH^- і ніяких інших негативно заряджених йонів не утворюють, називаються *основами*. Основи розрізняють за розчинністю їх у воді: розчинні основи мають окрему назву – *луги*, нерозчинні – *основи*.



Кислотність основ визначається числом гідроксогруп – OH⁻ (гідроксид-аніонів OH⁻), наприклад:

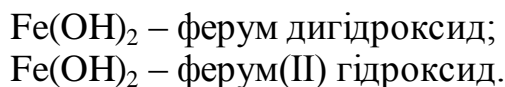
NaOH – однокислотна основа; Fe(OH)₃ – трикислотна основа.

Таблиця 1.2 – ХІМІЧНИЙ ХАРАКТЕР ОКСИДІВ І ВІДПОВІДНИХ ЇМ ФОРМ ГІДРАТІВ ОКСИДІВ

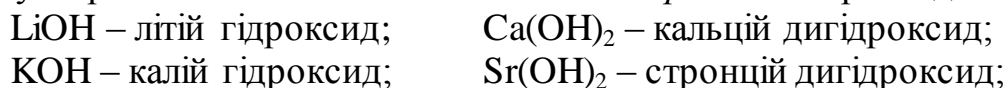
Ступінь окиснення елемента	Формула оксиду	Формула гідроксиду, кислоти	Хімічний характер оксидів		
			Основний	Кислотний	Амфотерний
+1	E₂O	E(OH)	Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Cu*, Ag*, Au*, Tl, Hg*	Cl, Br	—
+2	EO	E(OH)₂	Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Cd, Hg*, Eu, Sm, Yb, V, Cr, Mn, Re, Fe, Co, Ni	—	Be, Zn, Cu, Ge, Sn, Pb
+3	E₂O₃	E(OH)₃; EO(OH)	Y, La, Ac, Tl, Ce, Gd, Yb, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Bi, V, Mn, Re	B, N, P, As	Au, Al, Ga, In, Sc, Sb, Cr, Fe, Ni, Co, Ir, Rh
+4	EO₂	E(OH)₄; EO(OH)₂	Th, U, Pu, Am, Cm, Np	C, Si, S, Se, Te	Ce, Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, V, Mn
+5	E₂O₅	E(OH)₅; EO(OH)₃; EO₂(OH)	Pa, Np, Pu	N, P, V, As, Sb	Nb, Ta
+6	EO₃	EO₂(OH)₂	—	S, Se, Te, Cr, Mo, W, Mn*, Re, Fe*, Xe	U, Np, Pu, Am
+7	E₂O₇	EO₃(OH)	—	Cl, I, Mn, Re	—
+8	EO₄	EO₂(OH)₄	—	Os, Ru, Xe	—

*) Позначені елементи, для яких гідрати оксидів у вільному стані не добуто.

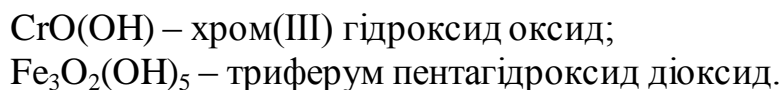
Номенклатура основ. В назвах основних гідроксидів, як і оксидів, використовують числовий показник катіонів (Me) або число Штока. Наприклад:



Якщо метал утворює тільки один основний гідроксид, то назви таких гідроксидів утворюються з назви катіона і слова «гідроксид». Приклад:

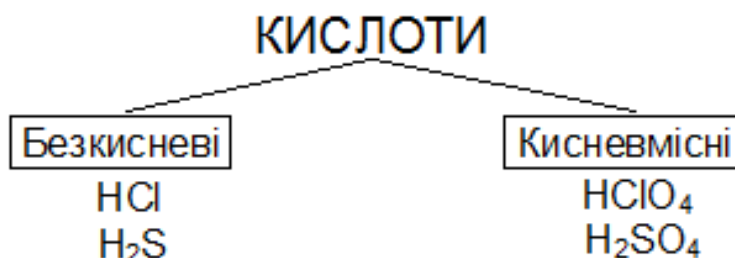
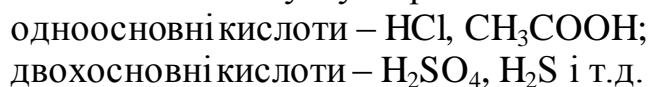


Якщо у складі сполуки, крім гідроксид-іонів є ще й *оксид-іони*, то в назві перелічують обидва аніони з відповідними числовими префіксами. Наприклад:



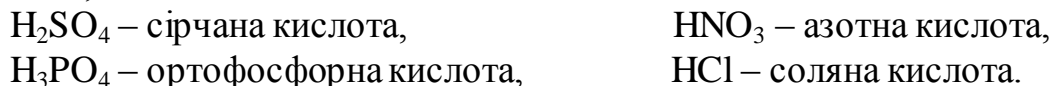
Кислоти ($\text{H}_x\text{E}\text{O}_y$) – це гідриди оксидів $\text{E}\text{O}_x(\text{OH})_n$, які у водних розчинах дисоціюють з утворенням катіонів водню H^+ і ніяких інших позитивно заряджених іонів не утворюють. Кислоти класифікують на безкисневі і кисневмісні.

Основність кислот визначається числом атомів водню, здатних заміщуватися атомами металу з утворенням солі. Розрізняють:



Номенклатура кислот. Кислоти мають назви двох типів – тривіальні (традиційні) і хімічні (систематичні, раціональні).

Перші зазвичай використовуються в промисловості та побуті, наприклад,



Систематичні назви складаються з двох слів, які відображають наявність атомів водню і кислотного залишку. Кислотні атоми водню називають «гідроген» або «водень». Якщо необхідно, то застосовують числові показники.

Для безкисневих кислот традиційна і систематична назви складаються з назви кислотоутворювального елемента із закінченням *-ідна* (*-идна*) та слова кислота:

HF – фторидна (флуоридна) кислота,
HCl – хлоридна кислота,
H₂S – сульфідна кислота,
HCN – ціанідна кислота.

Для кисневмісних кислот *систематичні* назви складають таким чином:

- 1) вказують наявність водню (гідрогену);
- 2) називають грецькою індекс біля атома кисню (ди-, три-, тера- і т.д.) при цьому кисень називають *оксо*;
- 3) до кореня латинської назви центрального атома додається суфікс *-ат*;
- 4) число Штока називають або пишуть в дужках.

Наприклад,

H₂CrO₄
водень тетраоксохромат(VI)
або
дигідроген тетраоксохромат

Оскільки гідроген-катіон вказує на належність сполуки до кислот, то систематичну назву кислот можна будувати, використовуючи назву аніона замість прикметника, додаючи до нього іменник «кислота». Наприклад:

H₂SO₄ – сульфатна(VI) кислота;
H₆TeO₆ – гексаоксотелуратна(VI) кислота;
HNO₃ – нітратна(V) кислота;
H₃PO₄ – ортофосфатна(V) кислота.

Якщо кислотний гідроксид (кислота) містить центральний атом елемента в найвищому ступені окиснення, що дорівнює номеру групи в періодичній таблиці, то число Штока і число атомів кисню можна не вказувати. Наприклад:

H₂SO₄ – сульфатна кислота; H₂SeO₄ – селенатна кислота;
HNO₃ – нітратна кислота; H₂CrO₄ – хроматна кислота.

Якщо елемент утворює більш ніж 2 кисневмісні кислоти, то для найнижчого ступеня окиснення у назві ставиться префікс *гіпо-*, а для найвищого – *пер-*:

HClO – гіпохлоритна кислота,
HClO₂ – хлоритна кислота,
HClO₃ – хлоратна кислота,
HClO₄ – перхлоратна кислота.

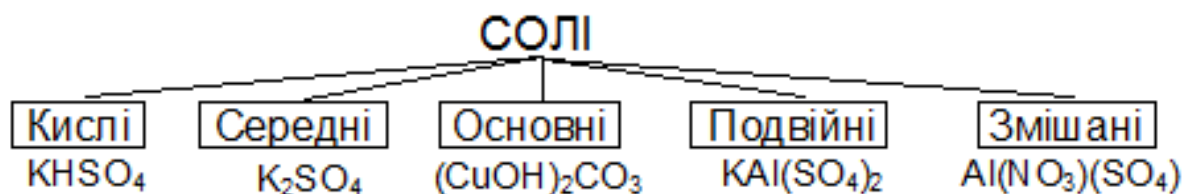
Якщо одному ступеню окиснення елемента відповідають дві кислоти з різними основностями, то назва кислоти з вищою основністю має префікс *орто-*, а з нижчою – *мета-*.

H₃BO₃ – ортоборатна кислота, HBO₂ – метаборатна кислота,
H₃PO₄ – ортофосфатна кислота, HPO₃ – метафосфатна кислота.

Амфотерні гідроксиди. За своїм складом амфотерні гідроксиди не відрізняються від основних гідроксидів. Тому номенклатура амфотерних гідроксидів аналогічна номенклатурі основних гідроксидів, тобто систематичні назви амфотерних гідроксидів, як і основних, складають аналогічно назвам оксидів: з назви елементів (у разі необхідності зазначають його ступінь окиснення) і слова *гідроксид* (це – назва аніона OH^-). Наприклад:

$\text{Cr}(\text{OH})_3$ – хром(III) гідроксид або хром тригідроксид;
 $\text{Al}(\text{OH})_3$ – алюміній(III) гідроксид або алюміній тригідроксид.

Солі ($\text{Me}_x(\text{EO}_y)_n$) – це електроліти, які у водних розчинах дисоціюють з утворенням катіонів, що відрізняються від іона водню (H^+), та аніонів, що відрізняються від гідроксид-іонів (OH^-).



Номенклатура солей, як традиційна, так і систематична, ґрунтуються на номенклатурі кислот.

Традиційні назви солей складають з назв катіона і кислотного залишку.

За номенклатурними правилами назва *одноатомних катіонів* складається з латинської назви елемента у називному відмінку (у дужках римськими цифрами вказують ступінь окиснення елемента) і слова «катіон»:

Fe^{2+} – ферум (II) катіон, Fe^{3+} – ферум (III) катіон.

Якщо катіон утворився в результаті приєднання протона до нейтральної молекули, то в його назві застосовують закінчення *-оній*:

NH_4^+ – амоній катіон, N_2H_5^+ – гідразиній катіон,
 H_3O^+ – оксоній катіон.

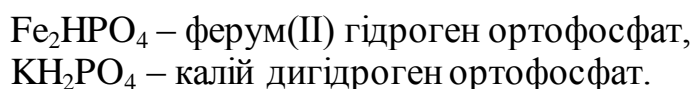
Безкисневі аніони називають додаванням до назви елемента (певної групи атомів) суфікса *-ид (-ид)* і слова *іон* через дефіс:

Cl^- – хлорид-іон, S^{2-} – дисульфід-іон, CN^- – ціанід-іон.

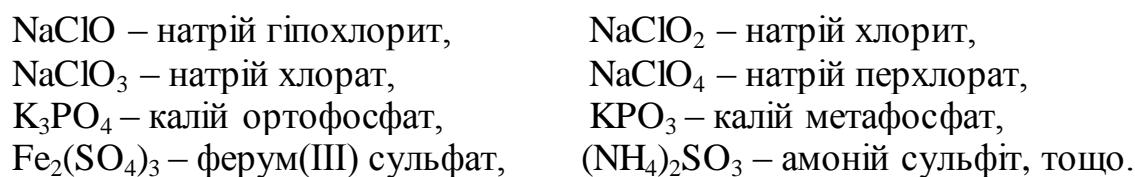
Є аніони, які мають спеціальні назви:

O_2^{2-} – пероксид-іон, O_2^- – надпероксид-іон,
 O_3^- – озонід-іон, I_3^- – трийодид-іон,
 C_2^{2-} – ацетиленід-іон, N_3^- – азид-іон.

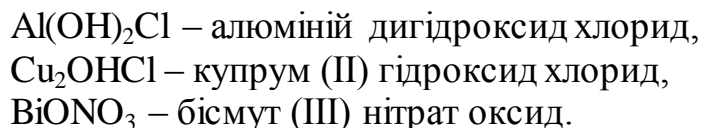
Назви *кислих солей* утворюють з назви катіона (якщо необхідно, вказують його ступінь окиснення), слова «гідроген» (при необхідності вказують їх чисельність) та назви кислотного залишку:



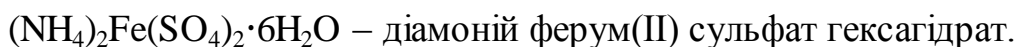
В назвах *середніх солей* усі префікси і суфікси, які були у відповідної кислоти, зберігаються. Якщо елемент кислотного залишку знаходиться у вищому ступені окиснення, то назва кислотного залишку закінчується на *-ат*, якщо у нижчих, то на *-ит* (*-ит*):



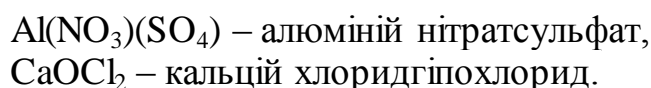
Назви *основних* та *оксосолей* починають з назви катіона у називному відмінку (при необхідності вказують ступінь його окиснення римськими цифрами в дужках), потім для основних солей – слова «гідроксид» (якщо необхідно, то їх кількість), а для оксосолей – слова «оксид» (якщо атомів кисню декілька, то відповідний префікс), яке записують в кінці назви, та назви кислотного залишку (так як і для середніх солей):



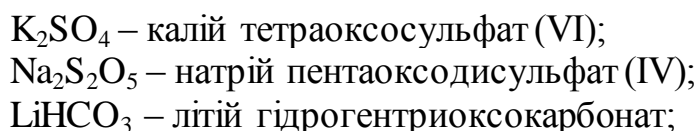
У назві *подвійних солей* перераховують в алфавітному порядку катіони і дають назву кислотного залишку. Кількість молекул кристалізаційної води (*-гідрат*) вказують числовим множником, наприклад:



Назви *змішаних солей* будують з назви катіона та переліку назв кислотних залишків:



Систематичні назви солей складаються з назви катіона (або їх переліку в алфавітному порядку із зазначенням ступеня окиснення) і систематичної назви кислотного залишку:



$(\text{ZnOH})_2\text{SO}_4$ – цинк гідроксид тетраоксосульфат (VI);
 MgNH_4PO_4 – амоній магній тетраоксофосфат (V);
 $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – калій хром(III) тетраоксосульфат(VI) дигідрат;
 Na_2SO_3 – натрій сульфідтриоксосульфат (VI).

1.4 ФІЗИЧНІ І ХІМІЧНІ ЯВИЩА

Всі зміни, що відбуваються з речовиною, називають *явищами*. Явища бувають *фізичні* та *хімічні*. Треба вміти їх розрізняти.

Фізичними називаються такі явища, які спричиняють зміни фізичного стану, наприклад, температури речовини або агрегатного стану. Хімічний склад речовин в результаті фізичного явища не змінюється.

Так, воду можна перетворити на лід, на пару, але її хімічний склад при цьому не зміниться.

Хімічними називаються такі явища, при яких відбувається зміна складу і хімічних властивостей речовини. Хімічні явища також називаються хімічними реакціями. В результаті хімічних реакцій одні речовини перетворюються на інші, тобто утворюються молекули нових речовин, але атоми при хімічних реакціях залишаються незмінними. Прикладом може служити розкладання вапняку:



Хімічні властивості – властивості речовин, які проявляються при перебігу *хімічної реакції*. Це здатність речовин реагувати з іншими речовинами, а також схильність до розкладу. Вони залежать не лише від кількісного та якісного складу речовини, тобто з яких і скількох атомів хімічних елементів вона складається, але й від хімічної структури її молекул.

Хімічна реакція, або хімічне перетворення – це перетворення речовин, при якому молекули одних речовин (*похідні реагенти*) руйнуються і з їх атомів утворюються молекули інших речовин з іншим атомним складом (*продукти реакції*). Реакції супроводжуються розривом старих і утворенням нових хімічних зв'язків. При хімічних перетвореннях атоми елементів не зазнають жодних змін. Хімічні реакції можна зображувати *хімічними рівняннями*. Зазвичай хімічні реакції класифікують за певними характеристиками. Кожна з характеристик може бути покладена в основу окремої класифікації та назв реакцій (див. табл. 1.3).

Таблиця 1.3 – КЛАСИФІКАЦІЯ РЕАКЦІЙ ЗА ДЕЯКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ПЕРЕТВОРЕНЬ

Характеристики реакції	Назва реакції	Хімічне рівняння реакції
Число та склад похідних реагентів і продуктів	сполучення	$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2$
	розкладання	$\text{CaCO}_3 \xrightarrow{t^0} \text{CaO} + \text{CO}_2\uparrow$
	обміну	$\text{AgNO}_3 + \text{KCl} = \text{AgCl}\downarrow + \text{KNO}_3$
	заміщення	$2\text{AgNO}_3 + \text{Fe} = \text{Fe(NO}_3)_2 + 2\text{Ag}\downarrow$
Зміна ступеню окислення похідних реагентів	окисно-відновна	$\begin{matrix} 0 & 0 & +1 & -2 \\ 4\text{Li} + \text{O}_2 = 2\text{Li}_2\text{O} \end{matrix}$
Направлення реакції між речовиною в реакторі	оборотна	$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$
	необоротна	$\text{Ba(ClO}_2)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{HClO}_2 + \text{BaSO}_4\downarrow$
Агрегатний стан речовин в реакційній суміші	гомогенна	$\text{A}_{(r)} + \text{B}_{(r)} = \text{C}_{(r)}$
	гетерогенна	$\text{A}_{(r)} + \text{B}_{(r)} = \text{C}_{(r)}$
Тепловий ефект реакції	екзотермічна	$4\text{P}_{(r)} + 5\text{O}_{2(r)} = 2\text{P}_2\text{O}_{5(r)} + 3010 \text{ кДж}$
	ендотермічна	$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_{(r)} + \frac{1}{2}\text{Cl}_{2(r)} = \text{HCl}_{(r)} - 92 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$

1.5 ОСНОВНІ ЗАКОНИ ХІМІЇ

Практично кожне з положень хімії обґрунтоване визначеним законом:

- закон збереження маси речовини,
- закон Авогадро,
- закон діючих мас,
- закон сталості складу,
- закон об'ємних відношень газів,
- закон еквівалентів,
- та ін.,

суть яких ми розкриємо в наступних лекціях, відповідно до програми вивчення матеріалу цієї дисципліни. Наразі коротко зупинимося на базових законах неорганічної і аналітичної хімії.

Закон збереження маси – закон, що постулює збереження сумарної маси всіх речовин у замкненій системі, не зважаючи на будь-які внутрішні процеси.

З точки зору *атомно-молекулярного вчення* закон збереження маси речовин пояснюється тим, що під час хімічних реакцій загальна кількість атомів окремих елементів залишається незмінною, бо при хімічних перетвореннях речовин атоми не зникають безслідно і не утворюються з нічого, а тільки перегруповуються з молекул одних речовин у молекули інших речовин.

Вперше зазначений закон сформулювали М.В. Ломоносов (1748-1755 рр.) і А. Лавуазьє (1789 р.):

**маса речовин, які вступили в реакцію,
дорівнює масі продуктів цієї реакції**

Цей закон є основним для хімії та всього природознавства. Йому підлягають всі хімічні перетворення, що відбуваються в природі та техніці. На ньому ґрунтуються усі розрахунки в хімії.

При ядерних перетвореннях (які вивчає ядерна хімія) закон збереження маси набуває специфічних рис. Так, вивчення явища ізопії виявило, що в процесі об'єднання протонів і нейтронів в ядро відбувається деяке зменшення маси похідних частинок. Цей ефект отримав назву **дефект («нестача») маси** (Δm). В якості загального висновку до викладеного, можна записати:

$$\Delta m = m_{\text{теор.}} - m_{\text{факт.}}$$

або

$$\Delta m = [Z \cdot m_p + (A - Z) \cdot m_n] - m_{\text{факт.}}$$

де Z – число протонів в ядрі; $(A - Z)$ – число нейтронів; m_p і m_n – маси, відповідно протонів і нейтронів.

Згідно із **законом пропорційності маси і енергії** А. Ейнштейна

$$E_{\text{зв.}} = c^2 \cdot \Delta m,$$

де $E_{\text{зв.}}$ – енергія зв'язків у ядрі;

c – швидкість світла в вакуумі, $3 \cdot 10^8$ м/с, тобто, зменшення маси відповідає енергії, що виділяється при утворенні зв'язків між окремими нуклонами (протон + нейтрон).

Так, при утворенні ядра атома гелію дефект маси становить 0,029 а.о.м., а при утворенні 1 моль атомів гелію 0,029 г, звідки легко підрахувати яка величина енергії при цьому виділиться:

$$E_{\text{зв.}} = 2,9 \cdot 10^{-5} \text{ кг} \cdot (3 \cdot 10^8 \text{ м/с})^2 = 2,61 \cdot 10^{12} \text{ Дж},$$

це колосальна величина енергії, яка відповідає $7,25 \cdot 10^5$ кВт·год електроенергії.

Математично закон збереження маси виражається *рівнянням неперервності*, яке являє собою співвідношення між швидкістю зміни густини матерії та її потоком.

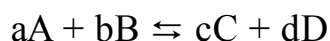
Закон діючих мас має велике значення в якісному аналізі, вся теорія якого є послідовне застосування цього закону до різних видів рівноважних хімічних процесів. Встановлений емпіричним шляхом ще в 1867 р. К.М. Гульдбергом і П. Вааге закон діючих мас можна формулювати таким чином:

хімічна рівновага при оборотній реакції встановлюється тоді, коли добуток концентрацій продуктів реакції поділений на добуток концентрацій вихідних речовин, які не прореагували, стає рівним деякій сталій – константі хімічної рівноваги (K_p).

Хімічна рівновага – це термодинамічна рівновага у відкритих системах, коли кількість моль кожного з компонентів, що складають систему, залишається незмінною. Такої рівноваги система набуває, коли швидкість прямої реакції дорівнює швидкості зворотної реакції.

Фізичний сенс K_p зрозумілий з визначення поняття *хімічної рівноваги* – ця величина вказує в скільки разів швидкість прямої реакції при однакових концентраціях (1 моль/дм³) і однаковій температурі відрізняється від швидкості зворотної реакції. Якщо K_p менша від одиниці, то зворотна реакція відбувається швидше.

Сталість K_p слід розуміти в тому сенсі, що величина її не залежить від концентрацій вихідних речовин. Так для реакції:

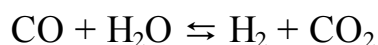


відношення

$$([C]^c \cdot [D]^d) : ([A]^a \cdot [B]^b)$$

матиме при рівновазі одне й те ж значення, якщо температура залишиться незмінною. І навпаки, усяка зміна температури спричинить ту чи іншу зміну величини K_p . Іншими словами, кожній температурі відповідає своє значення константи рівноваги реакції, подібно до того як кожній температурі відповідає величина розчинності конкретної речовини.

Значення закону діючих мас (концентрацій) визначається тією обставиною, що він дозволяє хіміку свідомо керувати хімічною рівновагою, зміщуючи її за бажанням в тому чи іншому напрямку. Наприклад, для реакції:



відомо, що при $T = 1123$ °К константа рівноваги

$$K_p = \frac{[H_2] \cdot [CO_2]}{[CO] \cdot [H_2O]} = 1.$$

Якщо до рівноважної суміші ми додамо (без зміни загального об'єму суміші та температури в реакторі) одну з вихідних речовин, наприклад CO, то знаменник дроби збільшиться і значення K_p стане меншим від одиниці. Однак, із закону діючих мас виходить, що якщо змінилася величина K_p , то повинна порушитись й рівновага у системі та одна з протилежних реакцій буде протікати швидше за іншу. Яка саме – збагнути неважко – та, для якої добуток концентрацій вищий, тобто пряма реакція. При цьому концентрації вихідних речовин з перебігом часу почнуть зменшуватися, а продуктів – збільшуватися. Через деякий час величина K_p відновиться, але вже при інших концентраціях всіх чотирьох компонентів нової рівноважної суміші.

Звідси висновок, бажаючи при оборотній реакції досягти максимально повного перетворення однієї з узятих нами речовин (в нашому прикладі, H_2O для отримання H_2), слід додавати якомога більшу кількість реагенту, який спричиняє це перетворення (тобто, CO).

Газові системи є найпростішими об'єктами для хімічних досліджень. Тому властивості газів і реакції між ними вивчено найбільш повно. Зі шкільного курсу вам відомі закони Бойля-Маріотта (1662 р.), Шарля (1787 р.), Гей-Люссака (1802 р.). Безсумнівно з цими законами був знайомий італійський фізик Амадео Авогадро, коли в 1811 р. висунув гіпотезу, яка згодом була підтверджена дослідними даними і набула статусу закону його імені – **закон Авогадро**:

**в рівних об'ємах різних газів,
виміряних за однакових умов,
міститься однакове число молекул**

З цього закону випливають два важливі наслідки, якими користуються в хімічних дослідженнях.

Перший наслідок закону Авогадро:

**один моль будь-якого газу за нормальних умов (н.у.)
займає один й той же об'єм (V_M)**

Нормальні умови (скорочено **н.у.**) – це значення тиску і температури, до яких заведено доводити результати фізичних і хімічних експериментів з метою спрощення порівняння між ними.

Міжнародним союзом фундаментальної та прикладної хімії (IUPAC) прийняті за нормальні умови: тиск, що дорівнює 101,325 кПа (760 мм рт.ст. або 1 атм) і температура 273,15 °K (0 °C).

Об'єм, який займає 1 моль газу можна обчислити, якщо відома маса 1 dm^3 цього газу. Так, наприклад, відомо, що за нормальних умов маса

1 дм³ повітря 1,293 г, а середня молярна маса його дорівнює 28,98 г/моль. Тоді об'єм, який займає 1 моль повітря, дорівнює:

$$V_M = 28,98 \text{ г/моль} : 1,293 \text{ г/дм}^3 = 22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}.$$

Цей об'єм має назву – **молярний об'єм газу**, який зазвичай розраховують як відношення об'єму газу (V) до кількості його речовини (ν), тобто:

$$V_M = V/\nu.$$

Точне значення $V_m = 22,41383 \pm 0,0070 \text{ дм}^3/\text{моль}$.

Якщо газ знаходиться в умовах, які відрізняються від н.у., то для приведення його до нормальних умов використовують рівняння, що об'єднує усі газові закони (Бойля-Маріотта, Шарля, Гей-Люссака):

$$P \cdot V/T = P_o \cdot V_o/T_o,$$

де P , V , і T – задані тиск (Па), об'єм (дм³) і абсолютна температура газу (К);
 P_o , V_o і T_o – параметри газу за н.у.

Звідки, наприклад, об'єм газу за н.у. буде рівний:

$$V_o = P \cdot V \cdot T_o / (P_o \cdot T).$$

Оскільки за н.у. права частина об'єднаного рівняння є постійною величиною ($P_o \cdot V_M / T_o = R$), то для n моль газу виходить **рівняння стану ідеального газу**, яке носить назву **Клапейрона-Менделєєва**:

$$P \cdot V = \nu \cdot R \cdot T \quad \text{або} \quad P \cdot V = m \cdot R \cdot T / M.$$

де m – маса газу, г;

M – його молекулярна маса, г/моль;

R – універсальна газова стала, рівна 8,314 Дж/(моль·К), яке дозволяє розрахувати необхідні параметри газу (якщо відомі інші), а також його кількість, масу або молекулярну масу.

Другий наслідок закону Авогадро формулюється так:

молярна маса першого газу дорівнює добутку молярної маси другого газу на відносну густину першого газу до другого ($M_1 = M_2 \cdot D$)

Взагалі, **відносна густина** (d) – це безрозмірна фізична величина, що дорівнює відношенню густини речовини ($\rho = m/V$), яка розглядається, до густини іншої речовини, тобто $d = \rho_1/\rho_2$.

Зазвичай за густину газу вважають масу 1 дм³ (літра) його або відношення молярної маси цього газу до мольного об'єму:

$$\rho_{\text{газу}} = m_{\text{газу}}/1 \text{ дм}^3 \quad \text{або} \quad \rho_{\text{газу}} = M_{\text{газу}}/22,4 \text{ дм}^3.$$

Звідси, **відносна густина газів** (D) – це відношення мас однакових об'ємів газів або молярних мас двох газів, що займають молярні об'єми ($22,4 \text{ дм}^3$), тобто, після скорочення однакових, маємо:

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

Відносну густину газів можна розраховувати за будь-яким газом. Найчастіше розрахунки проводять за воднем, киснем, повітрям:

$$D_{\text{H}_2} = \frac{M_1}{2 \text{ г/моль}}; \quad D_{\text{O}_2} = \frac{M_1}{32 \text{ г/моль}}; \quad D_{\text{пов.}} = \frac{M_1}{29 \text{ г/моль}}$$

Часто молярну масу газу обчислюють, виходячи з маси 1 дм^3 цього газу та його молярного об'єму:

$$M_{\text{газу}} = V_M \cdot \rho_{\text{газу}}.$$

Таким чином, А. Авогадро дав новий об'ємний метод визначення молекулярних мас речовин, які можна перевести (без деструкції) в газоподібний стан.

Атомні маси простих (елементарних) газів розраховують як половини їх молекулярних мас.

Закон сталості складу, встановлений французьким хіміком Жозефом Прустом у 1799 р., формулюється так:

кожна хімічна сполука завжди має один і той же склад

Таке трактування закону означає, що кожна індивідуальна речовина завжди містить однакову кількість атомів одних й тих самих елементів. Тобто, молекули води H_2O завжди складаються з двох атомів водню і одного атома кисню, молекули оксиду вуглецю CO – з одного атома вуглецю і одного кисню і т.д.

Зі сказаного легко прийти до висновку:

хімічний склад будь-якої речовини не залежить від часу, місця і способу її отримання.

Закон Пруста зіграв важливу роль на початку розвитку хімії – з'явилася можливість позначати хімічні сполуки певними хімічними формулами; відрізнити механічні суміші (склад яких може змінюватись в будь-яких співвідношеннях) від індивідуальних сполук та ін.

Але, в міру розвитку та вдосконалення методів аналітичної хімії і відкриття нових неорганічних речовин, з'ясувалось, що закон сталості складу не є загальним і має істотні обмеження – існують сполуки змінного складу. Наприклад, при взаємодії цирконію з азотом утворюється нітрид цирконію ZrN , причому в залежності від умов формування кристалів можна отримати нітриди з різним складом: $\text{ZrN}_{0,59}$, $\text{ZrN}_{0,69}$, $\text{ZrN}_{0,74}$ і $\text{ZrN}_{0,89}$.

Тому в сучасній хімії речовини, склад яких виражається простими формулами з цілими стехіометричними індексами, наприклад H_2O , HCl , CCl_4 , CO_2 , називають **дальтоніди**, а речовини, склад яких змінюється і не відповідає стехіометричним відношенням, **бертоліди**.

У зв'язку з цим формулювання закону Пруста в сучасному трактуванні доповнено уточненням:

**склад сполук з молекулярною структурою є постійним
незалежно від способу добування,
а склад сполук з немоллекулярною структурою
(атомною, іонною або кристалічною)
залежить від умов добування.**

В неорганічній та аналітичній хімії часто оперують поняттям **хімічного еквівалента**.

Еквівалент хімічний або просто **еквівалент (E)** – це умовна частинка, в ціле число (z) разів менша від відповідної *формульної одиниці* або ж рівна їй.

Формульна одиниця (Ф.о.) – найменша складова (атом, іон, молекула) частинки речовини, елементний склад якої записується певною хімічною формулою.

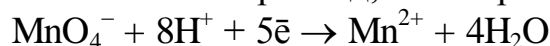
Таким чином еквівалент речовини (атома, іона, молекули або будь-якого з інших стійких угруповань атомів) може набувати значення $1/z$ (яке завжди менше або дорівнює 1), де ціле число z називають **числом еквівалентності, або фактором еквівалента**. Тобто, еквівалент формульної одиниці речовини математично можна представити виразом:

$$E(\text{Ф.о.}) = 1/z \text{ Ф.о.}$$

Для визначення числа z (яке завжди більше або дорівнює 1) необхідно враховувати такі характеристики формульних частинок, які беруть участь в хімічних реакціях обміну:

- 1) число атомів елемента та його ступінь окиснення (валентність);
- 2) число катіонів водню або гідроксильних груп;
- 3) значення позитивного (негативного) заряду іона.

В окисно-відновних реакціях (ОВР) значення z визначають за числом електронів, які приймає одна формульна одиниця *окисника* або віддає одна формульна одиниця *відновника*. Наприклад, в напівреакції



значення числа еквівалентності дорівнює

$$z(\text{MnO}_4^-) = 5,$$

а значення еквівалента аніона MnO_4^- , який бере участь в такій напівреакції, дорівнює $1/5$ формульної одиниці MnO_4^- , тобто

$$E(\text{MnO}_4^-) = 1/5 \text{ MnO}_4^-.$$

Еквівалент зазвичай виражають через *молярну масу еквівалента (г/моль)* або *кількість речовини еквівалента (моль)*.

Молярна маса еквівалента (або просто **еквівалентна маса**) $M_{\text{екв}}$ – це маса одного еквівалента речовини (елемента), тобто молярна маса формульної одиниці (M) поділена на число еквівалентності (z):

1) для простих речовин

$$M_{\text{екв}} = M/z = M : (n \cdot B),$$

де M – молярна маса простої речовини, г/моль;

$$z = n \cdot B,$$

тут n – число атомів елемента у простій речовині,

B – валентність елемента, який складає просту речовину, наприклад, алюмінію –

$$M_{\text{екв}} (\text{Al}) = 27 : (1 \cdot 3) = 9 \text{ г/моль}$$

або кисню –

$$M_{\text{екв}} (\text{O}_2) = 32 : (2 \cdot 2) = 8 \text{ г/моль}.$$

2) для складних речовин

а) оксидів:

$$M_{\text{екв}} (\text{оксиду}) = M_{\text{окс}}/z = M_{\text{окс}} : (n \cdot B),$$

де $M_{\text{окс}}$ – молярна маса оксиду, г/моль;

n – кількість атомів кисню, який утворює оксид,

B – валентність кисню, яка дорівнює 2,

наприклад, для CaO маємо:

$$m_e(\text{CaO}) = M(\text{CaO}) : (1 \cdot 2) = 56 : 2 = 28 \text{ г/моль};$$

б) кислот або основ:

$$M_{\text{екв}} (\text{кислоти або основи}) = M_{\text{к. або о.}}/z = M_{\text{к. або о.}} : n,$$

де $M_{\text{к. або о.}}$ – молярна маса кислоти або основи, г/моль;

n – *основність* кислоти (число атомів гідрогену в кислоті) або *кислотність* основи (число гідроксильних груп в основі), наприклад, сульфатної кислоти :

$$M_{\text{екв}} (\text{H}_2\text{SO}_4) = M(\text{H}_2\text{SO}_4) : 2 = 98 : 2 = 49 \text{ г/моль},$$

гідроксиду алюмінію:

$$M_{\text{екв}} (\text{Al}(\text{OH})_3) = M(\text{Al}(\text{OH})_3) : 3 = 78 : 3 = 26 \text{ г/моль};$$

в) солей –

$$M_{\text{екв}} (\text{солі}) = M_{\text{солі}}/z = M_{\text{солі}} : (n \cdot B),$$

де $M_{\text{солі}}$ – молярна маса солі, г/моль;

n – кількість атомів металу, який входить до складу солі,

V – валентність металу,
наприклад, алюмінію сульфат:

$$M_{\text{екв}} (\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) : (2 \cdot 3) = 342 : 6 = 57 \text{ г/моль.}$$

г) іонів:

$$M_{\text{екв}} (\text{іону}) = M_{\text{іону}}/z = M_{\text{іону}} : q,$$

де $M_{\text{іону}}$ – молярна маса іона, г/моль;

q – заряд іону (тобто $z = q$, який беруть за модулем),
наприклад, сульфат-іон:

$$M_{\text{екв}} (\text{SO}_4^{2-}) = M(\text{SO}_4^{2-}) : 2 = 96 : 2 = 48 \text{ г/моль.}$$

Еквівалентну масу складної речовини можна також розрахувати, як суму еквівалентних мас іонів, наприклад:

$$M_{\text{екв}} (\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = M_{\text{екв}} (\text{Al}^{3+}) + M_{\text{екв}} (\text{SO}_4^{2-}) = 27 : 3 + 96 : 2 = 57 \text{ г/моль.}$$

З викладеного видно, що при необхідності число еквівалентності речовини можна розрахувати за рівнянням:

$$z = M(\text{Ф.о.})/M_{\text{екв.}}$$

Наприклад, число еквівалентності сульфату алюмінію $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$:

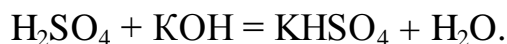
$$z(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) : m_e(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 342 : 57 = 6,$$

а обернена величина числа еквівалентності є еквівалентом $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$,

$$E(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 1/6 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3,$$

тобто умовною часткою сульфату алюмінію, яка становить 1/6 від його молекули.

Еквівалентна маса, число еквівалентності (фактор еквівалента) та еквівалент – величини змінні, вони залежать від особливостей перебігу реакції. Наприклад, в реакції



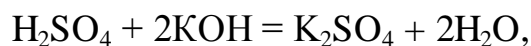
Тут в H_2SO_4 заміщується лише один атом водню, тому

$$M_{\text{екв}} (\text{H}_2\text{SO}_4) = M(\text{H}_2\text{SO}_4) : 1 = 98 \text{ г/моль,}$$

$$z(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,$$

$$E(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/1(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{H}_2\text{SO}_4.$$

Якщо ж реакція перебігає за схемою:



то в цій реакції атоми калію заміщують два атоми водню в сульфатній кислоті H_2SO_4 , тому:

$$\begin{aligned}M_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) &= M(\text{H}_2\text{SO}_4) : 2 = 49 \text{ г/моль}, \\z(\text{H}_2\text{SO}_4) &= M(\text{H}_2\text{SO}_4) : M_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2, \\E(\text{H}_2\text{SO}_4) &= \frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4.\end{aligned}$$

Зверніть увагу – у першій реакції еквівалентом сульфатної кислоти є її *реальна частинка* (ціла молекула), а у другій – рівна $\frac{1}{2}$ (половині) від її молекули, звідси це *умовна частинка*.

Еквівалентним об'ємом називається об'єм, який займає за даних умов один еквівалент газоподібної речовини. Обчислити еквівалентний об'єм газоподібної речовини можна за формулою:

$$V_{\text{екв}} = V_{\text{М}}/z = V_{\text{М}} : (n \cdot B),$$

де $V_{\text{М}}$ – молярний об'єм газу, $\text{дм}^3/\text{моль}$;

n – число елементів, які складають газоподібну просту речовину, або неметалу, в складі газоподібного оксиду;

B – валентність атомів неметалу.

Наприклад:

$$\begin{aligned}V_{\text{екв}}(\text{O}_2) &= 22,4 : (2 \cdot 2) = 5,6 \text{ дм}^3/\text{моль}; \\V_{\text{екв}}(\text{N}_2\text{O}) &= 22,4 : (2 \cdot 1) = 11,2 \text{ дм}^3/\text{моль}.\end{aligned}$$

Кількість еквівалентів речовини ($v_{\text{екв}}$). Відомо, що число формульних одиниць, яке містить 1 моль будь-якої речовини, називається числом Авогадро ($N_{\text{А}}$), яке дорівнює $6,02 \cdot 10^{23}$.

Оскільки (відповідно до визначення поняття «еквівалент хімічний») в одній формульній одиниці речовини може міститися z еквівалентів цієї речовини, то можна записати:

$$z \cdot N_{\text{ф.о.}} = N_{\text{екв}},$$

тут $N_{\text{ф.о.}}$ і $N_{\text{екв}}$ – число, відповідно формульних одиниць і еквівалентів речовини.

Відтак, кількість еквівалентів речовини можна розрахувати за формулою:

$$v_{\text{екв}} = N_{\text{екв}}/N_{\text{А}}, \text{ моль} \quad \text{або} \quad v_{\text{екв}} = z \cdot v, \text{ моль},$$

де v – кількість речовини, моль.

Кількість еквівалентів речовини ($v_{\text{екв}}$) також можна розрахувати за відношенням маси (об'єму) речовини до еквівалентної маси (еквівалентного об'єму) цієї речовини:

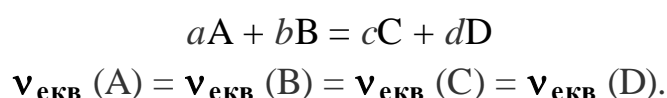
$$v_{\text{екв}} = m : m_{\text{екв}} = V : V_{\text{екв}},$$

Незважаючи на те, що (як вище зазначено) хімічний еквівалент речовини залежить не тільки від типу реакції, в якій вона бере участь, але навіть від характеру реакції, все ж таки використання цього поняття дозволяє систематизувати і спростити хімічні розрахунки.

Закон еквівалентів. У 1793 році в своїй роботі «Початок стехіометрії або спосіб вимірювання хімічних елементів» Єремія Ріхтер виклав результати досліджень, які свідчили про те, що в хімічних реакціях речовини вступають у взаємодію в чітко визначених пропорційних (в сучасній термінології – еквівалентних) кількостях. Пізніше (1808 р.) Дальтон, згідно з емпірично встановленою Ріхтером закономірністю, сформулював *закон еквівалентів*:

**кількості еквівалентів речовин,
які взаємодіють і утворюються, однакові.**

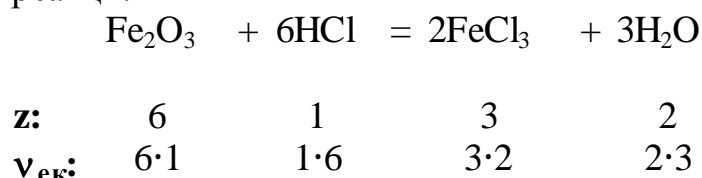
Тобто, для будь якої реакції



Числа моль еквівалентів неважко знайти, знаючи числа еквівалентності та стехіометричні коефіцієнти в рівнянні реакції:

$$\nu_{\text{екв}}(A) = z \cdot a; \quad \nu_{\text{екв}}(B) = z \cdot b; \quad \nu_{\text{екв}}(C) = z \cdot c; \quad \nu_{\text{екв}}(D) = z \cdot d.$$

Наприклад для реакції:



В практичних розрахунках зручніше користуватися таким формулюванням *закону еквівалентів*:

**маси речовин (об'єми газів), що взаємодіють між собою,
або утворюються у реакції,
пропорційні їх еквівалентним масам (об'ємам газів)**

З цього випливає, що для двох будь-яких речовин однієї хімічної реакції (вихідних реагентів або продуктів реакції) закон еквівалентів можна виразити відношеннями:

$$m_1/m_2 = M_{\text{екв1}}/M_{\text{екв2}},$$

або

$$V_1/V_2 = \nu_{\text{екв1}}/\nu_{\text{екв2}}.$$

ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТА

1. Чим пояснюється електронейтральність атома?
2. Що таке валентність і ступінь окислення елемента?
3. Як називаються маси молю простої і складної речовини?
4. Чим відрізняється проста речовина від складної?
5. Сформулюйте закони стехіометрії.
6. У чому відмінність дальтонідів від бертолідів?
7. На які найважливіші класи поділяють неорганічні сполуки?
8. Назвіть такі сполуки: K_2O_2 , NaH_2PO_4 , $BaSO_4$, $Al(OH)_2Cl$.
9. Визначте валентність і ступінь окиснення хлору в сполуках: Cl_2 , CCl_4 , $KClO$, $KClO_2$, $KClO_3$, $KClO_4$. Покажіть структурні формули цих речовин. Назвіть їх.
10. Визначте ступінь окиснення елементів у таких сполуках: K_2MnO_4 ; $Ba(ClO_3)_2$; F_2O ; $Ca(NO_2)_2$; H_2SiF_6 ; H_2O_2 ; $Cr_2(SO_4)_3$. Назвіть їх.
11. Визначте валентність елементів і нарисуйте графічні формули сполук: H_2SO_4 , H_2SO_3 , H_2S , SO_2 , SO_3 . Порівняйте валентність елементів у цих речовинах зі ступенем окиснення.
12. Визначте валентність елементів і нарисуйте графічні формули сполук: HNO_3 , HNO_2 , NH_4Cl , NH_3 , NO_2 , NO , N_2O . Порівняйте валентність елементів у цих речовинах зі ступенем окиснення.
13. Напишіть сполуку, де кисень виявляє незвичайний ступінь окиснення, який?
14. Опишіть всі можливі ступені окиснення бромю. Напишіть формули сполук.
15. Чому лужні метали, лужно-земельні метали, рідко-земельні метали виявляють у сполуках тільки один ступінь окиснення? Який?
16. Охарактеризуйте ступінь окиснення і валентність елементів VII-ї групи головної підгрупи Періодичної системи хімічних елементів Д.І. Менделєєва.
17. Охарактеризуйте ступінь окиснення і валентність елементів VI-ї групи головної підгрупи Періодичної системи хімічних елементів Д.І. Менделєєва.
18. Охарактеризуйте ступінь окиснення і валентність елементів V-ї групи головної підгрупи Періодичної системи хімічних елементів Д.І. Менделєєва.
19. Охарактеризуйте ступінь окиснення і валентність елементів IV-ї групи головної підгрупи Періодичної системи хімічних елементів Д.І. Менделєєва.

II ХІМІЧНА БУДОВА НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

2.1 ЕЛЕКТРОННА БУДОВА АТОМА

Сучасні уявлення про будову атома склалися на рубежі ХІХ – ХХ ст. Усі атоми хімічних елементів мають однакову структуру:

- в центрі атома знаходиться позитивно заряджене *ядро*;
- весь позитивний заряд і майже вся маса атома зосереджені в його ядрі;
- ядра атомів складаються з позитивно заряджених *протонів* і електронейтральних *нейтронів* (*нуклонів*);

Число протонів в ядрі дорівнює порядковому номеру елемента, а сума протонів і нейтронів відповідає його *масовому числу*. За відомих умов нейтрон може перетворюватись на протон і навпаки.

- навколо ядра по замкнених *орбіталях* обертаються негативно заряджені *електрони*.

Існує певний набір орбіталей, які утворюють «електронну хмару» атома з певною електронною конфігурацією. Орбіталі групуються в оболонки, що поділяються на внутрішні та зовнішні. В основному стані атома внутрішні оболонки повністю заповнені електронами.

При нормальному стані атома кількість його електронів, які рухаються навколо ядра, відповідає кількості протонів в ядрі, що приводить до нейтралізації сумарних негативних зарядів електронів і позитивного заряду ядра. Тобто, в основному стані атом є електрично нейтральною системою.

2.1.1 ІЗОТОПИ, ІЗОБАРИ, ІЗОТОНИ

Відкрите Беккерелем явище радіоактивності було першим прикладом *ядерних реакцій* – перетворень ядер одного елемента на ядра іншого. Зараз відомо дуже багато ядерних реакцій; всі вони відносяться до фізичних явищ і тому в звичайному курсі хімії не розглядаються.

У 1910 р. англійський вчений *Soddi* встановив існування атомів одного й того ж елемента з різними масами та радіоактивними властивостями. Такі атоми одержали назву – *ізотопи*. Тобто, ізотопи – це сукупність атомів з однаковою кількістю протонів у ядрі (однаковим зарядом ядра) і різною кількістю нейтронів (різним масовим числом).

В наш час відомі ізотопи майже всіх елементів. Наприклад, *водень* має три ізотопи:



Дейтерій від протію відрізняється тим, що в ядрі його атома, окрім протона перебуває ще і нейтрон. В ядрі атома тритію один протон і два нейтрони.

Маси атомів елементів в таблиці Менделєєва – це середні значення мас атомів ізотопів, тому вони не є цілими числами.

Взагалі, термін «ізон» слід використовувати тільки для позначення різновидів одного елемента. Для позначення ядер атомів з фіксованим масовим числом слід використовувати термін «*нуклід*». Так, позначення ${}_{19}^{40}\text{K}$ і ${}_{20}^{40}\text{Ca}$ треба читати: нукліди калію-40 і кальцію-40.

Атоми різних елементів з однаковими масами називаються *ізобарами*. Тобто, ізобари – це сукупність атомів з однаковою кількістю нейтронів у ядрі (однаковим масовим числом) і різною кількістю протонів (різним зарядом ядра).

Існують нукліди з однаковим числом нейтронів, але різним масовим числом. Вони отримали назву *ізотони* – ${}_{6}^{14}\text{C}$, ${}_{7}^{15}\text{N}$.

Таким чином, нукліди – це загальне поняття, яке охоплює ізотопи, ізобари та ізотони.

2.1.2 ПОДВІЙНА ПРИРОДА ЕЛЕКТРОНА

Періодичність зміни властивостей елементів, розташованих в порядку зростання заряду ядра (атомного номера елемента), зумовлена періодичністю зміни в будові електронної оболонки атомів. Тому вивчення структури цих оболонок – найважливіше завдання хімії.

Рух *електронів* навколо ядра атома не можна пояснити законами класичної механіки.

У 20-х роках ХХ сторіччя було встановлено, що електрон має корпускулярно-хвильову природу. Згідно з теорією *Л. де Бройля* (1924 г.), електрону з імпульсом

$$p = \frac{m \cdot v}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$$

відповідає хвильовий процес з довжиною хвилі λ , тобто

$$\lambda = \frac{h}{p},$$

де ν – частота, Гц;

m – маса частинки, г;

c – швидкість світла, м/с;

h – стала Планка, $h = 6,626176 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

У загальному випадку:

**чим менша маса частинки,
тим більша довжина хвилі.**

Найхарактернішою особливістю *електронів* є подвійність їх поведінки, що полягає в здатності проявляти одночасно як властивості частинок, так і властивості хвиль. Подібно до частинки, електрони мають масу і заряд. У той же час потік електронів проявляє хвильові властивості, які виявляються в здатності до дифракції.

Для електрона не можна одночасно визначити його координати в атомі та швидкість. Електрон може знаходитися в будь-якій частині простору навколо ядра, проте, вірогідність його знаходження в різних частинах цього простору різна. Простір навколо ядра атома, в якому ймовірність знаходження електрона достатньо велика, називається *орбіталлю*.

2.1.3 ПОНЯТТЯ ПРО ХВИЛЬОВУ ФУНКЦІЮ

Для елементарних частинок В. Гейзенберг сформулював принцип *невизначеності*, згідно з яким:

неможливо одночасно визначити положення частинки в просторі та її імпульс.

Отже не можна розрахувати траєкторію руху електрона в полі ядра, можна лише оцінити ймовірність його знаходження в атомі за допомогою *хвильової функції* ψ , яка замінює класичне поняття траєкторії.

Хвильова функція ψ характеризує амплітуду хвилі залежно від координат електрона, а її квадрат (ψ^2) визначає просторовий розподіл електрона в атомі. У найпростішому варіанті хвильова функція залежить від трьох просторових координат (x, y, z) і дає можливість визначити ймовірність знаходження електрона в атомному просторі або його *орбіталь*.

Таким чином, *атомна орбіталь* (АО) –

область атомного простору, в якому ймовірність знаходження електрона найбільша.

Рівняння хвильової функції виводять при розв'язанні основоположного співвідношення хвильової механіки – *рівняння Шредінгера*. (Точне розв'язання цього рівняння можна провести для атома водню або *гідрогеноподібних іонів*; для багатоелектронних систем використовуються різні наближення).

Поверхню, що обмежує 90-95 % ймовірності знаходження електрона або електронної густини, називають *граничною*. Атомна орбіталь і густина електронної хмари мають однакову граничну поверхню (*форму*) та однакову просторову орієнтацію.

2.1.4 КВАНТОВІ ЧИСЛА

Атомні орбіталі електрона, їх енергія та напрям в просторі залежать від чотирьох параметрів – *квантових чисел*.

Головне квантове число (n) – воно визначає *енергію електрона* в атомі водню та одноелектронних системах (He^+ , Li^+ і т. п.).

В цьому випадку енергія електрона

$$E_e = -\frac{2\pi^2 \cdot m \cdot e^4}{n^2 \cdot h^2} \quad \text{або} \quad E_e = -13,6 \cdot \frac{1}{n^2} \text{ (eV)}$$

n набуває значення від 1 до ∞ .

Чим менше n , тим більша енергія взаємодії електрона з ядром. При $n = 1$ атом водню знаходиться в основному стані, при $n > 1$ – в збудженому.

У багатоелектронних атомах електрони з однаковими значеннями n утворюють шар або рівень, який позначається літерами

K, L, M, N, O, P та Q.

Літера K відповідає першому рівню, L – другому й т.д.

Орбітальне квантове число (l) характеризує *форму орбіталей* і набуває значення від 0 до $(n - 1)$. Окрім числових l має літерні позначення.

Числове позначення l	0	1	2	3	4	...
Літерне позначення l	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	...

Електрони з однаковим значенням l утворюють підрівень.

Атомну орбіталь позначають як квадрат: \square . У такому вигляді вона іменується квантовою коміркою.

Квантове число l визначає квантування орбітального моменту кількості руху електрона

$$\mu_l = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

у сферично симетричному кулонівському полі ядра.

Магнітне квантове число (m_l) – визначає *просторове розташування атомної орбіталі* та набуває цілих значень від $-l$ до $+l$ через нуль, тобто має $2l + 1$ значень.

Розташування орбіталі характеризується значенням проекції вектора орбітального моменту кількості руху M_z на яку-небудь вісь координат (звичайно вісь z):

$$M_z = m_l \frac{h}{2\pi} = \hbar \cdot m_l$$

Орбіталі одного підрівня ($l = \text{const}$) мають однакову енергію. Такий стан називають *виродженням* по енергії. Так *p-орбіталь* – триразово, *d* – п'ятикратно, а *f* – семикратно вироджені.

У таблиці позначені відповідність орбітального та магнітного квантових чисел:

l	l -літерне позначення	$m_l = -l \dots 0 \dots +l$ магнітне квантове число	Кількість орієнтувань $m_l = 2 \cdot l + 1$
0	s	0	1
1	p	-1, 0, +1	3
2	d	-2, -1, 0, +1, +2	5
3	f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7

Квантові числа n , l і m_l не повністю характеризують стан електрона в атомі. Експериментально встановлено, що електрон має ще одну властивість – *спін*. Спрощено спін можна представити як обертання електрона навколо власної осі.

Спінове квантове число (m_s) має тільки два значення $+1/2$, і $-1/2$, які є двома проекціями кутового моменту електрона на виділену вісь.

Електрони з різними m_s позначаються стрілками, напрямленими вгору \uparrow і вниз \downarrow .

2.1.5 ЕЛЕКТРОННІ РІВНІ І ОРБІТАЛІ

У багатоелектронних атомах, як і в атомі гідрогену, стан електрона визначається значеннями тих же чотирьох квантових чисел, проте, електрон в цьому випадку знаходиться не тільки в полі ядра, але й в полі інших електронів. Тому енергія в багатоелектронних атомах визначається не тільки головним, але й орбітальним квантовим числом, а точніше їх сумою:

- енергія атомних орбіталей зростає у міру збільшення суми ($n + l$);
- при однаковій сумі спочатку заповнюється рівень з меншим n і більшим l .

Енергія атомних орбіталей зростає відповідно до ряду

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx \\ \approx 4d < 5p < 6s \approx 4f \approx 5d < 6p < 7s \approx 5f \approx 6d < 7p$$

Отже, чотири квантові числа описують стан електрона в атомі та характеризують енергію електрона, його спін, форму електронної хмари і його орієнтацію в просторі.

Під час переходу атома з одного стану в інший відбувається перебудова електронної хмари, тобто змінюються значення квантових чисел, що супроводжується поглинанням або випромінюванням атомом квантів енергії.

2.2 ЗАПОВНЕННЯ АТОМНИХ ОРБІТАЛЕЙ ЕЛЕКТРОНАМИ

Заповнення електронами атомних орбіталей (АО) здійснюється згідно з принципом *найменшої енергії* – принципом *Паулі* та правилом *Гунда*.

Подібно до будь-якої системи, атоми прагнуть до мінімуму енергії. Це досягається при певному розподілі електронів по орбіталях, яке можна оцінити на основі таких закономірностей:

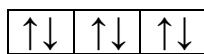
1) **Принцип Паулі:** *в атомі не може бути двох електронів з однаковим значенням всіх чотирьох квантових чисел.*

Тобто цей принцип *забороняє* в багатоелектронному атомі знаходитися електронам з однаковим набором квантових чисел. Це означає, що два будь-які електрона в атомі (молекулі або іоні) повинні відрізнятися один від одного значенням хоча б одного квантового числа, тобто на одній орбіталі може бути не більше двох електронів з різними спінами (*спарених електронів*). Кожен підрівень містить $(2l + 1)$ орбіталі, на яких розміщуються не більше $2(2l + 1)$ електронів.

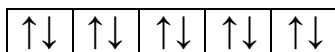
Звідси випливає, що місткість s -орбіталей – 2



p -орбіталей – 6



d -орбіталей – 10



f -орбіталей – 14 електронів



і т.д.

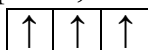
Якщо число електронів при заданому l підсумувати від 0 до $(n - 1)$, то одержимо формулу *Бора–Бьорі*, за допомогою якої визначають загальне число електронів на рівні із заданим n :

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l + 1) = 2n^2$$

Ця формула не враховує міжелектронну взаємодію і перестає виконуватись при $n \geq 3$.

2) **Правило Гунда:** *електрони розташовуються на однакових орбіталях так, щоб сумарний спін був максимальний.*

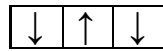
Тобто для орбіталей з однаковими енергіями (*вироджені*) найменшу енергію має електронна конфігурація з максимальним спіном. Це означає, що якщо на p -орбіталі три електрони, то вони розташовуються так:



В цьому разі їх сумарний спін дорівнює:

$$\sum m_s = \left| -\frac{1}{2} \right| + \left| -\frac{1}{2} \right| + \left| -\frac{1}{2} \right| = \frac{3}{2}$$

а не так:



тому що в цьому разі:

$$\sum m_s = \left| -\frac{1}{2} \right| + \left| +\frac{1}{2} \right| + \left| -\frac{1}{2} \right| = \frac{1}{2}$$

- 3) **Правило Клечковського:** порядок заповнення енергетичних станів визначається прагненням атома до мінімального значення суми головного та побічного квантових чисел, причому в межах фіксованого значення ($n + l$) насамперед заповнюються стани, що відповідають мінімальним значенням n .

Розглянемо приклади, які пояснюють наведені закономірності. Вживання правила Клечковського для калію ($Z = 19$) і скандію ($Z = 21$).

Попередній калію елемент аргон ($Z = 18$) має такий розподіл електронів по орбіталях: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

При розподілі електронів по орбіталях атома **K** у відповідності з правилом Клечковського перевага віддається орбіталі $4s$ (сума квантових чисел ($n + l$) дорівнює $4 + 0 = 4$), не $3d$ (сума квантових чисел ($n + l$) дорівнює $3 + 2 = 5$), як орбіталі, що має мінімальне значення ($n + l$).

Отже, для атома калію **K**, маємо: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$.

Попередній скандію елемент кальцій ($Z = 20$) має такий розподіл електронів по орбіталях: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$.

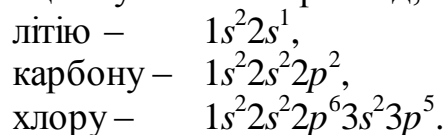
З орбіталей $3d$ ($n + l$, яких дорівнює $3 + 2 = 5$) і $4p$ ($4 + 1 = 5$) при розподілі електронів атома **Sc** по орбіталях перевагу слід віддати орбіталі $3d$, як орбіталі, що має мінімальне значення $n = 3$ при однакових сумах квантових чисел $n + l$, рівних 5.

Тому скандій характеризується таким розподілом електронів по орбіталях: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$

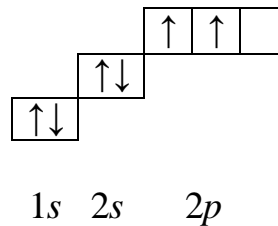
2.3 НОРМАЛЬНИЙ І ЗБУДЖЕНИЙ СТАН АТОМА

Розглянемо послідовне заповнення електронних оболонок атомів відповідно до наведених правил.

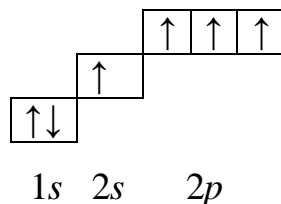
У записі електронних формул (або конфігурацій), що відображають цю послідовність, перша цифра відповідає головному квантовому числу n , літера після неї відповідає l , а правий верхній індекс дорівнює числу електронів в цьому стані. Наприклад, електронна формула:



Заповнення електронних оболонок може представлятись у вигляді квантових комірок, як це зроблено, наприклад, для електронної будови атома карбону С у нормальному стані:



На відміну від електронних формул, тут використовуються не два, а всі чотири квантові числа. Видно, що енергія електронів в багатоелектронних атомах визначається як квантовим числом n , так і l ; електрони відрізняються значеннями m_l , а у спарених електронів різні тільки спіни. Вільна комірка в нашому прикладі означає вільну p -орбіталь, на яку може перескочити електрон з орбіталі $2s$ при збудженні атома С* (зірочкою позначають збуджений стан атома карбону).



Видно, що у збудженому стані атом карбону С* має 4 неспарених (валентних) електрона.

ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТА

- 1) Складіть електронну конфігурацію атома а) калію; б) мангану; в) броду. Опишіть їх положення в періодичній системі.
- 2) До якої родини елементів (s-, p-, d- або f-) відноситься елемент, що має в періодичній системі порядковий номер 29? Чому?
- 3) Який інертний газ має однакову електронну конфігурацію із частинкою, що виникає в результаті видалення з атома кальцію всіх валентних електронів? Відповідь підтвердити електронними графічними формулами.
- 4) Який елемент є більш активним металом: Na, K або Ca? Дайте обґрунтовану відповідь.
- 5) Атом елемента має електронну конфігурацію: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$. Визначте цей елемент, укажіть всі ступені окиснення, напишіть електронні графічні формули іонів.
- 6) Скільки неспарених електронів містять незбуджені атоми В, S, As, Cr? Відповідь підтвердити електронними графічними формулами.

- 7) Напишіть електронну конфігурацію атомів флуору та магнію в їхньому першому збудженому стані. Відповідь підтвердити електронними графічними формулами.
- 8) Назвіть два елементи, в атомах яких кількість пар спарених електронів дорівнює кількості неспарених електронів. Відповідь підтвердити електронними графічними формулами.
- 9) Електронна конфігурація атома неону збігається з електронними конфігураціями іонів декількох елементів. Наведіть приклади 4 таких іонів. Відповідь підтвердити електронними графічними формулами.
- 10) Який елемент має найбільш активні неметалічні властивості: С, Р або N? Дайте обґрунтовану відповідь.
- 11) Визначте порядковий номер елемента з електронною конфігурацією атома $4s^2 4p^2$. Опишіть його за положенням в періодичній системі, напишіть електронну графічну формулу збудженого стану.
- 12) Атомам яких елементів відповідають такі електронні формули:
 $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ та $3s^2 3p^6 3d^0 4s^2$?
- Визначте загальні властивості елементів.
- 13) Виберіть правильну відповідь: чим зумовлена періодична повторюваність властивостей елементів (та їх сполук)?
- електронною конфігурацією зовнішнього квантового шару атомів елементів;
 - кількістю квантових шарів атомів елементів;
 - електронною конфігурацією всіх квантових шарів атомів елементів.
- 14) Виберіть правильну відповідь: елементи одного періоду мають однакову кількість....
- енергетичних рівнів;
 - електронів;
 - протонів
- 15) Виберіть правильну відповідь: зовнішні електронні оболонки подібні в атомів елементів....
- Li, Na, F;
 - Be, Mg, Ca, Sr;
 - He, Ne, Cl, Br.
- 16) Виберіть правильну відповідь: з перерахованих елементів назвіть р-елементи....
- Na, Mg;
 - Co, Ni;
 - B, C.
- 17) Виберіть правильну відповідь: перші два елементи кожного періоду є...
- s-елементами;
 - p-елементами;
 - d-елементами.
- 18) Виберіть правильну відповідь: у атомів d-елементів заповнюється....
- зовнішній шар;
 - третій ззовнішній шар;
 - передзовнішній шар.
- 19) Виберіть правильну відповідь: головні підгрупи періодичної системи утворені....
- s- або p-елементами;
 - d-елементами;
 - f-елементами.

III ОСНОВНІ ТИПИ ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ

За допомогою електронної теорії будови атомів було знайдено пояснення, яким чином атоми з'єднуються в молекули, тобто встановлена природа та механізм утворення *хімічного зв'язку*.

Хімічний зв'язок – *це взаємодія двох або кількох атомів, в результаті якої утворюється хімічно стійка дво- або багатоатомна система* (наприклад, молекула чи кристал).

Отже під час формування кристалів або молекул утворюються хімічні зв'язки, а в процесі розпаду кристалів або молекул вони руйнуються. Утворення хімічного зв'язку супроводжується зменшенням *повної енергії системи*.

В основі теорії хімічного зв'язку лежать уявлення про електронну взаємодію. Найбільш стійкими угрупованнями електронів є завершені зовнішні електронні шари атомів інертних елементів. Незавершені зовнішні електронні шари всіх інших елементів є нестійкими угрупованнями електронів. Під час з'єднання атомів з незавершеними зовнішніми електронним шаром перебудовуються їх електронні оболонки – неспарені електрони різних атомів утворюють електронні пари, які є спільними для двох чи більше атомів або зміщуються до одного з них.

3.1 МЕТОД ВАЛЕНТНИХ ЗВ'ЯЗКІВ

Метод валентних зв'язків (МВЗ) інакше називають теорією *локалізованих електронних пар*, оскільки в основі методу лежить припущення, що хімічний зв'язок між двома атомами здійснюється за допомогою однієї або декількох електронних пар, локалізованих між взаємодіючими атомами.

Зв'язок в МВЗ завжди двоелектронний та обов'язково двоцентровий. Число елементарних хімічних зв'язків, які здатні утворювати атом або іон, дорівнює його валентності, тобто, в утворенні хімічного зв'язку беруть участь валентні електрони. Хвильова функція, що описує стан електронів, утворюючих зв'язок, називається *локалізованою орбіталлю* (ЛО).

Відзначимо, що електрони, які описуються ЛО, відповідно до *принципу Паулі* повинні мати протилежно напрямлені спіни, тобто в МВЗ всі спіни спарені, і всі молекули мають бути діаманітні. Отже МВЗ принципово не може пояснити магнітні властивості молекул.

Проте принцип локалізованих зв'язків має ряд важливих переваг, одна з яких – його надзвичайна наочність. МВЗ досить добре, наприклад, передбачає валентні можливості атомів і геометрію молекули, що утворюється.

Остання обставина пов'язана з так званою *гібридизацією орбіталей* (ГО), яка була введена для пояснення того факту, що двоелектронні двоцентрові хімічні зв'язки, утворені за рахунок ГО в різних енергетичних станах, мають однакову енергію. Так, $\text{Be}(2s^1 1p^1)$, $\text{B}(2s^1 2p^2)$, $\text{C}(2s^1 2p^3)$ утворюють за рахунок s - і p -орбіталей відповідно дві, три і чотири зв'язки, а тому одна з них має бути міцніша за інші.

Проте досвід показує, що в BeH_2 , BCl_3 , CH_4 всі зв'язки рівноцінні. У BeH_2 кут зв'язку рівний 180° , у BCl_3 – 120° , а у CH_4 – $109^\circ 28'$.

3.2 ГІБРИДИЗАЦІЯ ОРБІТАЛЕЙ

Згідно з уявленням про гібридизацію, хімічні зв'язки утворюються змішаними – гібридними орбіталями (ГО), які є лінійною комбінацією АО даного атома (s - і p -АО Be, B, C), мають однакову енергію і форму, певну орієнтацію у просторі (*симетрію*). Так s - і p -орбіталі дають дві sp -ГО, розташовані під кутом 180° одна до одної (рис. 3.1).

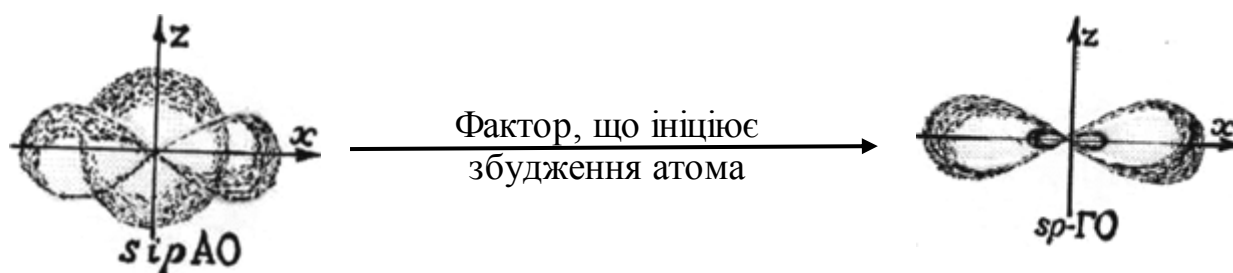


Рис. 3.1 – Утворення двох sp -ГО з s - і p - орбіталей

У молекулі CH_4 гібридні орбіталі з чотирьох АО карбона (одна s і три p орбіталі), називаються sp^3 -орбіталями, вони повністю еквівалентні енергетично та просторово напрямлені до вершин тетраедра.




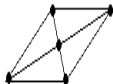
Таким чином, коли один атом утворює декілька зв'язків, а його валентні електрони належать різним орбіталям (s і p ; s , p і d), для пояснення геометрії молекул в МВЗ необхідно залучати теорію гібридизації атомних орбіталей. Основні положення теорії такі:

- Введення гібридних орбіталей служить для опису напрямлених локалізованих зв'язків.
- Гібридні орбіталі забезпечують максимальне перекривання АО у напрямі локалізованих σ -зв'язків.
- Число гібридних орбіталей дорівнює числу АО, які беруть участь в гібридизації.
- Гібридизують близькі за енергією валентні АО незалежно від того, заповнені вони в атомі повністю, наполовину або порожні.
- У гібридизації беруть участь АО, що мають спільні ознаки симетрії.

Згідно з даними, наведеними у табл. 3.1, молекули, утворені атомами з гібридними орбіталями, мають вигляд правильних геометричних фігур з

певними кутами: 180° , 120° , $109^\circ 28'$, 90° . Такі молекули утворюються, коли всі периферичні атоми в багатоелектронній молекулі (або іоні) однакові та їх число збігається з числом гібридних орбіталей. Проте, якщо число гібридних орбіталей більше від числа зв'язаних атомів, то частка гібридних орбіталей заселена електронними парами, які не беруть участі в утворенні зв'язку, – незв'язуючими або неподіленими електронними парами.

Таблиця 3.1 – ГІБРИДНІ ОРБІТАЛІ І ГЕОМЕТРІЯ МОЛЕКУЛ

Тип гібридизації	Геометрії молекул, кут зв'язку	Приклади
sp	180° , лінійна 	H–Be–H HC≡CH
sp^2	120° , плоска тригональна 	H ₂ C=CH ₂ C ₆ H ₆ BCl ₃
sp^3	$109^\circ 28'$, тетраедр 	[NH ₄] ⁺ CH ₄ CCl ₄ H ₃ C–CH ₃
sp^2d	90° , квадратна 	[Ni(CN) ₄] ²⁻ [PtCl ₄] ²⁻

Як приклад, розглянемо молекули NH₃ і H₂O. Атоми нітрогену і кисню схильні до sp^3 -гібридизації.



У нітрогені на sp^3 -ГО, окрім трьох зв'язуючих пар електронів, які утворюють зв'язок з трьома атомами гідрогену, залишається одна незв'язуюча пара. Саме вона, займаючи одну sp^3 -ГО, утворює кут φ зв'язку H–N–H, який дорівнює $107,3^\circ$. У молекулі H₂O таких незв'язуючих пар дві,

кут φ між Н–О–Н дорівнює $104,5^\circ$. Електрони зв'язуючих і незв'язуючих пар по-різному взаємодіють між собою.

***Чим сильніше міжелектронне відштовхування,
тим більша умовна поверхня на сфері,
займана електронною парою.***

3.3 ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНІСТЬ ЕЛЕМЕНТІВ

Здатність атома хімічного елемента притягувати до себе спільні електронні пари називається *електронегативністю*. Електронегативність елемента (EN) визначається сумою його енергій іонізації та спорідненості до електрона.

ВІДНОСНА ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНІСТЬ ЕЛЕМЕНТІВ

Період	Група						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
1	H 2,1	-	-	-	-	-	-
2	Li 0,98	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,07	O 3,50	F 4,0
3	Na 0,93	Mg 1,2	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,0
4	K 0,91	Ca 1,04	Ga 1,8	Ge 2,0	As 2,1	Se 2,5	Br 2,8

***Чим більша електронегативність атома,
тим сильніше він притягує спільну електронну пару.***

Під час утворення ковалентного зв'язку спільні електронні пари зміщуються в бік більш електронегативного атома – хлору в молекулі HCl, кисню в молекулі H₂O, нітрогену в молекулі NH₃ тощо. Внаслідок цього зв'язки поляризуються: на атомі з вищою електронегативністю (Cl, O, N) виникає від'ємний заряд ($-q$), а на атомі з нижчою (H) – позитивний ($+q$). Такі заряди атомів у молекулі називаються *ефективними*. Експериментально встановлено, що в молекулі HCl

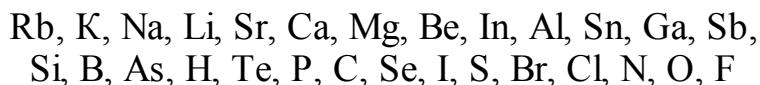
$$q_{(Cl)} = - 0,18; \quad q_{(H)} = + 0,18.$$

У періодах електронегативність елементів зростає із збільшенням порядкового номера елемента, тобто зліва направо. На початку періоду містяться елементи, електронегативність яких низька (*метали*), а в кінці – найбільш електронегативні (*неметали*).

В групах електронегативність елементів зменшується із зростанням порядкового номера, тобто згори донизу. Найбільш електронегативним у періодичній системі елементів є *флуор*.

Інертні елементи електронегативності не мають.

За зростанням електронегативності хімічні елементи можна розташувати в такій послідовності:



Електронегативність застосовують як якісну характеристику для визначення напрямку зміщення спільних електронних пар під час утворення молекул, тобто для оцінки *полярності хімічного зв'язку* в різних сполуках і пояснення їх хімічної поведінки.

Чим більшою є різниця електронегативностей з'єднаних атомів, тим більш полярний зв'язок між ними.

3.4 ПОЛЯРНІСТЬ ТА ДИПОЛЬНИЙ МОМЕНТ ЗВ'ЯЗКУ

Полярність молекули визначається різницею електронегативностей атомів, які утворюють двоцентровий зв'язок, геометрією молекули, а також наявністю неподілених електронних пар, оскільки частка електронної густини в молекулі може бути локалізована не в напрямку зв'язків.

Полярність зв'язку може виражатись через її дипольний момент μ , рівний добутку елементарного заряду електрона (q_e) на довжину диполя (l):

$$\mu = q_e \times l,$$

Диполь – це система з двох рівних, але протилежних за знаком зарядів, які знаходяться на одиничній відстані один від одного.

Таким чином, полярність зв'язку виражається через її іонну складову, тобто через зсув електронної пари до більш електронегативного атома.

Дипольний момент вимірюється в *кулон-метрах* (Кл·м) або в *дебаях* (D):

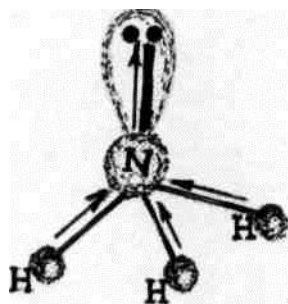
$$1\text{D} = 0,333 \cdot 10^{-29} \text{ Кл}\cdot\text{м}.$$

Полярність молекули виражається через її дипольний момент, який дорівнює векторній сумі всіх дипольних моментів зв'язків молекули. Наприклад, для лінійної молекули CO_2 $\mu = 0$, але для SO_2 $\mu = 1,79 \text{ D}$ внаслідок її кутової будови.

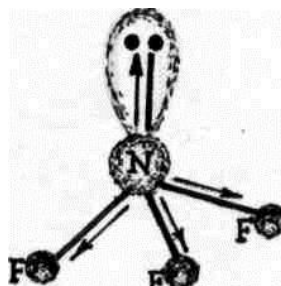
Дипольні моменти NF_3 і NH_3 при однаковій гібридизації атома нітрогену (sp^3), приблизно однаковій полярності зв'язків N–F і N–H, що впливає з різниці між *відносними електронегативностями (БЕН)* елементів –

$$\text{БЕН}_\text{N} = 3; \quad \text{БЕН}_\text{F} = 4; \quad \text{БЕН}_\text{H} = 2,1,$$

і схожій геометрії молекул істотно розрізняються, оскільки дипольний момент неподіленої пари електронів нітрогену при векторному складанні



в разі NH_3 $\mu = 1,46 \text{ D}$,

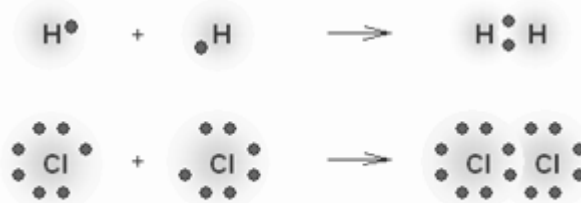


а в разі NF_3 $\mu = 2 \text{ D}$.

3.5 КОВАЛЕНТНИЙ ЗВ'ЯЗОК

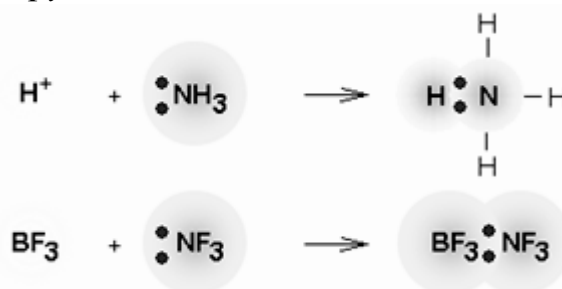
Ковалентний зв'язок – найбільш загальний вигляд хімічного зв'язку, який виникає за рахунок усупільнення електронної пари за допомогою:

- 1) обмінного механізму, коли кожен із взаємодіючих атомів постачає по одному електрону



або

- 2) за донорно-акцепторним механізмом, якщо електронна пара передається в спільне користування одним атомом (*донором*) іншому атому (*акцептору*)



3.6 ПОЛЯРИЗАЦІЯ КОВАЛЕНТНОГО ЗВ'ЯЗКУ

Класичний приклад *неполярного ковалентного зв'язку* (різниця електронегативностей дорівнює нулю) спостерігається у гомоядерних молекул: H-H , F-F .

Енергія двоелектронного двоцентрового зв'язку лежить в межах $200 - 2000 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

При утворенні гетероатомного ковалентного зв'язку електронна пара зміщена до більш електронегативного атома, що робить такий зв'язок

полярним (HCl, H₂O). Іонність полярного зв'язку у відсотках обчислюється за емпіричним співвідношенням:

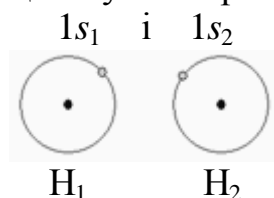
$$16(\chi_A - \chi_B) + 3,5(\chi_A - \chi_B)^2,$$

де χ_A і χ_B – електронегативності атомів А і В молекули АВ.

Окрім *поляризованості* ковалентний зв'язок має таку властивість як *насиченість* – здатність атома утворювати стільки ковалентних зв'язків, скільки у нього є енергетично доступних атомних орбіталей.

3.7 МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНИХ ОРБІТАЛЕЙ

Метод *молекулярних орбіталей* (МО) виходить з того, що кожен молекулярну орбіталь представляють у вигляді алгебраїчної суми (лінійної комбінації) атомних орбіталей. Наприклад, в молекулі *гідрогену* при утворенні МО можуть брати участь тільки 1s атомні орбіталі двох атомів *гідрогену*, які дають дві МО, що є сумою і різницею атомних орбіталей



Оскільки ядра у взаємодіючих атомах гідрогену однакові, то й внесок атомних орбіталей буде однаковим, що забезпечується рівністю коефіцієнтів, з якими s-орбіталі беруть участь в лінійній комбінації ($C_1 = C_2 = C$). Оскільки повинна виконуватись вимога, що сума квадратів коефіцієнтів при АО дорівнює 1, то маємо $2C^2 = 1$, звідки:

$$C = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Опускаючи цей множник нормування, запишемо дві молекулярні орбіталі як суму і різницю АО атомів гідрогену:

$$MO_+ = 1s_1 + 1s_2$$

$$MO_- = 1s_1 - 1s_2$$

Електронна густина цих двох станів пропорційна $|MO_{\pm}|^2$. Оскільки в молекулі гідрогену взаємодія можлива тільки по осі молекули, то кожна з MO_{\pm} може бути переозначена як

$$\sigma^{3B} = 1s_1 + 1s_2$$

і

$$\sigma^* = 1s_1 - 1s_2,$$

та названа відповідно *зв'язуючою* (σ^{3B}) і *розпушуючою* (σ^*) молекулярними орбіталями.

Електронна густина посередині між ядрами для σ^{3B} значна, а для σ^* дорівнює нулю. Негативно заряджена електронна хмара, сконцентрована в між'ядерному просторі, притягує позитивно заряджені ядра та відповідає

зв'язуючій молекулярній орбіталі σ^{3B} . А МО з нульовою густиною в між'ядерному просторі відповідає розпушуючій орбіталі σ^* .

Стани σ^{3B} і σ^* відповідають різним рівням енергії, причому молекулярна орбіталь σ^{3B} має нижчу енергію в порівнянні з початковими АО двох невзаємодіючих атомів гідродену $1s_1$ і $1s_2$ (рис. 3.2).



Рис. 3.2 – Енергетична діаграма атомних і молекулярних рівнів гідродену

Перехід двох електронів на МО σ^{3B} сприяє пониженню енергії системи; цей енергетичний вигравш дорівнює енергії зв'язку між атомами в молекулі гідродену Н–Н. Навіть видалення одного електрона з МО $(\sigma^{3B})^2$ утвореним $(\sigma^{3B})^1$ в молекулярному іоні H_2^+ залишає цю систему стійкішою, ніж окремо існуючі атом Н та іон H^+ .

Рис. 3.3 ілюструє зміну енергії МО σ^{3B} і σ^* залежно від між'ядерної відстані r_{12} . При великій відстані r_{12} їх енергія буде мало відрізнятися від енергій АО $1s_1$ і $1s_2$.

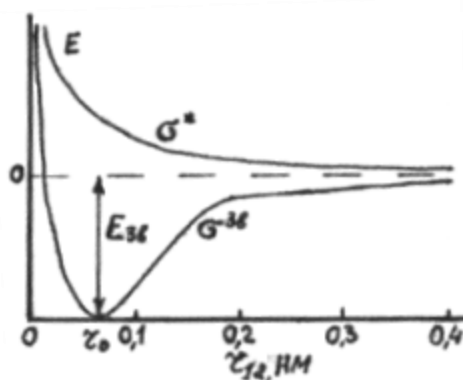
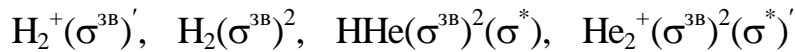


Рис. 3.3 – Енергії МО в H_2 залежно від між'ядерної відстані (r_{12}).

При деякому r_{12}^0 енергія σ^{3B} досягне мінімуму та відповідатиме енергії зв'язку E_{3B} молекули Н–Н. При подальшому зближенні ядер енергії σ^{3B} і σ^* починають підвищуватися, оскільки сили відштовхування починають переважати над силами тяжіння. У молекулі ядра коливаються поблизу рівноважної відстані r_{12}^0 відповідного мінімуму енергії E_{3B} .

Наведена на рис. 3.3 енергетична діаграма МО справедлива для двоядерних утворень H_2^+ , H_2 , HeH , He_2^+ . Розподіл валентних електронів за МО записують електронними формулами:



Заселення електронами зв'язуючої МО σ^{3B} стабілізує систему, а заселення розпушуючих – дестабілізує її.

Згідно з методом МО порядок (*кратність*) зв'язку n визначається напіврізницею числа зв'язуючих $N_{зв}$ і розпушуючих $N_{роз}$ електронів:

$$n = \frac{N_{зв} - N_{роз}}{2}$$

При нульовій кратності зв'язку, як у разі He_2 , молекула не утворюється.

3.8 ІОННИЙ ЗВ'ЯЗОК

Іонний зв'язок – окремий випадок ковалентного зв'язку – коли електронна пара, що утворилася між атомами, повністю належить більш електронегативному атому, який стає аніоном.

Основою для виділення цього зв'язку в окремий тип є та обставина, що сполуки з таким зв'язком можна описувати в електростатичному наближенні, вважаючи іонний зв'язок як зумовлений тяжінням позитивних і негативних іонів. Взаємодія іонів протилежного знаку не залежить від *напрямку*, а кулонівські сили не мають властивості *насиченості*. Тому кожен іон в іонній сполуці притягує таке число іонів протилежного знаку, щоб утворилася кристалічна ґратка іонного типу. В іонному кристалі немає молекул. Кожен іон оточений певним числом іонів іншого знаку (координаційне число іона).

Іонні пари можуть існувати в газоподібному стані у вигляді *полярних молекул*. У газоподібному стані NaCl має дипольний момент $\sim 3 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, що відповідає зсуву 0,8 заряду електрона на довжину зв'язку 0,236 нм від Na до Cl, тобто $\text{Na}^{0,8+}\text{Cl}^{0,8-}$.

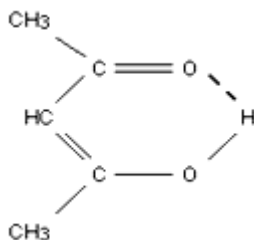
На відміну від ковалентного, іонний зв'язок не є напрямленим, тому валентні кути в сполуках з іонними зв'язками можуть коливатися в широких межах. Йонні зв'язки не характеризуються властивістю насичення, а кулонівські сили, які в них відіграють основну роль, діють на далеких відстанях, спадаючи дуже повільно. Тому при розрахунках енергії взаємодії неможливо обмежитися найближчими сусідами атомів.

3.9 ВОДНЕВИЙ ЗВ'ЯЗОК

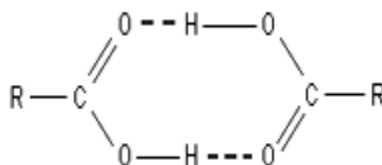
Утворення *водневого зв'язку* зумовлене тим, що в деяких сполуках, внаслідок сильного зсуву електронної пари до електронегативного атома, атом водню одержує ефективний позитивний заряд і може взаємодіяти з іншими електронегативними атомами (F, O, N, рідше Cl, Br, S) подібних сполук. Енергія такої електростатичної взаємодії становить 20–100 Дж·моль⁻¹.

Водневі зв'язки можуть бути *внутрішньо-* і *міжмолекулярними*.

Внутрішньомолекулярний водневий зв'язок утворюється, наприклад, в ацетилацетоні та супроводжується замиканням циклу:



Молекули *карбонових кислот* у неполярних розчинниках димеризують за рахунок двох міжмолекулярних водневих зв'язків:



Виключно важливу роль водневий зв'язок виконує в біологічних макромолекулах і таких неорганічних сполуках як H_2O , H_2F_2 , NH_3 . За рахунок водневих зв'язків вода характеризується у порівнянні з подібними сполуками – H_2E ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) високими температурами плавлення і кипіння.

3.10 МЕТАЛЕВИЙ ЗВ'ЯЗОК

Він виникає в результаті часткової делокалізації валентних електронів, які досить вільно рухаються у металічних ґратках, електростатично взаємодіючи з позитивно зарядженими іонами.

Сили зв'язку не *локалізовані* та не *напрявлені*. Завдяки делокалізації електронів метали мають високу електропровідність і досить значну теплопровідність.

3.11 МІЖМОЛЕКУЛЯРНА ВЗАЄМОДІЯ

Ван-дер-ваальсовий (або міжмолекулярний) *зв'язок* – найбільш універсальний вид міжмолекулярного зв'язку, зумовлений силами електростатичної взаємодії між молекулами:

- *дисперсійної* (індукований диполь – індукований диполь),
- *індукційної* (постійний диполь – індукований диполь),
- *орієнтаційної* (постійний диполь – постійний диполь).

Енергія ван-дер-ваальсового зв'язку менша за енергію водневого й становить від $2 - 20$ кДж·моль⁻¹.

Хімічний зв'язок в твердих тілах. Властивості твердих речовин визначаються природою частинок, які займають вузли кристалічних ґраток, і типом взаємодії між ними.

Тверді *аргон* і *метан* утворюють атомні та молекулярні кристали відповідно. Оскільки сили між атомами і молекулами в цих ґратках відносяться до типу слабких ван-дер-ваальсових, такі речовини плавляться при досить низьких температурах. Існує багато речовин, які при кімнатній температурі знаходяться в рідкому і газоподібному стані, а при низьких температурах утворюють молекулярні кристали.

Температури плавлення іонних кристалів вищі, ніж температури атомних і молекулярних, оскільки електростатичні сили, які діють між іонами, набагато перевищують слабкі ван-дер-ваальсові сили. Іонні сполуки твердіші та крихкіші. Іонні кристали, що містять багатоатомні іони, мають нижчі температури плавлення:

так для NaCl $t_{пл.} = 801\text{ }^{\circ}\text{C}$,

а для NaNO₃ $t_{пл.} = 311\text{ }^{\circ}\text{C}$.

У ковалентних кристалах ґратки побудовані з атомів, утворених ковалентним зв'язком, тому ці кристали мають високу твердість, температуру плавлення і низьку тепло- та електропровідність.

Кристалічні ґратки, утворені металами, називаються металевими. У вузлах таких ґрат знаходяться позитивні іони металів, в міжвузлях – валентні електрони (*електронний газ*).

Найбільшу температуру плавлення з металів мають *d*-елементи, що пояснюється наявністю в кристалах цих елементів ковалентного зв'язку, утвореного неспареними *d*-електронами.

ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТА

- 1) Випишіть окремо сполуки з ковалентним неполярним, ковалентним полярним та йонним типами зв'язку: F₂, H₂O, FeCl₃, O₂, AlCl₃, NH₃, CO₂, H₂, Ca₃P₂.
- 2) Напишіть структурні формули таких сполук: сульфат кальцію, нітрат калію, гідрокарбонат магнію.
- 3) Напишіть структурні формули фосфату, гідрофосфату та дигідрофосфату натрію.
- 4) Опишіть просторову структуру таких молекул: BF₃; ZnCl₂; NH₃. Визначте тип гібридизації атомних орбіталей B, Zn і N.
- 5) Опишіть просторову будову молекул CO₂ та SO₂. Відповідь підтвердити рисунками та графічними формулами.
- 6) Як змінюється міцність зв'язку H-E в ряді: HF – HCl – HBr – HI? Дайте обґрунтовану відповідь.
- 7) Сірководень за звичайної температури – газ, а вода – рідина. Чим можна пояснити це розходження у властивостях?
- 8) Як змінюється довжина радіуса атома по періодах і групах в таблиці Менделєєва. Відповідь обґрунтуйте.
- 9) Якими показниками характеризують міру міцності хімічного зв'язку:

- а) довжина зв'язку; б) енергія зв'язку; в) кратність зв'язку
- 10) З наведеного ряду виберіть сполуку, яка містить кратний зв'язок:
а) CO_2 ; б) Cl_2 ; в) NaCl
- 11) Серед перерахованих молекул знайдіть полярні:
а) N_2 ; б) CH_4 ; в) H_2O
- 12) В якій із наведених сполук зв'язок найбільш полярний:
а) K_2S ; б) H_2S ; в) CS_2
- 13) Ковалентний зв'язок, який утворюється за рахунок електронної пари одного атома, називається:
а) іонний; б) донорно-акцепторний; в) водневий.

IV МЕТАЛИ, НЕМЕТАЛИ Й АМФОТЕРНІ СПОЛУКИ

Поділ елементів на метали та неметали – відносне поняття. Оскільки число електронів зовнішнього енергетичного рівня атомів змінюється періодично зі зростанням зарядів ядер атомів (повторюється через період), то властивості хімічних елементів також змінюються періодично (тобто повторюється через період).

4.1 ЕЛЕКТРОННА БУДОВА АТОМІВ І ЇХ ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

У елементів головних підгруп (це s - і p -елементи) кількість електронів на зовнішній оболонці дорівнює номеру групи.

У всіх d -елементів на зовнішній електронній оболонці знаходяться тільки два електрони, оскільки у них заповнюються d -орбіталі передзовнішнього шару. Характер зміни властивостей в періоді цих елементів визначатиметься перш за все зміною стану передзовнішньої електронної оболонки. Тому у d -елементів в періоді властивості змінюються не так різко, як у s - або p -елементів, всі d -елементи є *металами*.

У f -елементів заповнюються в основному f -орбіталі, закриті восьмиелектронною передзовнішньою та двоелектронною зовнішньою оболонками. Тому вплив електронної конфігурації f -оболонки на їх властивостях практично не відбивається, і f -елементи настільки схожі, що їх поміщають в одну клітинку таблиці Менделєєва.

Сучасна електронна теорія будови атома пояснює залежність властивостей елемента від електронної будови його атома та положення в періодичній системі. Енергетичні *рівні* та *підрівні*, орбіталі яких заповнені максимально, називаються завершеними. Вони – найбільш стабільні. Стабільними є також напівзаповнені підрівні p^3 і d^5 . Тому деякі елементи мають аномальні конфігурації (Cr, Mo, Pd). Зовнішній енергетичний рівень з електронною конфігурацією s^2p^6 – завершений.

Перший енергетичний рівень є також завершеним за конфігурацією $1s^2$.

Атоми інертних елементів (He, Ne, Ar, Kr, Xe) мають завершені зовнішні енергетичні рівні і тому не вступають у хімічні реакції (за винятком ксенону).

У атомів усіх інших елементів зовнішні енергетичні рівні незавершені, атоми металів, вступаючи в хімічну реакцію, втрачають електрони зовнішніх енергетичних підрівнів, які слабо пов'язані з ядром. Здатність елемента віддавати електрони можна вважати мірою металічності.

4.1.1 ЕНЕРГІЯ ІОНІЗАЦІЇ

Для порівняння металічних властивостей елементів використовують спеціальну величину – енергію іонізації.

Енергія іонізації (E_1) –

це кількість енергії, яка необхідна для відриву від атома найбільш слабо зв'язаного з ним електрона.

Цю величину виражають у електрон-вольтах на атом (eВ/атом) або в системі СІ в кілоджоулях на моль (кДж/моль)

$$1 \text{ eВ/атом} = 96,5 \text{ кДж/моль.}$$

Енергія іонізації атомів виявляє залежність від їх порядкового номера у таблиці Д.І. Менделєєва (рис. 4.1). Крім цього, енергія іонізації атома залежить від його електронної конфігурації. Зокрема, завершені електронні шари виявляють підвищену стійкість. Оскільки електронна конфігурація змінюється періодично, енергія іонізації також змінюється періодично (див. рис. 4.1).

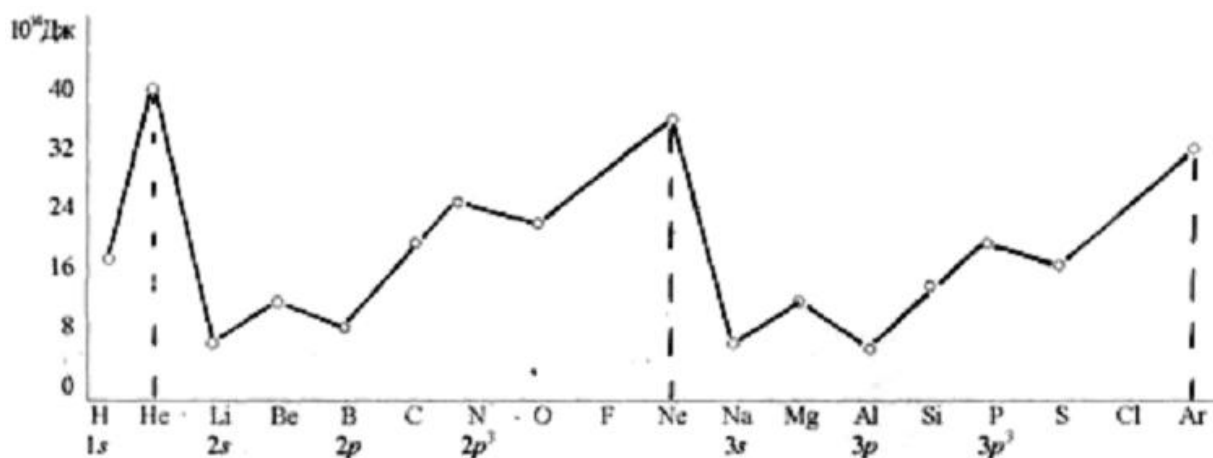


Рис. 4.1 – Енергії іонізації атомів елементів I-III періодів.

Енергії іонізації, які відповідають відриву першого, другого, третього й т. д. електронів, для багатоелектронних атомів різні. Чим більше число відірваних електронів, тим вище позитивний заряд іона, й тим важче їх відривати, тому енергія іонізації для кожного наступного електрона в цьому випадку зростає.

У твердих тілах, зокрема металах, частина електронів відносно вільна – не зв'язана з конкретними атомами. Проте ці електрони зв'язані із загальною структурою металу. Для виходу за межі твердого тіла електрон повинен подолати силу тяжіння позитивно зарядженої кристалічної ґратки. Тому для виходу з твердого тіла електрон повинен мати певну характерну для даного твердого тіла енергію. Цю енергію він може надбати різними способами: випадково внаслідок теплового руху (термоелектронна емісія, поглинаючи квант світла (фотоефект), в зовнішньому електричному полі. Величина цієї мінімально необхідної енергії отримала назву *роботи виходу, це –*

найменша кількість енергії, яку необхідно надати електрону для того, щоб вивести його з твердого тіла у вакуум.

Робота виходу є важливою характеристикою металів, яка визначає, чи може такий метал, наприклад, бути гарним електродом. Лужні метали мають найменші роботи виходу, проте їхнє практичне використання обмежене низькою стійкістю щодо корозії.

4.1.2 СПОРІДНЕНІСТЬ ДО ЕЛЕКТРОНА

Атоми *неметалів* у зовнішньому енергетичному рівні мають чотири і більше електронів, які міцно зв'язані з ядром. Атоми неметалів, вступаючи в хімічну реакцію, як правило, приєднують електрони. Для порівняння *неметалічних властивостей* використовують спеціальну величину – *спорідненість до електрона*.

Спорідненість до електрона (E_e) – це кількість енергії, яка виділяється або поглинається під час приєднання одного електрона до нейтрального атома

$$(E + \bar{e} = E^-).$$

Спорідненість до електрона теж вимірюють у *електрон-вольтах на атом* (eВ/атом) або в *кілоджоулях на моль* (кДж/моль).

ЕНЕРГІЯ СПОРІДНЕНОСТІ ДО ЕЛЕКТРОНА АТОМІВ ДЕЯКИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Символ елемента	Електронна формула атомів елементів	E_C , еВ	Електронна формула «іонів» елементів	Символ «іона»
H	$1s^1$	0,747	$1s^2$	H ⁻
F	$2s^2 2p^5$	3,450	$2s^2 2p^6$	F ⁻
Cl	$3s^2 3p^5$	3,610	$3s^2 3p^6$	Cl ⁻
Br	$3d^{10} 4s^2 4p^5$	3,360	$3d^{10} 4s^2 4p^6$	Br ⁻
I	$4d^{10} 5s^2 5p^5$	3,060	$4d^{10} 5s^2 5p^6$	I ⁻
O	$2s^2 2p^4$	1,470	$2s^2 2p^5$	O ⁻
N	$2s^2 2p^3$	-0,100	$2s^2 2p^4$	N ⁻

Найбільше значення спорідненості до електрона мають елементи головної підгрупи сьомої групи (F, Cl, Br, I) – це типові неметали.

4.1.3 РАДІУСИ АТОМІВ І ІОНІВ

При вивченні будови молекул і кристалів, атоми та іони можна розглядати як такі, що мають *ефективний радіус* ($r_{\text{еф}}$), залежний від типу хімічного зв'язку. Якщо розглядати тільки відносні величини атомних радіусів, то легко виявити періодичність їх залежності від номера елемента.

У *періодах* орбітальні атомні радіуси у міру збільшення заряду ядра Z взагалі монотонно зменшуються через зростання ступеня взаємодії зовнішніх електронів з ядром.

У *підгрупах* радіуси в основному збільшуються через зростання числа електронних оболонок.

За радіус вільного атома беруть положення головного максимуму щільності зовнішніх електронних оболонок. Це так званий *орбітальний радіус* ($r_{\text{орб}}$).

РОЗМІРИ ДЕЯКИХ АТОМІВ І КАТІОНІВ

Атоми	$r_{\text{орб}}$, нм	Катіони	$r_{\text{орб}}$, нм	$r_{\text{еф}}$, нм
Li	0,157	Li ⁺	0,019	0,068
Na	0,180	Na ⁺	0,028	0,098
K	0,216	K ⁺	0,059	0,133
Rb	0,229	Rb ⁺	0,073	0,149

У s - і p -елементів зміна радіусів як в періодах, так і в підгрупах яскравіша, ніж у d - і f -елементів, оскільки d - і f -електрони внутрішні.

Зменшення радіусів в *d*- і *f*-елементів у періодах називається *d*- і *f*-стисненням. Наслідком *f*-стиснення є те, що атомні радіуси електронних аналогів *d*-елементів п'ятого і шостого періодів практично однакові: так для Zn – Hf вони лежать у межах 0,160 – 0,159 нм (нанометрів), а для Nb – Ta складають 0,145 – 0,146 нм. Ці елементи через близькість їх властивостей називаються *елементами-близнятами*. При утворенні іона атомний радіус елемента змінюється. При цьому радіуси катіонів завжди менші, а радіуси аніонів – більші щодо відповідних атомних радіусів.

РОЗМІРИ ДЕЯКИХ АТОМІВ І АНІОНІВ

Атоми	$r_{\text{орб}}$, нм	Аніони	$r_{\text{орб}}$, нм	$r_{\text{еф}}$, нм
F	0,039	F ⁻	0,040	0,133
Cl	0,073	Cl ⁻	0,074	0,181
Br	0,087	Br ⁻	0,089	0,196
I	0,107	I ⁻	0,109	0,220

4.2 ПЕРІОДИЧНИЙ ХАРАКТЕР ЗМІНИ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕЛЕМЕНТІВ

Розглянемо, як змінюється будова атомів і хімічні властивості елементів у межах одного періоду, наприклад, третього (табл. 4.1). Атом кожного елемента цього періоду має три енергетичні рівні.

Таблиця 4.1 – ВЛАСТИВОСТІ АТОМІВ ЕЛЕМЕНТІВ ТРЕТЬОГО ПЕРІОДУ

Хімічний елемент	Група	Заряд ядра, одиниці елементарного електричного заряду	Електронна конфігурація, [Ne]...	Атомний радіус, нм	Енергія іонізації, еВ	Спорідненість до електрона, еВ
Na	I	+ 11	3s ¹	0,17	5,14	0,3
Mg	II	+ 12	3s ²	0,13	7,64	-0,2
Al	III	+ 13	3s ² 2p ¹	0,13	5,98	0,2
Si	IV	+ 14	3s ² 2p ²	0,11	8,15	1,8
P	V	+ 15	3s ² 2p ³	0,09	10,49	0,8
S	VI	+ 16	3s ² 2p ⁴	0,08	10,36	2,1
Cl	VII	+ 17	3s ² 2p ⁵	0,07	13,01	3,6
Ar	VIII	+ 18	3s ² 2p ⁶	0,07	15,75	-0,4

При збільшенні заряду ядер атомів елементів одного періоду зменшується радіус атома і зростає число зовнішніх електронів. Притягання зовнішніх електронів до ядра посилюється, енергія іонізації та спорідненість до електрона збільшуються. Відхилення від цієї тенденції у магнію, фосфору та аргону пояснюється підвищеною стабільністю

заповненого $3s$ -підрівня у магнію, $3p$ -підрівня у аргона та напівзаповненого $3p$ -підрівня у фосфора. Тому в ряду у кожного нового елемента поступово посилюються неметалічні властивості та послаблюються металічні.

Так, третій період починається типовим лужним металом – *натрієм*. За ним знаходиться другий типовий метал – *магній*, металічні властивості якого слабкіші, ніж у *натрію*. Наступний метал – *алюміній*, у деяких сполуках він виявляє неметалічні властивості. Елементи Si, P, S, Cl також мають неметалічні властивості, які посилюються від Si до Cl. *Хлор* – типовий неметал. Період закінчується інертним елементом – *аргоном*.

Такі зміни хімічних властивостей елементів спостерігаються в усіх періодах. У великих періодах металічні властивості послаблюються, а неметалічні посилюються повільніше, ніж у малих. Це пояснюється тим, що періоди містять d - та f -елементи (*перехідні*). Таким чином, хімічні властивості елементів змінюються періодично зі зміною їх порядкового номера та будови електронної оболонки.

Розглянемо, як змінюються будова атома і хімічні властивості елементів головних підгруп на прикладі ІА групи (табл. 4.2).

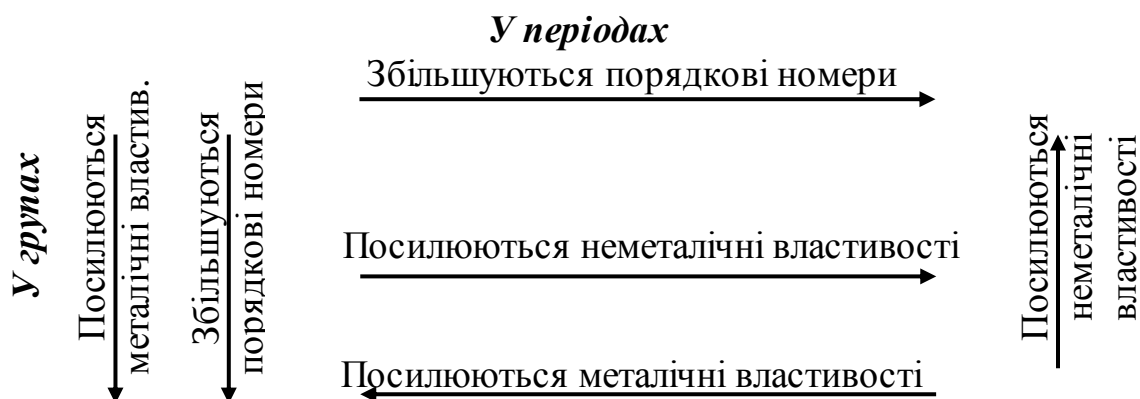
Елементи однієї підгрупи мають однакову будову зовнішнього енергетичного рівня та подібні хімічні властивості. В атомах усіх елементів ІА групи зовнішній енергетичний рівень містить один електрон на s -підрівні. Але радіус атома і число *енергетичних рівнів* зростають зі збільшенням порядкового номера елемента (заряду ядра). При цьому притягання зовнішніх електронів до ядра послаблюється, енергія іонізації зменшується. Тому в головних підгрупах зі збільшенням порядкового номера елементів (тобто зверху до низу) їх металічні властивості посилюються, а неметалічні послаблюються.

Таблиця 4.2 – ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ

Елемент	Хімічний знак	Порядковий номер	Відносна атомна маса	Електронна конфігурація	Температура плавлення, °C	Густина, кг/м ³	Атомний радіус, нм	Енергія іонізації, eV	Електро-негативність	Стандартний потенціал, В
Літій	Li	3	6,490	[He] 2s ¹	180,5	530	0,155	5,39	1,0	2,04
Натрій	Na	11	29,991	[He] 3s ¹	97,8	970	0,189	5,14	0,9	2,71
Калій	K	19	39,100	[Ar] 4s ¹	63,7	860	0,236	4,34	0,8	2,92
Рубідій	Rb	37	85,48	[Kr] 5s ¹	38,9	1530	0,248	4,18	0,8	2,90
Цезій	Cs	55	132,91	[Xe] 6s ¹	28,7	1870	0,262	3,89	0,7	3,01
Францій	Fr	87	223*	[Rn] 7s ¹	8,0	2480	0,37	3,83	0,8	–

223* – масове число найбільш стійкого ізотопу елемента.

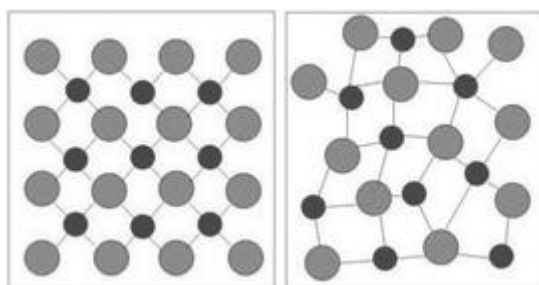
Зміну властивостей елементів у періодах і групах схематично можна зобразити таким чином:



Звідси випливає, що найсильніші металічні властивості виявлені у *цезію*, а неметалічні – у *флуора*.

4.3 АМОРФНІ РЕЧОВИНИ

Це тверді речовини, які не мають суворого порядку в розташуванні частинок (атомів, молекул, йонів) і не утворюють кристалічних ґраток.



У кристалічних речовинах є суворий порядок розташування частинок, а в аморфних частинки розташовані хаотично.

Прикладами аморфних речовин є скло, пластик, смола, каніфоль, бурштин та пластична сірка. Деякі речовини можуть перебувати як в аморфному, так і в кристалічному стані. Наприклад: сірка.

Аморфні речовини утворюються при швидкому охолодженні розплавів, під час якого атоми не встигають зайняти правильні положення, чи при конденсації з газу. Але з часом вони кристалізуються, проте, процес кристалізації при кімнатних температурах може тривати багато років, століть чи навіть тисячоліть.

Міцність аморфних речовин, як правило, нижча від міцності кристалічних, тому для отримання матеріалів підвищеної міцності спеціально проводять кристалізацію.

Аморфні речовини не мають чітко визначеної температури плавлення. При нагріванні вони розм'якають перетворюючись на в'язку рідину.

4.4 КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ

Комплексні (*координаційні*) сполуки відносяться до численного класу сполук, склад яких може містити як неорганічні, так й органічні сполуки у вигляді нейтральних або заряджених частинок. За своєю чисельністю координаційні сполуки займають друге місце після органічних.

До комплексних відносять будь-які сполуки, утворені приєднанням одного або декількох іонів або молекул до одного або більше іонів або молекул. Наприклад, така відома сполука як нашатир (NH_4Cl) відноситься до комплексних сполук, в якій роль центрального атома відіграє нітроген. Формально такі аніони як BH^{-4} , SO_4^{-2} , SiF_6^{-2} можна вважати за координаційні: *тетрагідридоборат(III)*, *тетраоксосульфат(VI)*, *гексафторосилікат(IV)*.

4.4.1 ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ

Щоб розібратися в суті процесів, при яких утворюються комплексні сполуки, коротко ознайомимось з координаційною теорією, запропонованою швейцарським хіміком А. Вернером (1893) і доповненою Л. А. Чугаєвим, І. Л. Черняєвим, А. А. Грінбергом та ін.

Основні положення координаційної теорії.

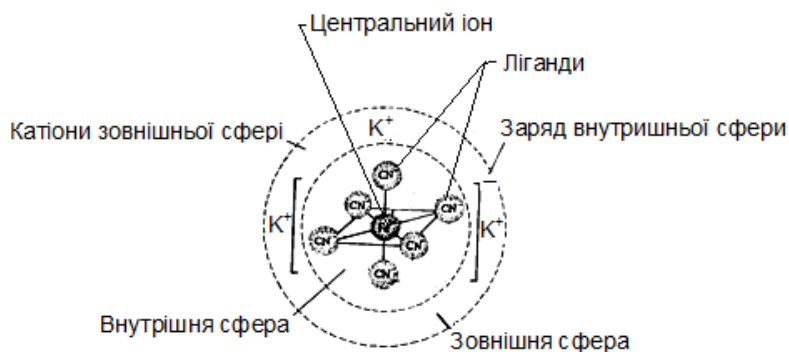
У комплексній сполуці один з іонів або атомів, який розташований у центрі комплексного іону, вважається за центральний, його називають *комплексоутворювач*. Навколо центрального іона (атома) – *комплексоутворювача* – розташовано (*координовано*) певне число протилежно заряджених іонів або полярних молекул, які називають адендами, а частіше – *лігандами*.

Центральний іон (атом) з лігандами утворюють *внутрішню координаційну сферу* сполуки, яку при написанні беруть в квадратні дужки.

В більшості випадків *число лігандів*, безпосередньо пов'язаних з центральним іоном (атомом), називається *координаційним числом*, яке найчастіше набуває значень 2, 4, 6, 8.

Іони, які розташовуються на дальшій відстані від центрального іона (атома), тобто за квадратними дужками, утворюють *зовнішню координаційну сферу*.

Таким чином, координаційними (комплексними) називають сполуки, які містять в одному з агрегатних станів групу іонів або нейтральних молекул (*лігандів*), в певному порядку розміщених (*координованих*) навколо атома (іона) – *комплексоутворювача*.



Калій гексаціаноферат(III)

Система комплексоутворювач – ліганди називається внутрішньою координаційною сферою, що, як вже вказувалось, зазвичай відокремлюють квадратними дужками від зовнішньої координаційної сфери.

Формула координаційного іона або молекули записується, як правило, зліва направо в такій послідовності: центральний атом (іон); аніонні, потім нейтральні ліганди з указівкою їх числа у вигляді правого нижнього індексу.

Серед координаційних сполук розрізняють:

- катіонні $[\text{Cr}(\text{NH}_3)]\text{Cl}_3$;
- аніонні $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
- катіон-аніонні $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
- нейтральні $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$.

Назва координаційної сполуки-електроліту починається з аніона, що вживається в називному відмінку, потім слідує назва катіона в родовому відмінку. Число лігандів кожного виду позначається грецькими приставками: *ди-* «2», *три-* «3», *тетра-* «4», *пента-* «5», *гекса-* «6». Назва комплексного аніона складається з перерахування лігандів, кореня латинського найменування центрального атома та суфікса *-ат*; у дужках римською цифрою позначається ступінь його окислення або заряд координаційного іона.

Назва координаційної частинки починається з переліку лігандів в алфавітному порядку в послідовності зворотного запису (справа наліво).

Ліганди зберігають звичайні назви, до аніонних лігандів додається суфікс «-о», (CH_3COO^- – *ацетато-*, F^- – *флуоро-*, OH^- – *гідроксо-*), окрім NH_3 – *амін-*, H_2O – *аква-*, CO – *карбоніл-*, NO – *нітрозил-*. Наприклад:

$\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$ – тетрахлорокупрат(II) калію,

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – хлорид гексааквахрома(III),

$[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ – хлорид тетрааміндинітритокобальта(III),

$[\text{PtCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ – диакватетрахлорплатина(IV).

Найважливішим параметром комплексоутворювача та всієї координаційної сполуки є координаційне число (КЧ), яке вказує на ступінь

окислення центрального атома та число атомів лігандів, безпосередньо приєднаних до нього.

Ліганди характеризуються дентатністю (від англійського «*dent*» – зуб). До лігандів, здатних займати тільки одне координаційне місце (монодентатних), відносяться:

- H_2O , NH_3 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ – піридин (*py*),
- інші полярні молекули (PPh_3),
- однозарядні аніони CN^- , Na^+ , OH^- і т. п.

Деякі ліганди можуть займати більше ніж одне координаційне місце, якщо містять два та більше донорних (з вільною електронною парою) атома. Такі ліганди називають полідентатними:

- $\text{NH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--NH}_2$ (*en*) – етилендіамін,
- $\text{NH}_2\text{--CH}_2\text{--COO}^-$ (*gly*) – глікоколят.

З врахуванням дентатності координаційне число атома-комплексоутворювача дорівнює добутку числа лігандів у внутрішній координаційній сфері комплексу на їх дентатність.

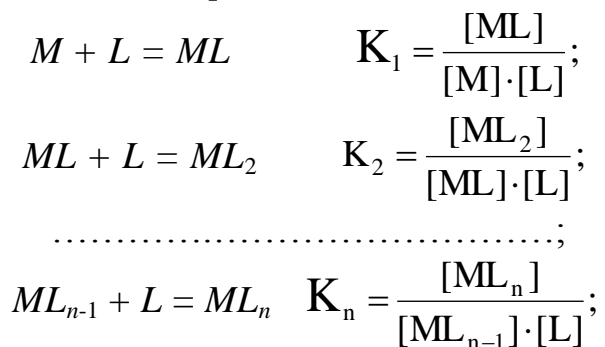
4.4.2 СТІЙКІСТЬ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК У РОЗЧИНАХ

Хімічні властивості комплексного іона з відомою електронною конфігурацією та геометричною будовою визначаються двома факторами: 1) здатністю рівноважної системи за певних умов до перетворень; 2) швидкістю, з якою можуть відбуватися перетворення, що ведуть до досягнення рівноважного стану системи.

Перший визначає термодинамічну, а другий – кінетичну стійкість комплексної сполуки.

Кінетична стійкість залежить від багатьох факторів, тому зазвичай піддається лише якісній оцінці.

В протилежність їй термодинамічну стійкість можна легко охарактеризувати кількісно за допомогою констант рівноваги. У розчині іон металу M і монодентатний ліганд L взаємодіють ступінчасто з утворенням комплексного іона $[\text{ML}_n]$ за схемою:



де K_i – ступінчасті константи утворення (стійкості) окремих комплексів $[\text{ML}_i]$.

Оскільки в цій системі існує лише n незалежних рівноваг, повна константа процесу $M + nL = ML_n$ – є спільною константою утворення:

$$[ML_n] = \beta = K_1 \cdot K_2 \cdots K_n = \prod_{i=1}^n K_i,$$

тобто
$$\beta = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}.$$

Наприклад, для $[PbI_4]^{2-}$:

$$\beta = \frac{[PbI_4]^{2-}}{[Pb^{2+}] \cdot [I^-]^4}.$$

***Чим більша константа стійкості,
тим більш міцним є даний комплекс.***

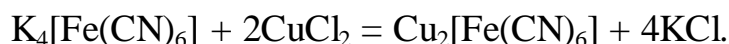
Утворення міцних комплексних іонів може використовуватись для розчинення важкорозчинних електролітів. Концентрація іонів в розчині визначається величиною добутку розчинності такого електроліту.

Додаючи в розчин речовини, які утворюють з одним з його іонів комплексні сполуки, можна у багатьох випадках досягти розчинення осаду за рахунок комплексоутворення. Добитися цього тим легше, чим більша величина добутку розчинності та чим більша константа стійкості комплексного іона. Наприклад, хлорид аргентума $AgCl$ розчиняється в надлишку аміаку, утворюючи $[Ag(NH_3)_2]Cl$. Менш розчинний AgI в аміаку практично не розчинний, але розчиняється в тиосульфаті натрію $Na_2S_2O_3$ за реакцією:



оскільки $\beta [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ на декілька порядків більший за $\beta [Ag(NH_3)_2]^+$.

Комплексні іони беруть участь в реакціях обміну з утворенням міцнішої або менш розчинної сполуки, наприклад:



4.4.3 ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК В КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУКАХ

Утворення хімічного зв'язку в комплексних сполуках пояснюється з використанням різних методів: *валентних зв'язків (МВЗ), молекулярних орбіталей (ММО), а також специфічного наближення – теорії кристалічного поля (ТКП).*

Теорія кристалічного поля виходить з того, що природа лігандів та їх розташування навколо центрального іона (*симетрія комплексу*) зменшують виродження d -орбіталей і змінюють їх енергію.

На відміну від методу валентних зв'язків, ТКП, ґрунтуючись на електронній конфігурації центрального атома, положенні лігандів в

спектрохімічному ряду і симетрії комплексу, дозволяє не лише тлумачити, але й передбачати магнітні та спектроскопічні властивості комплексів.

З фізичної точки зору ТКП є вельми наближеною, оскільки враховує тільки електростатичну взаємодію між комплексоутворювачем і лігандами.

ТКП не дає пояснення стійкості комплексів з електронними конфігураціями центрального атома d^0 і d^{10} , проте існування подібних комплексів зрозуміло з позицій методу молекулярних орбіталей, який дозволяє описати їх електронну будову.

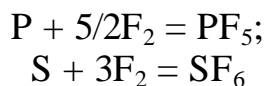
ММО ще називається *теорією поля лігандів* (ТПЛ). У рамки ММО укладаються і ТКП (розщеплювання *d-орбіталей* на d_ϵ і d_γ) та МВС, оскільки зв'язуючі орбіталі вже не є чистими орбіталями лігандів, а належать також і центральному атому.

4.4.4 РЕАКЦІЇ ЗА УЧАСТЮ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

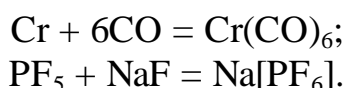
Реакції за участю координаційних сполук поділяються на такі основні типи:

- приєднання, заміщення або відщеплення ліганда;
- ізомеризації;
- реакції зв'язаного ліганда;
- реакції електронного перенесення.

Приєднання ліганда супроводжується зміною ступеня окислення центрального атома та лігандів



або з його збереженням

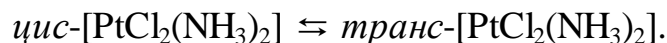


Заміщення ліганда з розривом зв'язку метал–донорний атом кінетично співпадає з підвищенням їх констант утворення.

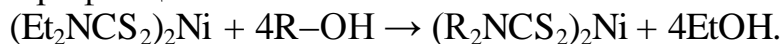
Відщеплення ліганда з розривом зв'язку супроводжується внутрішньомолекулярною окислювально-відновною взаємодією



Ізомеризація – це поширене явище серед геометричних та оптичних ізомерів:

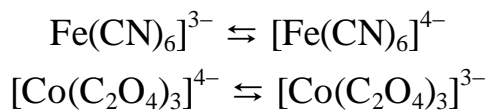


Реакції зв'язаного ліганда різноманітні та в деяких випадках є основою отримання нових органічних і неорганічних сполук. При перекристалізації з R–ОН *біс*-(діетилдітіокарбоната) Ni(II) легко протікає реакція переестерифікації



Реакції електронного перенесення супроводяться зміною ступеня окислення центрального іона і спричинені утворенням стійкіших

електронних конфігурацій за рахунок збільшення енергії стабілізації кристалічним полем (ЕСКП).



4.4.5 КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ *p*- і *s*-ЕЛЕМЕНТІВ

Координаційні сполуки *p*-елементів відрізняються однією особливістю в порівнянні з комплексами *d*-металів, а саме, комплексоутворювач не містить неспарених електронів, тому до них не застосовна теорія кристалічного поля. Вони менш численні, ніж комплекси *d*-елементів, але їх представники відіграють вельми істотну роль в промислових реакціях і процесах життєдіяльності.

Як вже вказувалося на початку розділу, найбільш відомим прикладом комплексного катіона служить іон амонія NH_4^+ в якому реалізується sp^3 -гібридизація. Комплексний аніон BH_4^- з тією ж sp^3 -гібридизацією утворює солеподібні сполуки M^+BH_4^- .

Октаедричні комплекси з σ -зв'язками утворюють *p*-елементи, починаючи з третього періоду: $[\text{AlF}_6]^{3-}$, $[\text{SiF}_6]^{2-}$, $[\text{PF}_6]^-$; $\text{K}_3[\text{AlF}_6]$ використовується при електрохімічному отриманні алюмінію, а сполуки, в які входить комплексний аніон $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, використовуються в деяких каталітичних процесах.

З координаційних сполук *s*-елементів слід згадати хлорофіл – Mg-порфіринові сполуки (основний компонент фотосинтезу) і валіноміцини – поліефіри похідні одноосновних карбонових кислот (іонофори) – здатні до селективного скріплення K^+ .

ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТА

1. Скільки енергетичних рівнів може бути при заданому *l*?
2. Напишіть всі квантові числа електронів в атомі бору.
3. Напишіть електронні формули Al, Cl, K^+ , Fe^{3+} , Gd^{3+} .
4. Визначте місцезнаходження в періодичній системі *s*-, *p*-, *d*- і *f*-елементів.
5. Скільки елементів відносяться до головних підгруп?
6. Виділіть з періодичної таблиці всі *d*-елементи.
7. Які сімейства елементів вам відомі?
8. Перерахуйте найважливіші властивості атомів, які характеризують їх періодичність.
9. Як змінюється електронегативність елементів у періоді та підгрупі?
10. Як співвідносяться між собою атомні та іонні радіуси?
11. Чим зумовлено *f*-стиснення? У чому виявляється *f*-стиснення?
12. Вкажіть всі елементи, що відносяться до неметалів.

13. Охарактеризуйте всі види хімічного зв'язку.
14. Перерахуйте основні правила методу молекулярних орбіталей (МО).
15. Дайте визначення зв'язуючим, незв'язуючим і розпушуючим МО.
16. Дайте схеми розподілу електронів по МО в молекулах H_2 , Li_2 , B_2C_2 , O_2 .
17. Дати назву комплексній сполуці $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$; визначити заряд центрального іона та його координаційне число.
18. Написати формули координаційних сполук нітрат *трис*-етилендіамін $Co(III)$; триамін трибромкобальта(III).
19. Як зміниться електропровідність еквімолярних розчинів у ряді $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$, $[PtCl_2(NH_3)_4]Cl_2$, $[PtCl_3(NH_3)_3]Cl$, $[PtCl_4(NH_3)_2]$?
20. Чому стійкість октаедричних комплексів $Co(III)$ вище тетраедричних?
21. Які ізомери можливі для $[CrClBr(en)_2]NO_3$, ($en=H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$)?
22. Яка геометрична будова високоспінової сполуки $K_2[Co(NCS)_4]$?

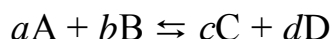
V ХІМІЧНА РІВНОВАГА

5.1 КОНСТАНТА ХІМІЧНОЇ РІВНОВАГИ

Оборотні реакції, які протікають за постійних умов, через певний час досягають динамічної хімічної рівноваги. Для стану *хімічної рівноваги* характерні три ознаки:

- швидкості *прямої* та *зворотної* реакції мають бути однаковими;
- у системі не повинно відбуватися жодних видимих змін;
- така система має бути *ізольованою*.

Так, для реакції



згідно із законом діючих мас (ЗДМ) можна записати для швидкості прямої ($V_{np.}$) реакції

$$V_{np.} = k_{np.} [A]^a \cdot [B]^b$$

для зворотної швидкості ($V_{об.}$) реакції

$$V_{об.} = k_{об.} [C]^c \cdot [D]^d,$$

де $k_{np.}$ і $k_{об.}$ – константи швидкостей, відповідно прямої і зворотної реакцій.

За умови $V_{об.} = V_{np.}$ отримуємо

$$k_{np.} [A]^a \cdot [B]^b = k_{об.} [C]^c \cdot [D]^d.$$

Звідси легко одержати вираз для відношення констант швидкостей прямої і зворотної реакцій:

$$\frac{k_{np.}}{k_{об.}} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = K_C$$

де K_C – *константа рівноваги*.

Отримане рівняння є математичним вираженням ЗДМ при хімічній рівновазі:

відношення добутоків рівноважних концентрацій речовин правої та лівої частин рівняння, зведених у ступені їх стехіометричних коефіцієнтів, є постійною величиною незалежно від тих умов, за яких здійснюється реакція, якщо температура залишається постійною.

Вираз константи рівноваги через концентрації продуктів і реагентів (K_C) характерний для реакцій у розчинах.

Відзначимо, що права частина виразу для константи рівноваги містить тільки концентрації розчинених речовин. Вона не повинна включати жодних членів, які відносяться до чистих твердих речовин, які беруть участь в реакції, або чистих рідин, розчинників, оскільки ці концентрації вважаються постійними.

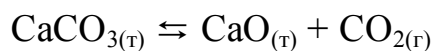
Для реакцій за участю газів константа рівноваги виражається через парціальний тиск газів, а не через їх концентрації. В цьому випадку константу рівноваги позначають символом K_p .

Звернемо увагу також на те, що концентрації або парціальний тиск продуктів, тобто речовин, вказаних в правій частині хімічного рівняння, завжди утворюють чисельник, а концентрації або парціальний тиск реагентів, тобто речовин, вказаних в лівій частині хімічного рівняння, завжди утворюють знаменник виразу для константи рівноваги.

Константа рівноваги може виявитися як розмірною, так і безрозмірною величиною – це залежно від вигляду її математичного виразу. Так, якщо чисельник і знаменник дроби мають однакові розмірності, то константа рівноваги є безрозмірною величиною. Інакше константа рівноваги має розмірність, що виражається в одиницях концентрації або тиску.

5.2 ГЕТЕРОГЕННА ХІМІЧНА РІВНОВАГА

Як приклад реакції, що приводить до гетерогенної рівноваги, розглянемо термічну дисоціацію карбонату кальцію:



Константа рівноваги цієї реакції визначається виразом

$$K_p = (p\text{CO}_2)_{\text{рівн.}}$$

Відзначимо, що в цей вираз не входять члени, які відносяться до двох твердих речовин, які беруть участь в реакції.

5.3 ЗСУВ ХІМІЧНОЇ РІВНОВАГИ ПІД ДІЄЮ ЗОВНІШНІХ ФАКТОРІВ

Величина константи рівноваги вказує на ступінь завершеності хімічної реакції. Якщо константа рівноваги велика, то концентрації продуктів більші в порівнянні з концентраціями реагентів. В цьому випадку відзначають, що *положення рівноваги зсунуте вправо*. І навпаки, якщо константа рівноваги має невелику величину (меншу за одиницю), то

положення рівноваги *зсунуто вліво*. В цьому випадку концентрації продуктів невеликі.

5.3.1 ПРИНЦИП ЛЕ-ШАТЕЛЬЄ

У короткому повідомленні, представленому Паризькій академії наук в 1884 р., Анрі Ле-Шательє проголосив свій знаменитий принцип, дослівний переклад якого виглядає таким чином:

«Всяка система, що перебуває в стійкій хімічній рівновазі, будучи схильна до впливу зовнішньої дії, яка спрямована на зміну її температури або конденсації (тиску, концентрації, числа молекул в одиниці об'єму), що надається повсюдно або лише в деяких її частинах, здатна піддаватися лише таким внутрішнім змінам, які, якщо вони здійснюються спонтанно, повинні привести до зміни температури або конденсації в напрямі, протилежному тим, які відбуваються в наслідок зовнішньої дії».

Мабуть, через те, що цей принцип був сформульований настільки довго та ваговито, згодом його багато раз намагалися сформулювати по-іншому – типове спрощене формулювання принципу Ле-Шательє таке:

***якщо рівноважна система піддається зміні,
вона змінюється так, щоб зменшити дію цієї зміни.***

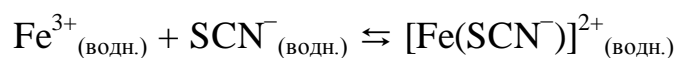
Проте, як відзначив сам Ле-Шательє в 1933 р. (майже через 50 років!), його перше формулювання було єдино правильним і точним.

Принцип Ле-Шательє універсальний, оскільки застосується не лише для чисто хімічних процесів, але й для фізико-хімічних явищ, таких, як кристалізація, розчинення, кипіння.

5.3.2 ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ

Якщо в реакційній системі, що знаходиться в стані хімічної рівноваги, змінити концентрації реагентів, то положення рівноваги також зміниться, незмінною залишиться тільки константа рівноваги. При постійній температурі значення константи рівноваги залишається незмінним незалежно від яких би то не було змін в концентраціях реагентів і продуктів.

Розглянемо як приклад реакцію між іоном ферума і тіоціанатним іоном з утворенням комплексного іона тіоціанатоферума (III). У рівновазі беруть участь всі три іони:



$$K_p = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{SCN}^{-}]},$$

де K_p – константа рівноваги вказаної реакції при заданій температурі.

Якщо тепер додати в рівноважну систему додаткову кількість іонів Fe^{3+} , то константа рівноваги повинна зберігати постійне значення. Оскільки концентрація іонів Fe^{3+} збільшилася, відношення в правій частині виразу для константи рівноваги (таке відношення називається «уявною константою рівноваги») стає менше свого рівноважного значення (тобто дійсної константи рівноваги):

$$\frac{[\text{Fe}(\text{SCN}^-)]^{2+}}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{SCN}^-]} < \left\{ \frac{[\text{Fe}(\text{SCN}^-)]^{2+}}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{SCN}^-]} \right\}_{\text{рівн}}$$

В результаті реакція починає протікати так, щоб концентрація іонів Fe^{3+} зменшилась і відношення концентрацій в лівій частині наведеної вище нерівності (уявна константа рівноваги) досягло значення дійсної константи рівноваги. Іншими словами, в цій ситуації повинна протікати пряма реакція.

Концентрації реагентів впливають не лише на положення рівноваги, але й на швидкість, з якою досягається ця хімічна рівновага. У більшості реакцій швидкість, з якою досягається положення рівноваги, тим більша, чим більша концентрація реагентів.

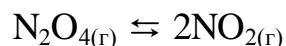
При збільшенні концентрацій продуктів реакції зсув рівноваги відбувається у бік їх зменшення (у бік оберненої реакції). А при збільшенні концентрацій вихідних речовин зсув рівноваги відбувається також у бік їх зменшення (тобто у бік прямої реакції).

5.3.3 ВЛИВ ТИСКУ

Вплив тиску на рівноважні системи, у складі яких немає газів, дуже незначний. Тому ми розглянемо тут тільки такі системи, які містять газу.

Зміна тиску у газовій рівноважній системі не впливає на константу рівноваги. Не впливає на неї й зміна зовнішнього (прикладеного до системи) тиску. Проте зміна тиску впливає на положення рівноваги.

Розглянемо вплив зміни повного тиску на положення такої рівноваги:



Константа рівноваги цієї реакції має такий вираз:

$$K_p = \left(\frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} \right)_{\text{рівн}},$$

де K_p – константа рівноваги реакції при заданій температурі,
 p_{NO_2} і $p_{\text{N}_2\text{O}_4}$ – парціальний тиск газів NO_2 і N_2O_4 відповідно.

Вони пов'язані з повним тиском P системи таким чином:

$$p_{\text{NO}_2} = x_{\text{NO}_2} \cdot P \quad \text{та} \quad p_{\text{N}_2\text{O}_4} = x_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot P,$$

де x_{NO_2} і $x_{\text{N}_2\text{O}_4}$ – мольні частки відповідних газів. Підставляючи ці вирази для парціального тиску в рівняння для константи рівноваги, отримуємо:

$$K_p = \left(\frac{x_{\text{NO}_2}^2 \cdot P^2}{x_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot P} \right)_{\text{рівн.}} = \left(\frac{x_{\text{NO}_2}^2 \cdot P}{x_{\text{N}_2\text{O}_4}} \right)_{\text{рівн.}}$$

При постійній температурі права частина цієї рівності теж має бути постійною. Отже, якщо повний тиск P в системі зростає, то відношення:

$$\left(\frac{x_{\text{NO}_2}^2}{x_{\text{N}_2\text{O}_4}} \right)$$

повинно зменшитися. Це означає, що частка x_{NO_2} повинна зменшитися, а частка $x_{\text{N}_2\text{O}_4}$ повинна збільшитися. Іншими словами, повинна протікати обернена реакція.

На закінчення слід зазначити, що тиск, як і концентрація, впливає на швидкість досягнення хімічної рівноваги. При зростанні тиску реагенту збільшується також число зіткнень між реагуючими частинками. Тому рівновага досягається швидше.

При збільшенні тиску в рівноважній системі зсув рівноваги відбувається у бік зменшення числа моль газоподібних речовин, та навпаки.

5.3.4 ВЛИВ КАТАЛІЗАТОРІВ

В оборотній реакції каталізатор рівною мірою повинен збільшувати швидкість як прямої, так й оберненої реакцій. Крім того, каталізатор не надає впливу на концентрації реагентів та продуктів реакції. З цієї причини каталізатор не впливає як на константу рівноваги, так й на положення рівноваги.

Каталізатор впливає тільки на швидкість, з якою досягається рівновага.

5.3.5 ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ

На відміну від зміни концентрації або тиску, зміна температури приводить до зміни значення величини константи рівноваги. Відзначимо також, що підвищення температури спричиняє й зростання швидкості, з якою досягається рівновага.

У таблиці 5.1 вказані значення константи рівноваги для реакції синтезу аміаку при чотирьох різних температурах. Ця константа рівноваги визначається виразом:

$$K_p = \left(\frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3} \right)_{\text{рівн.}}$$

Відзначимо, що ця константа рівноваги K_p має розмірність атм^{-2} . Наведені в таблиці значення показують, що константа рівноваги екзотермічної реакції зменшується при підвищенні температури.

Таблиця 5.1 – ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА КОНСТАНТУ РІВНОВАГИ

$\text{N}_{2(\text{r})} + 3\text{H}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{r})}$ $\Delta H^\circ_{298} = -92 \text{ кДж/моль}$		$\text{N}_2\text{O}_{4(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(\text{r})}$ $\Delta H^\circ_{298} = +57 \text{ кДж/моль}$	
Температура, °К	$K_p, \text{атм}^{-2}$	Температура, °К	$K_p, \text{атм}$
400	$11,0 \cdot 10^2$	275	$2,2 \cdot 10^{-2}$
500	$1,6 \cdot 10^{-1}$	350	4,5
600	$3,1 \cdot 10^{-3}$	500	$1,5 \cdot 10^3$
700	$6,3 \cdot 10^{-5}$		

Вказані значення константи рівноваги для реакції термічної дисоціації тетроксиду дінітрогену за різних температур. Константа рівноваги цієї реакції визначається виразом:

$$K_p = \left(\frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} \right)_{\text{рівн.}}$$

Наведена константа рівноваги K_p має розмірність атм . Наведені в таблиці значення K_p показують, що константа рівноваги ендотермічної реакції збільшується при підвищенні температури.

Таким чином, якщо взяти рівноважну систему цих двох оксидів нітрогену і потім підвищити температуру системи, утворюється нова рівноважна система. Вона повинна відповідати новому, більшому значенню константи рівноваги. Уявна константа рівноваги (відношення парціального тиску, вказане в правій частині приведенного вище виразу), повинна збільшуватись до тих пір, поки вона не досягне рівноважного значення, відповідного вищій температурі (тобто нової константи рівноваги). Це означає, що парціальний тиск NO_2 повинен збільшитись, а парціальний тиск N_2O_4 повинен зменшитись. Отже, в цьому випадку повинна просунутися пряма реакція, тобто рівновага зміщується вправо.

При підвищенні температури *екзотермічної реакції* зсув рівноваги відбувається у бік зменшення температури, *тобто у бік оберненої реакції*. Та навпаки, при зменшенні температури *екзотермічної реакції* зсув рівноваги відбувається у бік збільшення температури, *тобто у бік прямої реакції*. При підвищенні температури *ендотермічної реакції* зсув рівноваги відбувається у бік зменшення температури, *тобто у бік прямої реакції*. Та навпаки, при зменшенні температури *ендотермічної реакції* зсув рівноваги відбувається у бік збільшення температури, *тобто у бік оберненої реакції*.

ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

- 1) Як називається відношення констант прямої та оберненої реакції?
- 2) Який вплив має на положення рівноваги концентрація, тиск, температура, каталізатори?
- 3) В яких реакціях зміна тиску вплине на зміщення рівноваги?
 - а) $\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$;
 - б) $2\text{CO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$;
 - в) $\text{N}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{г})$;
 - г) $2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{г})$.
- 4) В якій з чотирьох реакцій рівновага найбільше зміститься вправо при одночасному підвищенні температури й зниженні тиску?
 - а) $\text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{г})$, $\Delta H < 0$;
 - б) $\text{H}_2(\text{г}) + \text{C}_3\text{H}_6(\text{г}) \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_8(\text{г})$, $\Delta H < 0$;
 - в) $2\text{NH}_3(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г})$, $\Delta H > 0$;
 - г) $\text{N}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{г})$, $\Delta H > 0$.
- 5) Виберіть правильну відповідь: в якому напрямку зміститься рівновага в рівноважній системі:
$$4\text{Fe}_{(\text{к})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})}$$
при збільшенні тиску?
 - а) у бік прямої реакції;
 - б) у бік зворотної реакції;
 - в) не зміститься?

VI РОЗЧИНИ

Розчини – це гомогенні (однофазні) системи змінного складу, що складаються з двох або більше речовин (компонентів).

За характером агрегатного стану розчини можуть бути газоподібними, рідкими і твердими. Так, наприклад:

- повітря – це газоподібний розчин, гомогенна суміш газів;
- горілка – рідкий розчин, суміш декількох рідких речовин (етиловий спирт, вода), які створюють одну рідку фазу;
- морська вода – рідкий розчин, суміш твердої (сіль) і рідкої (вода) речовин, які створюють одну рідку фазу;
- латунь – твердий розчин, суміш двох твердих речовин (купрум та цинку), які створюють одну тверду фазу.

Суміш бензину і води не є розчином, оскільки ці рідини не розчиняються одна в одній, залишаючись у вигляді двох рідких фаз з межею поділу.

Компоненти розчинів зберігають свої унікальні властивості та не вступають в хімічні реакції між собою з утворенням нових сполук. Так, при змішуванні двох об'ємів водню з одним об'ємом кисню виходить

газоподібний розчин. Якщо цю газову суміш підпалити, то утворюється нова речовина – вода, яка сама по собі не є розчином.

Проте інколи буває важко провести грань між фізичним перемішуванням речовин та їх хімічною взаємодією. Наприклад, при змішуванні газоподібного хлорогідрогену HCl з водою H_2O утворюються іони H_3O^+ і Cl^- . Вони притягують до себе сусідні молекули води, утворюючи *гідрати*. Таким чином, початкові компоненти – HCl і H_2O – після змішування зазнають істотних змін. Проте *іонізація* та *гідратація* (*сольватація*) розглядаються як фізичні процеси, які відбуваються при утворенні розчинів.

Розчини мають надзвичайно велике практичне значення, в них протікають багато хімічних реакцій, у тому числі й ті, що лежать в основі обміну речовин в живих організмах.

6.1 ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ

Компонент, присутній в розчині в більшій кількості, заведено називати *розчинником*, решта компонентів – *розчиненими речовинами*.

Залежно від розмірів частинок компонентів розчини поділяються на *істинні* (деякі автори їх зовуть *справжні*) та *колоїдні*.

В істинних розчинах (далі частіше будемо їх звати просто *розчинами*) розчинена речовина диспергує до атомного або молекулярного рівня, частинки розчиненої речовини не видимі візуально, ні під мікроскопом, вони вільно пересуваються в середовищі розчинника. Істинні розчини – термодинамічно стійкі системи, необмежено стабільні в часі.

Таким чином, *істинним розчином називають гомогенну* (однорідну) *систему, до складу якої входить два або більше компонентів, кількісні співвідношення яких можуть змінюватись у широких межах*.

Відокремити компоненти цих розчинів механічним способом неможливо насамперед тому, що вони є фізико-хімічними системами, а не механічними сумішами. Доказом цього є те, що під час розчинення відбуваються енергетичні зміни, які вказують на наявність взаємодії між розчинником і розчиненою речовиною.

Рушійними силами утворення розчинів є *ентропійний* та *ентальпійний* фактори. Спрощено можна сказати, ентропія (S) – це міра безладу в хімічній системі, зміною ентальпії (ΔH) називають тепловий ефект хімічної системи.

При розчиненні газів в рідині ентропія завжди зменшується $\Delta S < 0$, а при розчиненні кристалів – зростає ($\Delta S > 0$). Чим сильніша взаємодія розчиненої речовини і розчинника, тим більша роль ентальпійного фактора в утворенні розчинів. Знак зміни ентальпії розчинення визначається знаком суми всіх теплових ефектів процесів, які супроводжують розчинення, з яких основний вклад вносять руйнування кристалічної ґратки на вільні

йони ($\Delta H > 0$) та взаємодія йонів, що утворилися, з молекулами розчинника (*сольватація*, $\Delta H < 0$). При цьому незалежно від знаку ентальпії при розчиненні (абсолютно нерозчинних речовин немає) зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу системи завжди:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0.$$

Це відбувається тому, що перехід речовини в розчин супроводжується значним зростанням ентропії внаслідок прагнення системи до безладу. Для рідких розчинів (або *розплавів*) процес розчинення йде самовільно ($\Delta G < 0$) до встановлення динамічної рівноваги між розчином і твердою фазою.

Дві речовини, що розчиняються одна в одній в будь-яких пропорціях з утворенням істинних розчинів, називають *повністю взаєморозчинними*. Такими речовинами є всі гази, багато рідин (наприклад, етиловий спирт – вода, гліцерин – вода, бензол – бензин), деякі тверді речовини (наприклад, аргентум – аурум). Для отримання твердих розчинів необхідно спочатку розплавити початкові речовини, потім змішати їх і дати затвердіти. При їх повній взаєморозчинності утворюється одна тверда фаза.

Якщо два компоненти утворюють одну фазу при змішуванні лише в певних пропорціях, а в інших випадках виникають дві фази, то вони називаються *частково взаєморозчинними*. Такими є, наприклад, вода і бензол: істинні розчини виходять з них тільки при додаванні незначної кількості води до великого об'єму бензолу або незначної кількості бензолу до великого об'єму води. При змішуванні рівних кількостей води і бензолу, утворюється двофазна рідка система. Нижній її шар – це вода з невеликою кількістю бензолу, а верхній – бензол з малою домішкою води. В твердій речовині, що утворюється при частковій розчинності компонентів, зберігаються дрібні кристали одного з початкових компонентів.

Відомі також речовини, які зовсім не розчиняються одна в іншій, наприклад, вода і ртуть (меркурій). Якщо дві речовини лише частково *взаєморозчинні*, то за певних температурі та тиску існує гранична кількість однієї речовини, яка здатна утворити істинний розчин з іншою в рівноважних умовах.

Розчин з граничною концентрацією розчиненої речовини називають *насиченим*. Можна приготувати й так званий *пересичений розчин*, в якому концентрація розчиненої речовини навіть більша, ніж в насиченому. Проте пересичені розчини нестійкі, й при щонайменшій зміні умов, наприклад при перемішуванні, попаданні частинок пилу або додаванні кристалів речовини, яка розчиняється, надлишок розчиненої речовини випадає в осад.

Розчини, які є провідниками електричного струму, називають *електролітами*, а ті розчини, які не проводять електричний струм, називають *молекулярними розчинами (неелектролітами)*.

У хімічній практиці найбільш важливі значення мають розчини, приготовані на основі рідкого розчинника. Саме рідкі розчини в хімії називають просто *розчинами*. Найбільш широко вживаним неорганічним розчинником є *вода*. Розчини з іншими розчинниками називаються неводними.

6.2 ВОДА ЯК РОЗЧИННИК

Вода є прозорою безбарвною рідиною, яка має цілу низку аномальних властивостей. Наприклад, вона має аномально високі температури замерзання та кипіння, а також поверхневий натяг. Її питомі ентальпії випаровування і плавлення (з розрахунку на 1 г) вищі, ніж майже у решти всіх інших речовин. Особливістю води є також те, що її густина в рідкому стані при 4 °С більша від густини льоду. Тому лід плаває на поверхні води.

Вода по праву вважається універсальним розчинником, оскільки в тій чи іншій мірі в ній розчиняються практично всі елементи таблиці Менделєєва. Тому у природі вода утворює безліч розчинів, та завжди має численні домішки завислих частинок і розчинених речовин. Інакше кажучи, *природна вода* (це вода морів, океанів, рік та озер, ґрунтова вода) утворює з іншими речовинами дисперсні системи: істинні (справжні) та колоїдні розчини, або грубодисперсні системи. Розчинені речовини впливають на властивості води.

Вода є універсальним розчинником, необхідним для протікання біохімічних реакцій. Справа в тому, що вона чудово розчиняє іонні сполуки, а також багато ковалентних сполук.

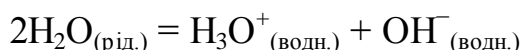
Здатність води розчиняти речовини зумовлена полярністю її молекул. Молекула води має порівняно великий дипольний момент. Тому при розчиненні в ній іонних речовин молекули води орієнтуються навколо іонів, тобто гідратують їх. Водні розчини іонних речовин є електролітами.

Розчинність ковалентних сполук у воді залежить від їх здатності утворювати водневі зв'язки з молекулами води. Водневі зв'язки – це диполь-дипольна взаємодія між атомами гідрогену одної молекули і більш електронегативними атомами другої (сусідньої) молекули. Прості ковалентні сполуки, як, наприклад, *діоксид сульфуру*, *аміак* та *хлороводень*, розчиняються у воді. *Оксиген*, *нітроген* та *діоксид карбону* погано розчиняються у воді. Але багато органічних сполук, що містять атоми електронегативних елементів, такі як, наприклад, *оксиген* або *нітроген*, розчиняються у воді завдяки утворенню водневих зв'язків. Як приклади таких речовин можна назвати *етанол* C_2H_5OH , *оцтову кислоту* CH_3COOH , *цукор* $C_{12}H_{22}O_6$ та *діетиламін* $(C_2H_5)_2NH$.

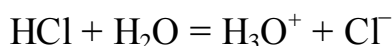
Присутність у воді нелетких розчинених речовин, наприклад *хлориду натрію* або цукру, знижує тиск пари і температуру замерзання води, але підвищує її температуру кипіння.

Вода бере участь в багатьох хімічних реакціях як *розчинник*, *реагент* або *продукт*. Що стосується води як розчинника, то вище ми вже обговорили цю її властивість. Щодо реакційної спроможності, то вам вже відомо, що існує чотири типи найважливіших хімічних реакцій, в яких вода бере участь як реагент. Нагадаю їх.

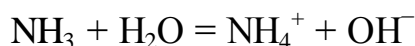
Кисотно-основні реакції. Вода має амфотерні властивості. Це означає, що вона може виступати як в ролі кислоти, так й в ролі основи. Її амфотерні властивості зумовлені здатністю води до самоіонізації:



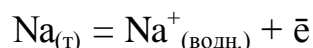
Це дозволяє воді бути, з одного боку, акцептором протона:



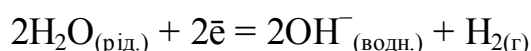
а з іншого боку – донором протона:



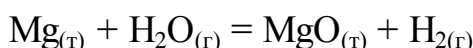
Окисно-відновні реакції. Вода має здатність виступати як в ролі окислювача, так й в ролі відновника. Вона окислює метали, розташовані в електрохімічному ряду напруги вище від станума. Наприклад, в реакції між натрієм і водою відбувається такий окисний процес:



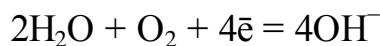
У цій реакції вода відіграє роль відновника:



Іншим прикладом подібної реакції є взаємодія між магнієм і водяною парою:



Вода діє як окисник в процесах корозії. Наприклад, один з процесів, що протікають при корозії заліза, полягає в такому:



Реакції гідратації. Молекули води здатні сольватувати як катіони, так й аніони. Цей процес називається гідратацією. Вода в кристалах солей називається кристалізаційною водою. Молекули води зазвичай пов'язані з катіоном, який сольватується ними, координаційними зв'язками.

Реакції гідролізу. Гідроліз є реакцією будь-якого іона або молекули з водою. Прикладом реакцій цього типу може бути реакція між хлороводнем і водою з утворенням соляної кислоти. Інший приклад – гідроліз *хлориду феруму(III)*:



Вода є продуктом багатьох неорганічних та органічних хімічних реакцій. Наприклад, вона утворюється при нейтралізації *кислот* і *основ*. В органічній хімії багато реакцій конденсації супроводжуються відщепленням (*елімінуванням*) молекул води.

6.3 КОНЦЕНТРАЦІЯ РОЗЧИНІВ

Важливою характеристикою розчинів є їх *концентрація*, яка виражає відносну кількість компонентів в розчині. Розрізняють *масові* і *об'ємні* концентрації, *розмірні* та *безрозмірні*.

До безрозмірних концентрацій відносяться такі:

- **Масова частка** розчиненої речовини $\omega(B)$ виражається в частках одиниці або у відсотках:

$$\omega(B) = \frac{m(B)}{m(A) + m(B)} \text{ (частки)} \quad \text{або} \quad \omega(B) = \frac{m(B)}{m(A) + m(B)} \cdot 100\% \text{ (відсотки)},$$

де $m(B)$ і $m(A)$ – маса розчиненої речовини В і маса розчинника А.

- **Об'ємна частка** розчиненої речовини $\upsilon(B)$ виражається в частках одиниці або в об'ємних відсотках:

$$\upsilon(B) = \frac{\upsilon(B)}{\sum_i \upsilon_i} \text{ (частки)} \quad \text{або} \quad \upsilon(B) = \frac{\upsilon(B)}{\sum_i \upsilon_i} \cdot 100\% \text{ (відсотки)},$$

де υ_i – об'єм компонента розчину, $\upsilon(B)$ – об'єм розчиненої речовини В.

Об'ємні відсотки часто називають градусами. Інколи об'ємна концентрація виражається в тисячних частках (промиле ‰) або в мільйонних частках (млн^{-1}), ppm (*parts per million*).

- **Мольна частка** розчиненої речовини $N(B)$ виражається співвідношенням

$$N(B) = \frac{n(B)}{n(A) + n(B)} \text{ (мольні частки)}.$$

або

$$N(B) = \frac{n(B)}{n(A) + n(B)} \cdot 100 \text{ (мольні відсотки)}.$$

Сума мольних часток компонентів розчину N_i дорівнює одиниці:

$$\sum_{i=1}^k N_i = 1.$$

До розмірних концентрацій відносяться:

- **Моляльна концентрація** – (моляльність, C_m) – відношення кількості (числа моль) розчиненої речовини до маси розчинника. Вказує, скільки моль розчиненої речовини міститься в 1 кг розчинника.

$$C_m = \frac{n_{\text{реч}}}{m_{\text{р-ка}}}; \quad C_m = \frac{m_{\text{реч}} \cdot 1000}{M \cdot m_{\text{р-ка}}}, \quad (\text{моль/кг}),$$

де: $m_{\text{реч}}$ – маса розчиненої речовини, (г);

$m_{\text{р-ка}}$ – маса розчинника, (г);

$n_{\text{реч}}$ – кількість речовини, (моль);

M – молярна маса розчиненої речовини, (г/моль).

Позначення одиниці молярності – моль/кг, 1 кг = 1000г.

- **Молярна концентрація** (молярність, C_M або M) – відношення кількості розчиненої речовини $n_{\text{реч}}$ до об'єму розчину $V_{\text{р-ну}}$. Показує скільки моль розчиненої речовини вміщується в 1 дм³ розчину (1 дм³ = 1 л).

$$C_M = \frac{n_{\text{реч}}}{V_{\text{р-ну}}}; \quad C_M = \frac{m_{\text{реч}}}{M_{\text{реч}} \cdot V_{\text{р-ну}}}, \quad (\text{моль/л; моль/дм}^3).$$

Одиницею розмірності молярної концентрації є моль/дм³ або моль/л.

- **Молярна концентрація еквіваленту речовини** (еквівалентна концентрація або **нормальність**, C_H або n) – відношення кількості еквівалента розчиненої речовини до об'єму розчину. Показує скільки моль еквівалента розчиненої речовини вміщується в 1 дм³ розчину

$$C_H = \frac{n_{\text{екв}}}{V_{\text{р-ну}}}; \quad C_H = \frac{m_{\text{реч}}}{M_{\text{екв(реч)}} \cdot V_{\text{р-ну}}}.$$

Одиницею молярної концентрації еквівалента є г-екв/дм³ або г-екв/л.

- **Титр (Т)** – концентрація стандартного розчину. Показує, яка маса розчиненої речовини (г) міститься в 1 см³ розчину (1 см³ = 1 мл).

$$T = \frac{m_{\text{реч}}}{V_{\text{р-ну}}}; \quad T = \frac{C_H \cdot M_{\text{екв}}}{1000}; \quad T = \frac{C_M \cdot M}{1000}, \quad (\text{г/мл; г/см}^3).$$

Масові концентрації (масова частка, відсоткова, молярна) не залежать від температури; об'ємні концентрації (молярна, нормальна, титр) відносяться до певної температури.

Розчинність для різних речовин коливається в значних межах і залежить від їх природи, взаємодії частинок розчиненої речовини між собою і з молекулами розчинника, а також від зовнішніх умов (тиск, температури і т. д.).

Розчинністю речовини за даних умов називають концентрацію в насиченому розчині. У такому розчині досягається рівновага між речовиною, що розчиняється, і розчином. За відсутності рівноваги розчин залишається стабільним, якщо концентрація розчиненої речовини менша від його розчинності (*ненасичений розчин*), або нестабільним, якщо в розчині міститься речовини більше від його розчинності (*пересичений розчин*).

6.4 РОЗЧИНИ НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ

За термодинамічною ознакою розчини поділяються на *ідеальні* та *реальні*.

Для ідеальних розчинів передбачається, що між компонентами розчину будь-якими взаємодіями можна нехтувати. Отже, будь-яка властивість речовин, що розчиняються, при їх змішанні не повинна змінюватись. Взаємодія між компонентами розчину, яка може бути виражена через ентальпію сольватації $\Delta H_{\text{сольв}}$, служить в певних межах мірою ідеальності розчину.

Д.І. Менделєєв показав, що взаємодія між компонентами розчину може розглядатись як хімічний процес утворення сполук змінного складу – *сольватів*. Цей підхід лежить в основі хімічної або сольватної теорії розчинів. Якщо при кристалізації тверда фаза *містить молекули розчинника, то її називають кристалосольват*.

6.4.1 КОЛІГАТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ

Ті характеристики розчину, які залежать в основному від його концентрації (числа молекул розчиненої речовини на одиницю об'єму або маси розчинника), а не від природи розчиненої речовини, називають *колігативними*.

Наприклад, температура кипіння чистої води при нормальному атмосферному тиску рівна 100 °С, а температура кипіння розчину, який містить 1 моль розчиненої, але недисоціюючої речовини (неелектроліта) в 1000 г води, становить вже 100,52 °С незалежно від природи цієї речовини. Якщо ж речовина (електроліт) дисоціює, утворюючи іони, то температура кипіння збільшується пропорційно зростанню спільного числа частинок розчиненої речовини, яка завдяки дисоціації перевищує число молекул речовини, доданої в розчин.

Іншими важливими колігативними величинами є температура замерзання розчину, осмотичний тиск і парціальний тиск пари розчинника.

6.4.1.1 ЗАКОН ГЕНРІ

Якщо розчинена речовина характеризується великою пружністю пари в порівнянні з пружністю пари розчинника ($p_B \gg p_A$) і при цьому обидва компоненти розчину хімічно інертні, то розчинення такої газоподібної речовини в рідині підлягає *закону Генрі*:

***кількість розчиненого газу при сталій температурі
прямо пропорційна його парціальному тиску***

$$C_i = K_H \cdot p_i,$$

де C_i – розчинність газу в рідинній фазі в стані рівноваги, моль/дм³;

K_H – коефіцієнт пропорційності, що характеризує природу компонентів (сили Ван-дер-Ваальса), або константа Генрі;

p_i – парціальний тиск, Па.

У табл. 6.1 наведені константи Генрі деяких газів для води.

Таблиця 6.1 – КОНСТАНТИ ГЕНРІ ДЛЯ ВОДИ ПРИ 298 °К.

газ	H ₂	He	Ar	N ₂	O ₂	CO ₂
K _H	1131	2649	662	1610	773	29,3

Із закону Генрі виходить, що K_H визначається вибором одиниць тиску та концентрації.

6.4.1.2 ЗАКОНИ РАУЛЯ

Якщо пружність пари розчиненої речовини (B) дуже мала

$$p_B \ll p_A,$$

то його парціальним тиском можна нехтувати (*нелеткий компонент*) і тоді пружність пари над розчином залежатиме тільки від парціального тиску розчинника (A):

$$p_A = p_A^0 \cdot N(B)$$

Це перший (*тонометричний*) закон Рауля –

парціальний тиск (p_A) над розчином прямо пропорційний мольній частці розчиненої речовини – $N(B)$.

Після підстановки

$$N(A) = 1 - N(B)$$

і нескладних перетворень

$$p_A = p_A^0 - p_A^0 \cdot N(B)$$

отримаємо

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = \frac{\Delta p}{p_A^0} = N(B).$$

відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини.

Це закон Рауля для нелеткого розчиненого компонента. З цього закону можна вивести два слідства, які часто формулюють як другий і третій закони Рауля.

На рис. 6.1 наведені залежності *парціальних тисків* $p(T)$ чистого розчинника та двох його розчинів $p'(T)$ і $p''(T)$.

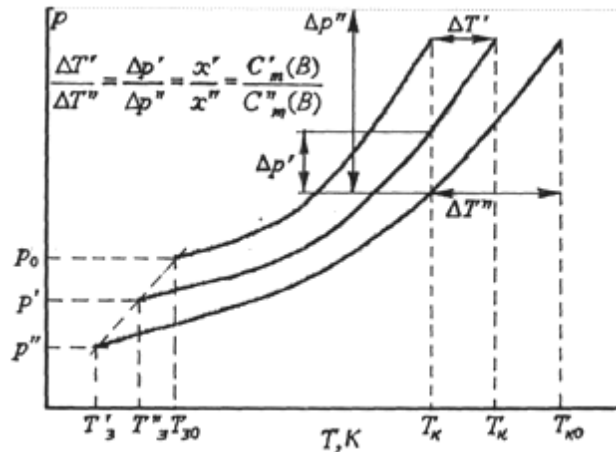


Рис. 6.1 – Залежність підвищення температури кипіння ΔT_K і зниження температури замерзання ΔT_3 розчину від концентрації розчиненої речовини

Виразимо мольну частку x^i через молярну концентрацію C_m^i . Для двокомпонентного розчину

$$x(B) = 1 - x(A)$$

При $C_m(B) \ll 1$ отримаємо

$$x(B) = \frac{C_m(B)}{C_m(B) + C_m(A)} \approx \frac{C_m(B)}{C_m(A)}$$

З подібності трикутників випливає

$$\frac{C_m'(B)}{C_m''(B)} = \frac{x'}{x''} = \frac{\Delta p'}{\Delta p''} = \frac{\Delta T'}{\Delta T''}$$

За визначенням, при $C_m''(B) = 1 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ підвищення температури $\Delta T'$ дорівнює $K_{еб}$ – *ебуліоскопічній* константі для цього розчинника. Тоді підвищення температури кипіння для цього розчину буде пропорційне його *молярній* (незалежній від температури) концентрації:

$$\Delta T_K = K_{еб} C_m(B)$$

Провівши аналогічне дослідження, стосовно зниження температури замерзання розчину, отримаємо:

$$\Delta T_3 = K_{кр} C_m(B),$$

де $K_{кр}$ – *криоскопічна* константа.

Другий (*криоскопічний*) і третій (*ебуліоскопічний*) закони Рауля можна представити таким об'єднаним формулюванням:

зниження температури замерзання і підвищення температури кипіння розчину прямо пропорційне молярній концентрації розчину

$$\Delta T = K \cdot C_m(B),$$

де K – відповідно $K_{кр}$ і $K_{еб}$, які є екстраполяційними величинами від малих концентрацій розчиненої речовини, де виконується цей закон, на $C_m(B) = 1$, де цей закон вже не діє (рис. 6.2).

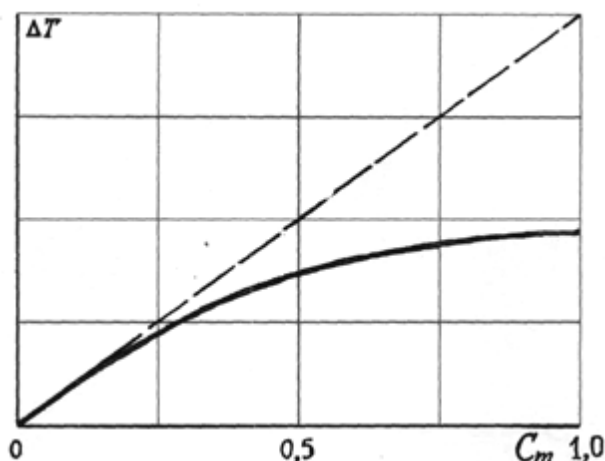


Рис. 6.2 – Ілюстрація справедливості другого та третього законів Рауля для розбавлених розчинів і екстраполяційної природи $K_{\text{еб}}$ і $K_{\text{кр}}$

Для кожного окремого розчинника є своя криоскопічна й ебуліоскопічна константи. У табл. 6.2 наведені $K_{\text{еб}}$ й $K_{\text{кр}}$ для води та бензолу.

Таблиця 6.2 – КРІОСКОПІЧНІ Й ЕБУЛІОСКОПІЧНІ КОНСТАНТИ

Розчинник	$K_{\text{кр}}$	$K_{\text{еб}}$
вода	1,86	0,52
бензол	5,07	2,60

Закони Рауля дозволяють досить легко проводити експериментальне визначення молекулярної маси деяких молекулярних сполук, нездатних до дисоціації в даному розчиннику. Дійсно, молярна концентрація розчиненої речовини може представлятись у вигляді співвідношення

$$C_m = \frac{g(B) \cdot 1000}{M(B) \cdot g(A)},$$

де $g(A)$ – маса розчинника, г;

$g(B)$ – маса розчиненої речовини, г;

$M(B)$ – його мольна маса, г/моль.

Тоді, відповідно, наприклад, криоскопічному закону Рауля

$$\Delta T_{\text{замерзання}} = K_{\text{кр}} \cdot C_m,$$

отримаємо мольну масу розчиненої речовини:

$$M(B) = \frac{K_{\text{кр}} \cdot g(B) \cdot 1000}{g(A) \cdot \Delta T_3}$$

Таким чином, експериментально визначивши ΔT_3 розчину з відомою концентрацією, можна легко обчислити молекулярну масу розчиненої речовини.

6.4.1.3 ОСМОС

Уявимо, що посудина з двома горлами для заливки розчинів розділена напівпроникною мембраною (проникною лише для молекул розчинника) (рис. 6.3). У кожену половину посудини наливаємо розчини, які відрізняються тільки концентрацією.

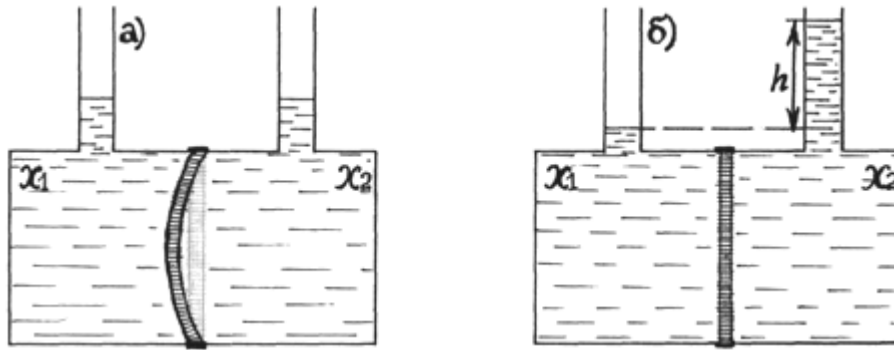


Рис. 6.3. Схема різниці осмотичного тиску при $x_1 < x_2$ при еластичній (а) і жорсткій (б) мембранах

Оскільки мольні частки розчинника по обидві сторони мембрани не збігаються, то прагнення системи до вирівнювання концентрації (*спрямована дифузії*) приведе до переходу частини розчинника на ту половину посудини, де концентрація розчиненої речовини більша. Збільшення кількості розчинника еквівалентне зростанню тиску, і якщо мембрана здатна до деформації, вона зігнеться у бік з меншою концентрацією розчиненої речовини (рис. 6.3а).

Явище, пов'язане зі здатністю проходити крізь мембрану, зокрема тільки молекул розчинника, називається *осмосом*, а зміна тиску, що спричиняється ним, по обидві сторони мембрани – *осмотичним тиском*.

Якщо мембрана жорстка, то на половині з більшою концентрацією кількість розчинника зростатиме до тих пір, поки гідростатичний тиск h (рис. 6.3 б) не стане рівним осмотичному тиску і не припинить осмос.

Явище осмосу надзвичайно різноманітне та багато в чому визначається природою мембрани і компонентів розчину. **Осмотичний тиск** $\pi_{осм}$ – внутрішній тиск розчиненої речовини, чисельно дорівнює тому зовнішньому тиску, який потрібно прикласти, щоб припинити осмос.

Величина осмотичного тиску залежить від температури і концентрації. Цю залежність Вант-Гофф уподобив поведінці ідеального газу, застосувавши до системи відоме рівняння Менделєєва-Клапейрона:

$$pV = nRT$$

За Вант-Гоффом осмотичний тиск розчину чисельно дорівнює тому газовому тиску, який мала би розчинена речовина, будучи переведена в газоподібний стан у тому ж об'ємі та при тій же температурі. Оскільки об'єм обернено пропорційний мольній концентрації, то закон Вант-Гоффа можна записати у вигляді

$$p = \pi_{\text{осм.}} = \frac{m}{M \cdot V} \cdot R \cdot T = C \cdot R \cdot T$$

Оскільки об'єм одного моль газоподібної речовини за нормальних умов дорівнює 22,4 дм³, то осмотичний тиск розчину, який містить 1 моль розчиненої речовини, дорівнює 22,4 атм.

Вимір осмотичного тиску розчину використовується для визначення молекулярних мас навіть розбавлених розчинів, що дозволяє оцінювати молекулярні маси розчинних високомолекулярних сполук, зокрема, біополімерів. Замінивши C у формулі Вант-Гоффа на $C(B)$ для конкретного випадку, тобто співвідношенням:

$$\frac{m(B) \cdot 1000}{M(B) \cdot V}$$

отримаємо рівняння, що дозволяє обчислювати молекулярні маси розчинених речовин:

$$M(B) = \frac{m(B) \cdot R \cdot T \cdot 1000}{\pi_{\text{осм.}} \cdot V},$$

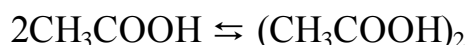
де: $m(B)$ – маса розчиненої речовини, г, V – об'єм розчину, дм³.

Якщо розчини характеризуються однаковим осмотичним тиском, то за Вант-Гоффом їх називають *ізотонічними*. Незалежно від природи розчиненої речовини, ізотонічність є наслідком однакового числа частинок в розчині.

Оскільки при розчиненні реальне число частинок може відрізнятись від числа розчинених молекул, Вант-Гофф ввів поняття *ізотонічного коефіцієнта i* . За визначенням – це відношення числа всіх частинок до розчинених молекул:

$$i = \frac{\text{число всіх частинок в розчині}}{\text{число молекул в розчині}}.$$

У бензоловому розчині оцтової кислоти $i < 1$, бо в цьому розчині число частинок менше від числа молекул, внаслідок реакції асоціації, що проходить у відповідності з рівнянням



Якщо ж в розчині переважає не асоціативний, а дисоціативний або іонізаційний механізми взаємодії, то $i > 1$. Так, у водному розчині оцтова кислота дисоціює



i число частинок стає більше від числа молекул.

6.5 РОЗЧИНИ СЛАБКИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Розчинення деяких речовин супроводжується вивільненням або утворенням іонів. При цьому можливі *дисоціативний* та *іонізаційний* механізми розчинення.

Дисоціативний механізм превалює при руйнуванні іонної кристалічної ґратки під впливом сольватуючого розчинника. Так, іони, складові кристалічної ґратки NaCl, набувають здатності проводити електричний струм в будь-якому з двох випадків руйнування кристалічної ґратки – під впливом теплової енергії (*розплав*) або під впливом сольватуючого розчинника (*розчинення*). Тут в розчин переходять готові іони, оточені молекулами розчинника. Процес взаємодії іонів кристалічної ґратки з молекулами розчинника називається *сольватацією*.

Іонізаційний механізм полягає в тому, що в молекулах газоподібних, твердих і рідких речовин під впливом полярних молекул розчинника збільшується частка іонності настільки, що в розчин можуть переходити сольватовані іони.

6.5.1 ТЕОРІЯ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ

Дисоціація електроліту (розпад на іони) протікає за участю полярних молекул розчинника. На рис. 6.4. представлено процес розпаду на іони кристала хлористого натрію. Полярні молекули води притягуються своїми негативними полюсами до іонів натрію, а позитивними полюсами – до іонів хлору. Безперервний тепловий рух молекул води приводить до відриву іонів натрію і хлору від поверхні кристала.

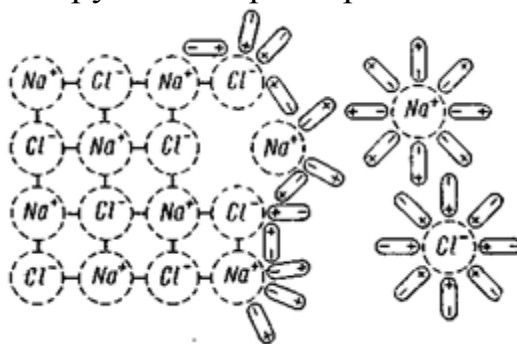


Рис. 6.4 – Схема процесу розпаду кристала NaCl на іони

Ослаблення зв'язків між іонами в кристалічній ґратці за рахунок взаємодії їх з диполями розчинника добре узгоджується із законом Кулона:

$$F = \frac{e_1 \cdot e_2}{\varepsilon \cdot l^2},$$

де F – сила взаємодії між іонами;

e_1 і e_2 – заряди іонів;

l – відстань між центрами іонів в кристалічній ґратці;

ε – діелектрична проникність середовища.

Величина ϵ показує, в скільки разів сила взаємодії між двома зарядами в цьому середовищі (розчиннику) менша, ніж у порожнечі (вакуумі). Чим більша полярність молекул розчинника, тим більша його діелектрична проникність, тим більша його здатність ослабляти при сольватації йонні зв'язки в кристалічній ґратці. Діелектрична проникність води дорівнює 81. Це означає, що у воді сили притягання між іонами в 81 раз менші, ніж у вакуумі. Окрім води, велику діелектричну проникність мають ціановоднева кислота ($\epsilon = 95$) і мурашина кислота ($\epsilon = 62$). У розчинниках, які мають незначну величину діелектричної проникності, наприклад у сульфіді карбону CS_2 ($\epsilon = 2,6$), бензолі C_6H_6 ($\epsilon = 2,3$), електроліти не розпадаються на іони.

Як видно на рис. 6.5, іони, що перейшли в розчин, пов'язані з молекулами води, вони (іони) *гідратовані*. Іони, які після розчинення набули гідратної (у спільному випадку *сольватну*) «оболонки», істотно відрізняються від іонів в кристалі електроліту. Наприклад, безводний сульфат купруму CuSO_4 , що складається з іонів Cu^{2+} і SO_4^{2-} , має білий колір. При розчиненні у воді іони Cu^{2+} приєднують по чотири молекули води, в результаті утворюються гідратовані іони, що мають блакитне забарвлення.

Розпаду на іони піддаються передусім молекули з ковалентним полярним зв'язком. На рис. 6.5 показана дисоціація молекули HCl .

Під впливом диполів води спільна пара електронів переходить до атома хлора, в результаті полярний зв'язок перетворюється на йонний і молекула HCl розпадається на два гідратовані іони:

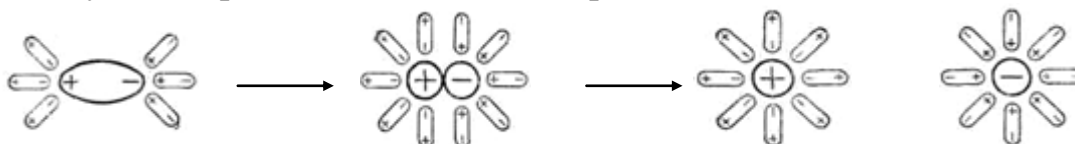


Рис. 6.5 – Схема дисоціації полярної молекули HCl на іони

Залежно від природи розчинника електроліт може бути повністю дисоційований, або поводитись як слабкий електроліт:



У воді рівновага зміщена вправо і розчинений хлористий гідроген дисоційований повністю. У бензолі розчинена HCl поводитьсь як слабкий електроліт – молекули дисоційовані частково.

6.5.2 СТУПІНЬ ДИСОЦІАЦІЇ

Важливою характеристикою електролітів є ступінь дисоціації α :

$$\alpha = \frac{\text{число дисоційованих молекул}}{\text{загальне число молекул}} \cdot 100\%$$

За величиною ступеня дисоціації електроліти поділяються на *слабкі* та *сильні*.

Для сильних електролітів, до яких відносяться деякі мінеральні кислоти, луки і більшість солей, $\alpha > 30 \%$. До слабких відносять деякі мінеральні кислоти (HNO_2 , HCN , H_2SO_3), більшість основ (нерозчинні), практично всі органічні кислоти.

6.5.3 КОНСТАНТА ДИСОЦІАЦІЇ

Найважливішою характеристикою слабого електроліту є *константа дисоціації*.

Розглянемо рівноважну реакцію дисоціації слабого електроліту HAn :



Константа рівноваги K_p цієї реакції і є K_d – константа дисоціації:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{An}^-]}{[\text{HAn}]}$$

Якщо виразити рівноважні концентрації через концентрацію слабого електроліту C і його ступінь дисоціації α , то отримаємо

$$K_d = \frac{C \cdot \alpha \cdot C \cdot \alpha}{C \cdot (1 - \alpha)} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

Це співвідношення називають законом розбавлення Оствальда. Для дуже слабких електролітів при $\alpha \ll 1$ це рівняння спрощується:

$$K_d = C \cdot \alpha^2$$

Тоді

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}}$$

Це дозволяє припустити, що при безмежному розбавленні ступінь дисоціації α наближується до одиниці.

Розглянемо дисоціацію N моль електроліту, який дисоціює на n іонів. Тоді математичний вираз для ізотонічного коефіцієнта можна записати у вигляді:

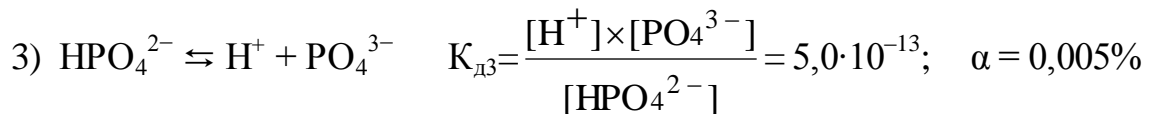
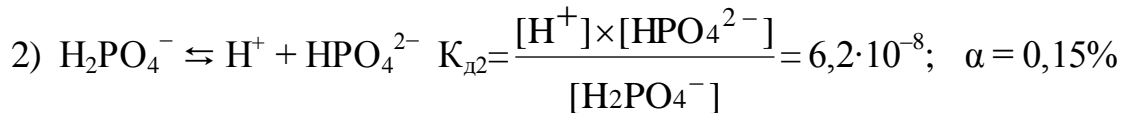
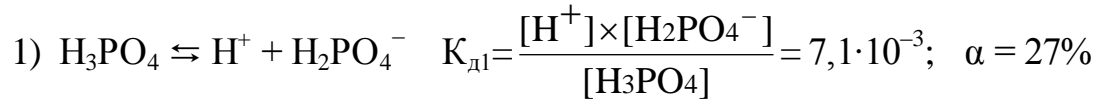
$$i = \frac{(1 - \alpha) \cdot N + \alpha \cdot n \cdot N}{N}$$

Розв'язуючи його відносно α , отримаємо:

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

Визначивши експериментально ізотонічний коефіцієнт, можна знайти ступінь дисоціації α в умовах експерименту.

Кислоти і основи дисоціюють ступінчасто. Кожен ступінь дисоціації характеризується своєю константою. Так, триосновна ортофосфорна кислота H_3PO_4 дисоціює таким чином:



6.5.4 ІОННИЙ ДОБУТОК ВОДИ

Важливе значення має дисоціація води, оскільки, будучи слабким електролітом і звичайним розчинником, вона бере участь в кислотно-основній рівновазі розчинених в ній електролітів.

Вода дисоціює на іони:



При 298 °К її константа дорівнює:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

При настільки малій константі дисоціації концентрація води залишається практично незмінною та дорівнює:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000}{18} = 55,6 \text{ моль/дм}^3.$$

Звідси добуток постійних величин:

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

Чисельну величину добутку іонів, на які дисоціює вода, називають **іонним добутком води** $K_{в}$, який дорівнює:

$$K_{в} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{д} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16}}{18} = 1 \cdot 10^{-14}.$$

Таким чином, в межах 15 – 25 С іонний добуток води $K_{в} = 10^{-14}$. Рівність $[\text{H}^+]$ і $[\text{OH}^-]$ відповідає нейтральному середовищу, в якому концентрації

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7}.$$

6.5.5 ВОДНЕВИЙ ПОКАЗНИК – рН

Для визначення кислотно-основних властивостей розчину користуються водневим показником рН. За визначенням, це негативний десятковий логарифм концентрації іонів гідрогену:

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

Очевидно, що $-\lg [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = -\lg 1 \cdot 10^{-14}$ дає

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Оскільки при дисоціації води утворюється однакова кількість іонів водню і гідроксид-іонів, то ймовірно, що в чистій воді $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}}$ моль/дм³. Тому й маємо відоме в хімії положення про нейтральну реакцію водного розчину при $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/дм³ та $[\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/дм³; кислу реакцію при $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/дм³ та $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$ моль/дм³; лужну реакцію при $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/дм³ та $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$ моль/дм³.

Оскільки концентрації іонів водню і гідроксиду надто малі, то їх виражають у вигляді логарифмів з оберненим знаком та називають ці величини водневим показником (рН) і показником іонів гідроксиду (рОН):

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]; \quad \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-].$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_b = 14,$$

де: $\text{pK}_b = -\lg K_b = -\lg 10^{-14} = 14.$

При нейтральній реакції водного розчину, тобто при рівності іонів водню і гідроксиду, $\text{pH} = \text{pOH} = 7$. При кислій реакції водного розчину $\text{pH} < 7$, $\text{pOH} > 7$. При лужній реакції водного розчину $\text{pH} > 7$, $\text{pOH} < 7$.

Легко переконатися в тому, що взагалі рН розчинів може змінюватись від невеликих негативних значень до величин, що трохи перевищують 14. Так, наприклад, рН розчину NaOH з концентрацією 2 моль/дм³ дорівнює 14,3 (цей та інші приклади наведені в табл. 6.3).

Таблиця 6.3

аккумуляторна кислота	шлунковий сік	лимонний сік	харчовий оцет	апельсиновий сік	розчин H_3BO_3	зерно	молоко	дистильована вода	сироватка крові, вода	морська вода	розчин NaHCO_3	розчин бури $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	розчин $\text{Mg}(\text{OH})_2$	розчин NH_3	вибілюючі засоби	побутовий луг	K_2CO_3	розчин NaOH (2 моль/дм ³)
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14				

6.6 РОЗЧИНИ СИЛЬНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Принципова відзнака сильних електролітів від слабких полягає в тому, що рівновага дисоціації сильних електролітів повністю зміщена праворуч:



а тому константа рівноваги (дисоціації) виявляється величиною невизначеною. Проте, експериментально визначені величини електропровідності, зниження температури замерзання і підвищення температури кипіння у розчинах сильних електролітів відрізняються від тих, які мають бути при повній дисоціації всіх молекул на іони.

Розгледимо як сучасна теорія сильних електролітів тлумачить цю невідповідність з тими уявленнями, якими оперує теорія дисоціації електролітів.

Дебай і Хюккель запропонували модель, яка покладена в основу теорії сильних електролітів, вона постулює:

електроліт повністю дисоціює, але в порівняно розбавлених розчинах ($C = 0,01$ моль/дм³).

Кожен іон оточений оболонкою з іонів протилежного знаку. В свою чергу, кожен з цих іонів *сольватований*. Це оточення називається *іонною атмосферою* (або, як вище зазначалось, «*сольватною оболонкою*»).

Очевидно, що при електростатичній взаємодії іонів протилежних знаків необхідно враховувати вплив іонної атмосфери. При русі катіона в електростатичному полі іонна атмосфера деформується; вона згущується перед ним і розріджується позаду нього. Ця асиметрія іонної атмосфери надає тим більшу гальмівну дію руху катіона, чим вища концентрація електролітів і чим більший заряд іонів.

Таким чином, зниження електропровідності при збільшенні концентрації сильного електроліту зумовлене електростатичною взаємодією іонів. У таких системах саме поняття концентрації стає неоднозначним і повинно замінюватись на *активність*.

Для бінарного одно-однозарядного електроліту



активності катіона (a_+) та аніона (a_-) відповідно дорівнюють:

$$a_+ = \gamma_+ \cdot C_+; \quad a_- = \gamma_- \cdot C_-$$

де C_+ і C_- – аналітичні концентрації відповідно катіона та аніона, γ_+ і γ_- – їх коефіцієнти активності.

Визначити активності кожного іона окремо неможливо, тому для одно-однозарядних електролітів (наприклад, HCl) користуються середніми геометричними значеннями активностей і коефіцієнтів активностей:

$$a_{\pm} = \sqrt{a_+ \cdot a_-};$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \cdot \gamma_-}$$

Коефіцієнт активності за Дебай-Хюккелем залежить принаймні від температури, діелектричної проникності розчинника (ϵ) та *іонної сили* (I); остання є мірою інтенсивності електричного поля, що створюється іонами в розчині.

Для даного електроліту іонна сила виражається рівнянням Дебая–Хюккеля:

$$\lg \gamma = -0,51 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}$$

Іонна сила у свою чергу дорівнює:

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum C_i \cdot z_i^2,$$

де C – аналітична концентрація, моль/дм³;

z – заряд катіона або аніона.

Для одно-однозарядного електроліту іонна сила збігається з концентрацією. Таким чином, розчини NaCl і Na₂SO₄ при однакових концентраціях мають різні іонні сили. Співставлення властивостей розчинів сильних електролітів можна проводити тільки тоді, коли іонні сили однакові; навіть невеликі домішки різко змінюють властивості електроліту.

6.7 КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ХІМІЧНИХ СПОЛУК

Будь-яка речовина в певних умовах може проявляти властивості кислоти й основи по відношенню до будь-якої речовини, включаючи й розчинник.

З часів Арреніуса, за визначенням якого *кислота* у водних розчинах дисоціює на *іони гідрогену* та *аніони кислотного залишку*, а *основа* – на *гідроксид-іони* та *катіони металу*, коло речовин, які беруть участь в реакціях кислотно-основної рівноваги, значно розширився. В наш час загальноприйнятими вважаються протонна теорія Бренстеда-Лоурі та електронна теорія Льюїса.

6.7.1 ТЕОРІЯ БРЕНСТЕДА-ЛОУРІ

Протонна теорія застосовна лише до речовин, які протон містять або приєднують. Згідно з цією теорією кислотою називається речовина, здатна бути *донором* протонів, а основою – речовина, яка може приєднати (*акцептувати*) протон:



За визначенням, HAn – кислота, An⁻ – основа, яка зв'язана з цією кислотою. Будь-якій кислоті відповідає зв'язана з нею основа.



У будь-яку кислотно-основну рівновагу включається взаємодія двох пар зв'язаних кислот і основ.

У певних умовах багато речовин можуть поводитися як кислота або як основа. Ці два поняття нероздільні, а тому правильніше говорити про кислотно-основні властивості даної речовини.

Відповідно до закону діючих мас константи рівноваги реакцій протолізу спряжених кислот і основ у воді зв'язані між собою простим співвідношенням:

$$\text{HAn} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{An}^-$$

$$K_{\text{к-ти}} = \frac{a_{\text{An}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{HAn}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}; \quad \text{при } a_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \quad K_{\text{к-ти}} = \frac{a_{\text{An}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{HAn}}}$$

$$\text{An}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAn} + \text{OH}^-$$

$$K_{\text{осн}} = \frac{a_{\text{HAn}} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{An}^-} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}; \quad \text{при } a_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \quad K_{\text{осн}} = \frac{a_{\text{HAn}} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{An}^-}}$$

Перемноживши константи спряжених кислот і основ, отримаємо:

$$K_{\text{к-ти}} \cdot K_{\text{осн}} = \frac{a_{\text{An}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{HAn}} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{HAn}^-} \cdot a_{\text{An}^-}} = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$$

Замінивши активності:

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad \text{і} \quad a_{\text{OH}^-}$$

на рівноважні концентрації, отримаємо:

$$K_{\text{к-ти}} \cdot K_{\text{осн}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{В}}$$

Добутки констант дисоціації спряжених кислот і основ у водних розчинах дорівнюють іонному добутку води. За відомими $K_{\text{к-ти}}$ ($K_{\text{осн}}$) можна легко знайти значення зв'язаних $K_{\text{В}}$.

6.7.2 ТЕОРІЯ ЛЬЮІСА

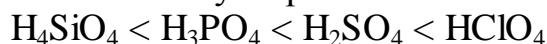
Електронна теорія Льюїса допускає, що участь протона в кислотно-основній рівновазі необов'язкова, тому її називають *апротонною*. Згідно з апротонною (електронною) теорією, кислотою називається речовина, здатна приєднувати електронну пару, а основою – речовина, яка здатна віддавати електронну пару.

При взаємодії донора електронної пари: NF_3 (кислота) та акцептора електронної пари BF_3 (основа) утворюється стійкіше електронне оточення (*октет*) за рахунок донорно-акцепторного (*двоелектронного двоцентрового*) зв'язку.

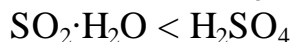
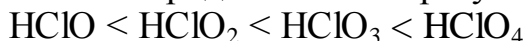
Ні кислота, ні основа протонів не містять.

Ця концепція розширює межі речовин, що проявляють кислотно-основні властивості, включаючи *системи, які віддають протон і приєднують протон*.

Сила кисневмісної кислоти зростає зі збільшенням заряду і зі зменшенням радіуса іона кислотоутворювального елемента:



Для одного й того ж елемента константа дисоціації різних кислот зростає у міру збільшення ступеня окислення кислотоутворювального елемента приблизно на п'ять порядків кожного разу:



В межах однієї групи елементів сила кислоти зменшується у міру збільшення радіусу кислотоутворювального елемента:



Для багатоосновних кислот здатність до депротонізації зменшується у міру збільшення негативного заряду аніона:



При цьому константа дисоціації кожного наступного ступеня зменшується приблизно на п'ять порядків:

$$K_1 : K_2 : K_3 = 1 : 10^{-5} : 10^{-10}$$

6.7.3 БУФЕРНІ РОЗЧИНИ

На стан динамічної рівноваги, в якій знаходиться розчин слабого електроліту, сильно впливає присутність однойменного іона. Так, дисоціація оцтової кислоти протікає за схемою



і для цієї реакції:

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

Додавання до розчину оцтової кислоти її солі



різко збільшує концентрацію іонів CH_3COO^- і зміщує рівновагу у бік утворення недисоційованих молекул кислоти. Її дисоціація тепер нехтовно мала, а концентрація недисоційованих молекул майже дорівнює концентрації кислоти, тоді при

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{кислота}], \text{ та } [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{сіль}]$$

концентрація H^+ дорівнює:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{к-ти}} \cdot \frac{[\text{кислота}]}{[\text{сіль}]},$$

або

$$\text{pH} = \text{pK} \cdot \lg \frac{[\text{кислота}]}{[\text{сіль}]}$$

Отже, концентрація іонів H^+ цього розчину визначатиметься співвідношенням концентрацій кислоти і солі, узятих для його приготування.

Міркуючи аналогічним чином, можна вивести рівняння для розчину слабкої основи та її солі (NH_4OH і NH_4Cl):

$$[OH^-] = K_{осн} \cdot \frac{[основа]}{[сіль]}$$

або

$$[H^+] = \frac{K_B}{K_{осн}} \cdot \frac{[сіль]}{[основа]}$$

З попередніх рівнянь видно, що концентрація іонів гідрогену при розбавленні зберігається, бо відношення

$$[кислота] : [сіль], \quad [сіль] : [основа]$$

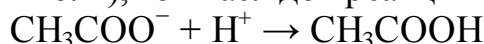
залишаються постійними. Додавання до такої суміші кислоти або лугу приводить до з'ясування надлишкових іонів H^+ аніонами, а OH^- – катіонами. Це зміщує рівновагу дисоціації слабкого електроліту, внаслідок чого концентрація H^+ практично не змінюється.

Розчини, що містять суміш слабкого електроліту і його солі, і зберігають характерні для нього значення рН при розбавленні, додаванні сильних кислот або лугів, називаються *буферними*.

Якщо до одного літра ацетатного буфера, який містить по 0,1 моль оцтової кислоти ($K = 1,86 \cdot 10^{-5}$) та її солі, що має

$$[H^+] = 1,86 \cdot 10^{-5}, \quad pH = 4,73$$

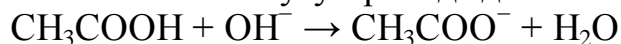
додати 10 см^3 HCl (0,01 моль), то внаслідок реакції



концентрація кислоти збільшиться, а солі зменшиться на 0,01 моль; тоді

$$[H^+] = 1,86 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,1 + 0,01}{0,1 - 0,01}; \quad pH = 4,64.$$

Додавання такої ж кількості лугу приведе до збільшення $[CH_3COO^-]$:



Тоді

$$[H^+] = 1,86 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,1 - 0,01}{0,1 + 0,01}; \quad pH = 4,82.$$

Отже, і в першому, і в другому випадках рН буферного розчину зміниться на 0,09. Легко підрахувати, що додавання до 1 дм^3 води 0,01 моль HCl або $NaOH$ змінить рН на 5 одиниць. Дійсно, якщо у воді рН дорівнює 7, то концентрація $[H^+]$ в розчині HCl з $C_{HCl} = 0,01$ моль/ дм^3 , тобто $pH = 2$; у $NaOH$ з $C_{NaOH} = 0,01$ моль/ дм^3 $pOH = 2$ ($pH = 12$).

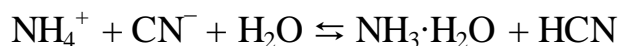
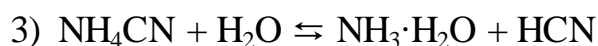
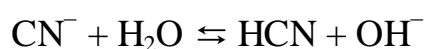
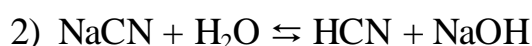
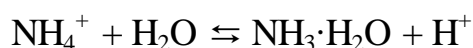
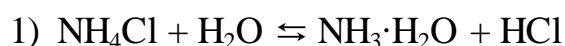
Проте буферні розчини зберігають постійність рН тільки до збільшення певної кількості сильної кислоти або лугу, тобто буферні розчини мають певну «ємність».

Буферна ємність визначається кількістю еквівалентів сильної кислоти або основи, які необхідно додати до 1 дм³ буферного розчину, щоб змінити його рН на одиницю. Очевидно, чим більш концентрований буферний розчин, тим більша його буферна ємність.

6.8 ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ

У водних розчинах солі повністю дисоціюють на катіони та аніони. Окрім них в розчині є іони Н⁺ і ОН⁻, що утворюються унаслідок дисоціації молекул води. Якщо ці іони при взаємодії з іонами солі утворюють погано дисоціюючі сполуки, то йде **гідроліз солі** – реакція розкладання іонів солі іонами води з утворенням слабого електроліту.

Можливість і характер протікання гідролізу визначається природою солі:



У першому випадку гідроліз йде за катіоном і середовище кисле, рН < 7, в другому за аніоном – лужне середовище, рН > 7, а в третьому – за аніоном і катіоном, і величина рН в цьому випадку залежить від відносної сили кислоти та основи, що утворюються; середовище має приблизно нейтральну реакцію, рН ≈ 7.

Солі, утворені сильними основами і сильними кислотами, гідролізу не піддаються.

Константа рівноваги для першого випадку

$$K = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Оскільки $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$, то $K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_2$ – константа гідролізу. Тоді –

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_2 = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Помноживши чисельник і знаменник на $[\text{OH}^-]$, отримаємо

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{В}}}{K_{\text{осн}}}$$

Аналогічно для гідролізу за аніоном –

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{В}}}{K_{\text{к-ти}}}$$

Для гідролізу за катіоном і аніоном одночасно, маємо:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{В}}}{K_{\Gamma} \cdot K_{\text{к-ти}}}$$

Зв'язок константи гідролізу зі ступенем гідролізу виводиться подібно до закону розбавлення Оствальда та записується так:

$$K_{\Gamma} = \frac{C \cdot \alpha_{\Gamma}^2}{1 - \alpha_{\Gamma}}$$

де C – концентрація солі, моль/дм³.

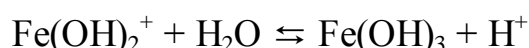
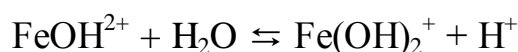
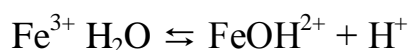
Для малих значень α_2

$$K_{\Gamma} = C \cdot \alpha_{\Gamma}^2 \quad \text{і} \quad \alpha_{\Gamma} = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C}}$$

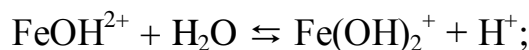
Для багатозарядних катіонів і аніонів гідроліз протікає ступінчасто, причому в основному за 1-им ступенем. Наприклад, для хлориду феруму



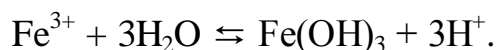
маємо:



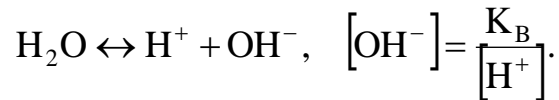
Поширеною помилкою при складанні рівнянь гідролізу є використання відразу більше ніж одної молекули води. Порівняйте:
правильно:



неправильно:



Гідроліз хлориду феруму йде переважно за першим ступенем через накопичення іонів H^+ і недостачу гідроксильних іонів, необхідних для протікання реакції гідролізу:



В результаті гідролізу багатозарядних катіонів утворюються основні солі $\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$, а гідроліз багатозарядних аніонів приводить до утворення кислих солей (NaHCO_3 , NaH_2PO_4).

Явище гідролізу слід враховувати при приготуванні розчинів. Для запобігання гідролізу розчини солей, що піддаються гідролізу за катіоном, необхідно підкисляти.

6.9 ДОБУТОК РОЗЧИННОСТІ

До рівноважних систем слід віднести також і систему важкорозчинних електролітів – його насичений розчин. В цьому випадку ми маємо справу з динамічною гетерогенною рівновагою

осад \rightleftharpoons *насичений розчин*,

наприклад,



У цьому розчині концентрація іонів дуже мала і через це взаємодія їх один з одним практично відсутня.

Константу рівноваги для гетерогенної системи можна записати так:

$$K = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}_k]}$$

концентрацію твердої фази AgCl_k можна вважати за сталу, тоді

$$K \cdot [\text{AgCl}_k] = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = \text{ДР}_{\text{AgCl}} = \text{const}$$

З іншого боку

$$\Delta G_{\text{AgCl}} = \Delta G_{\text{Ag}^+} + \Delta G_{\text{Cl}^-} = \left[\Delta G_{\text{Ag}^+}^\circ \cdot R \cdot T \cdot \ln C_{\text{Ag}^+} \right] + \left[\Delta G_{\text{Cl}^-}^\circ \cdot R \cdot T \cdot \ln C_{\text{Cl}^-} \right]$$

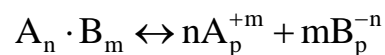
Оскільки

$$\Delta G_{\text{Ag}^+}^\circ, \Delta G_{\text{Cl}^-}^\circ \text{ і } \Delta G_{\text{AgCl}_k}^\circ$$

– сталі величини, то

$$C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{Cl}^-} = \text{ДР}_{\text{AgCl}} = \text{const}$$

У загальному вигляді для рівняння



$$\text{ДР} = [\text{A}^{+m}]^n \cdot [\text{B}^{-n}]^m$$

У насиченому розчині важкорозчинного сильного електроліту добуток концентрації його іонів в ступенях стехіометричних коефіцієнтів при даній температурі є величина стала, яка називається **добуток**

розчинності (ДР). Добуток розчинності характеризує **розчинність важкорозчинного електроліту** при даній температурі.

З двох однотипних солей, наприклад, CaSO_4 ($ДР = 2,5 \cdot 10^{-5}$) та BaSO_4 ($ДР = 1,1 \cdot 10^{-10}$), більшу розчинність має та сіль, у якої ДР більший, тобто CaSO_4 .

Концентрація кожного іона в насиченому розчині електроліту може змінюватись, але при цьому змінюється й концентрація іншого іона так, що добуток концентрацій зберігає колишню величину. Тому, якщо в насичений розчин електроліту ввести деяку кількість одного з іонів, які входять до складу електроліту, то концентрація іншого іона повинна зменшитися і частина розчиненого електроліту випаде в осад, тобто розчинність електроліту знижується від введення в розчин однойменних іонів.

Умовою утворення осаду є збільшення добутку концентрації іонів важкорозчинного електроліту над його добутком розчинності (ДР)



Розчинення осаду важкорозчинного електроліту відбувається за умови, що добуток концентрації його іонів менший від значення величини добутку розчинності (ДР).

ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТА

1. При взаємодії $10 \text{ см}^3 \text{ NaCl}$ з 5 см^3 розчину AgNO_3 з концентрацією $C = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ в осад випав весь AgNO_3 . Знайти молярну концентрацію NaCl .
2. Які розчини називають *ідеальними*?
3. Сформулюйте закони ідеальних розчинів (Рауля та Вант-Гоффа).
4. У чому полягає явище осмосу? Наведіть приклади, де осмос і осмотичний тиск виявляються найяскравіше.
5. Яка з речовин: неелектроліт глюкоза ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) чи два електроліти NaCl і BaCl_2 при еквімолекулярній концентрації здатна до найбільшого зниження температури замерзання водного розчину?
6. Дайте визначення електролітам і неелектролітам.
7. Чим активність електролітів відрізняється від концентрації? Від яких факторів залежить коефіцієнт активності електролітів?
8. Що таке іонна сила розчину електроліту?
9. Які з перерахованих сполук здатні гідролізуватись у водному розчині: NaOH , HCl , NaCl , NaHCO_3 , $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$? Напишіть реакції гідролізу в молекулярній та скороченій іонній формах.
10. Визначте рН розчину солі, яка утворюється в результаті взаємодії гідрогенхлориду та амоній гідроксиду.

11. Визначте рН розчину солі, яка утворюється в результаті взаємодії гідроксиду натрію та карбонатної кислоти.
12. Визначте рН розчину солі, яка утворюється в результаті взаємодії нітратної кислоти з гідроксидом барію.
13. Запишіть в іонній та молекулярній формах рівняння гідролізу солі ZnS. Вкажіть рН середовища.
14. Запишіть в іонній та молекулярній формах рівняння гідролізу солі $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Вкажіть рН середовища.
15. Запишіть в іонній та молекулярній формах рівняння гідролізу солі HCOOK . Вкажіть рН середовища.
16. До яких сполук застосовне поняття *добуток розчинності*?

VII. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

Аналітична хімія – це наука про методи визначення складу та структури хімічних систем. Тут під хімічною системою розуміють або індивідуальну сполуку або суміш речовин.

Предметом вивчення аналітичної хімії як науки є теорія про практику хімічного аналізу:

- розробка і вдосконалення теоретичних основ методів, визначення границь їх застосування та ін.;
- розробка, вдосконалення і виконання різноманітних методів аналізу.

Метою аналітичної хімії як навчальної дисципліни є формування у студентів знань теоретичних основ хімічного аналізу та практичних навичок його виконання.

Теоретичну основу аналітичної хімії складають фундаментальні закони, які ми розглянули в розділах неорганічної хімії – перш за все це:

- закон збереження маси речовини,
- закон сталості складу,
- закон діючих мас,
- закон «еквівалентів»
- вчення про хімічну рівновагу,
- теорія розчинів і т.д.

Аналітична хімія має важливе наукове та практичне значення. Майже всі основні закони були відкриті за допомогою методів аналітичної хімії; вони й зараз набувають найширшого застосування в різних галузях науки та виробництва. Кожна галузь народного господарства має в своєму розпорядженні лабораторію хімічного аналізу (для аналізу сировини, якості продукції й т.д.).

Методи аналітичної хімії використовуються в практичній діяльності спеціаліста з водних біоресурсів та, перш за все, при моніторингу стану

навколишнього середовища – визначенні наявності й кількісного аналізу забруднювальних речовин у гідросфері.

В екологічному ВНЗ аналітична хімія тісно пов'язана з неорганічною, фізичною та колоїдною хімією, фізикою і є основою для вивчення не тільки хімічних (біогеохімії, екологічної хімії, токсикологічної хімії), а й інших спеціальних дисциплін в тому числі й з тих, що стосуються водних біоресурсів.

7.1 ЗАВДАННЯ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ І СТАДІЇ ЇХ ВИРІШЕННЯ

Перед хіміком-аналітиком стоять такі завдання – встановити:

- які компоненти входять в досліджуваний об'єкт,
- в яких кількостях і в якому порядку вони розташовуються,
- який характер взаємозв'язку між окремими компонентами.

Вирішити ці завдання можна за допомогою аналізу, поняття про який вперше було введено ще в 1661 р англійським хіміком Робертом Бойлем. За визначенням Міжнародного союзу хіміків ІЮПАК: аналіз – процедура отримання дослідним шляхом даних про хімічний склад речовини. Залежно від розв'язуваних завдань аналіз поділяють на:

- якісний,
- кількісний,
- структурний,
- системний.

Якісний аналіз проводять для виявлення (відкриття) компонентів досліджуваного об'єкта та його ідентифікації (встановлення автентичності, аналогії з певним еталоном – стандартом). Для неорганічних речовин якісним аналізом відкривають катіони та аніони, в органічних сполуках – елементний склад, функціональні групи.

Кількісний аналіз дозволяє визначення вмісту (кількості) компонентів в досліджуваному об'єкті (їх маси або масової частки).

Структурний аналіз призначений для дослідження структури речовини, тобто встановлення порядку розташування атомів та їх хімічних зв'язків в молекулі речовини.

Системний аналіз служить для визначення характеру взаємозв'язку в системі між молекулами або іонами.

За об'єктами застосування хімічний аналіз можна поділити на:

- технічний (руди, метали, технічна сировина),
- сільськогосподарський (корми, ґрунт, мінеральні добрива),
- харчовий (продукти харчування),
- біохімічний (кров, сеча, шлунковий сік, жовч і т.д.),
- токсикологічний (рослинні й тваринні об'єкти),
- санітарно-хімічний (повітря, вода, ґрунт).

Хімічний аналіз включає в себе такі стадії:

1. Відбір проби для аналізу;
2. Підготовка проби до аналізу;
3. Вимірювання інтенсивності аналітичного сигналу;
4. Обробка результатів.

Проведення хімічного аналізу починають з відбору і підготовки проби до аналізу. Слід зазначити, що всі стадії аналізу пов'язані між собою. Ретельно виміряний аналітичний сигнал може не дати правильної інформації про зміст визначеного компонента, якщо неправильно проведено відбір або підготовку проби до аналізу. Похибка при відборі проби часто визначає загальну точність визначення компонента та робить безглуздим використання високоточних методів. У свою чергу відбір і підготовка проби залежать не тільки від природи об'єкта, що аналізується, а й від вибору способу вимірювання аналітичного сигналу.

Прийоми і порядок відбору проби та її підготовки настільки важливі при проведенні хімічного аналізу, що зазвичай аналітик повинен послідовно виконувати їх відповідно до спеціально розробленого Державного стандарту.

1. Відбір проб

Результат може бути правильним тільки в тому випадку, якщо проба досить *представницька*, тобто точно відображає склад матеріалу, з якого вона була відібрана. Чим більше матеріалу відібрано для проби, тим вона є більш представницькою. Однак з дуже великою пробєю важко працювати, це збільшує час аналізу та витрати на нього. Таким чином, відбирати пробу потрібно так, щоб вона була представницькою і не дуже великою.

Оптимальна маса проби зумовлена неоднорідністю об'єкта що аналізується. Тут слід враховувати розмір частинок, з яких починається неоднорідність, і вимоги до точності аналізу. Для забезпечення показності проби необхідно забезпечити однорідність партії. Якщо сформувати однорідну партію не вдається, то слід використовувати розшарування партії на однорідні частини. Крім іншого, при відборі проб слід враховувати агрегатний стан об'єкта.

Важливо також виконувати умови одноманітності способів відбору проб:

- випадковий відбір
- періодичний,
- шаховий,
- багатоступінчастий відбір,
- відбір «наосліп»,
- систематичний відбір.

Один з факторів, який потрібно враховувати при виборі способу відбору проби – можливість зміни складу і вмісту об'єкта в часі.

Наприклад, змінний склад води в річці, зміна концентрації компонентів в харчових продуктах тощо.

2. Підготовка проб

Як правило, головне на цій стадії – це гомогенізація проби та її розчинення.

Відбір проби газів здійснюють за допомогою скляних (рідше металевих) газових піпеток. В системах, що знаходяться під вакуумом, проби відбирають в евакуйовані посудини – аспіратори. Середня проба газу – характеризує середній склад потоку газу за даний період часу. При зміні швидкості потоку, змінюється й час відбору проби.

Особливість відбору проб рідин полягає у тому, що рідини можуть бути гомогенні та гетерогенні. Перші відбирають піпетками, бюретками чи мірними колбами. Інколи відбирають пробу на різній глибині батометрами, які являють собою циліндричну ємність 1–3 дм³, закриту зверху і знизу. Гетерогенні рідкі проби відбирають за об'ємом і масою. Рідину або гомогенізують (змінюючи температуру, перемішуючи, піддаючи вібраційній дії) або, навпаки, дають осаду осісти.

Початкову тверду сипку пробу (генеральну) гомогенізують методом *квартування* до такої кількості, яка використовується для аналізу (*лабораторна проба*). При розчиненні твердої проби слід врахувати її хімічний склад, хімічні властивості компонентів, які визначають.

Розрізняють «сухі» (термічний розклад, сплавлення, спікання) і «мокрі» (розчинення в кислотах, лугах) способи розчинення проб. Рідше використовують «сухі» методи, тому що тут зростає вірогідність помилки аналізу внаслідок втрати летких сполук при температурній (300-1000 °С) обробці і забруднення проби.

3. Стадія вимірювання

Енергетичний вплив або дія на пробу реагентами зумовлюється до появи динамічних сигналів (зміна забарвлення, фазові перетворення та т.п.). На заключному етапі вимірювання аналітичні сигнали реєструють тим або іншим способом та отримують реєстрограми, світлинами, набором чисел тощо.

Для вираження зв'язку між результатами аналізу і вимірюваними даними використовують зазвичай такі способи:

- табличне зіставлення (якісний аналіз) – схема ходу хімічного систематичного аналізу;
- графічне представлення – для вирішення задач кількісного аналізу. Це криві та діаграми титрування, різні градуювальні графіки;
- функціональні рівняння.

Отримане цифрове значення вимірювання підставляють у формулу, наприклад, у рівняння титрування:

$$V_1 C_1 = V_2 C_2; \quad C_1 = V_2 C_2 / V_1.$$

4. Оцінка результатів вимірювань

Це заключна стадія аналізу, її здійснюють, розраховуючи випадкові та систематичні похибки.

Встановлення хімічного складу речовини відноситься до метрологічних процедур. Пов'язане це з тим, що у аналітичній хімії вимір носить не прямий, а опосередкований характер, оскільки вимірюється не число хімічних частинок, а, наприклад, їх загальна маса, фізичні властивості, витрата реагенту тощо.

Результати кількісного аналізу оцінюють такими метрологічними характеристиками, як *правильність* та *відтворюваність*.

Якщо при паралельних дослідах отримують близькі значення кількостей або концентрацій речовини, що визначається, то результати називають такими, що відтворюються.

Якщо отримані значення близькі до істинного, то говорять про правильність результатів аналізу.

Тому, результати аналізу можуть бути:

- правильними і відтворюваними;
- відтворюваними, але неправильними;
- неправильними або такими, що не відтворюються.

Всі зусилля хіміків-аналітиків спрямовані на розробку методів і методик аналізу, які забезпечують правильні та відтворювані результати.

Результат, отриманий при одноразовому проведенні послідовних операцій, передбачених методикою аналізу, називають *одиничним визначенням*. Отримання кількох результатів одиничних визначень для однієї проби у практично однакових умовах, називають *паралельними визначеннями*.

Результат аналізу – це *середнє значення* результатів паралельних визначень. Він характеризується значенням границь довірчого інтервалу (стандартним відхиленням), а також відтворюваністю і *точністю аналізу*:

$$x \pm \varepsilon_p,$$
$$\Delta = \varepsilon_p \cdot 100 / x \text{ (точність аналізу у \%)}$$

де: x – середнє арифметичне значення; $\varepsilon_p = t_p S_x$ – довірчий інтервал;
 t_p – коефіцієнт Стюдента; S_x – стандартне відхилення.

7.2 ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ

Якісний аналіз полягає у виявленні окремих елементів (або іонів), з яких складається речовина. Досліджуючи якусь нову сполуку, перш за все, визначають, з яких елементів (або іонів), вона складається, а потім вже кількісні відносини, у яких вони містяться в цій сполуці. Тому якісний аналіз речовини, як правило, передує кількісному.

7.2.1 ОСНОВНІ МЕТОДИ ЯКІСНОГО АНАЛІЗУ

Речовини, які аналізують, можуть перебувати у різних агрегатних станах (твердому, рідкому та газоподібному). Тому якісні аналітичні реакції можуть виконуватись «сухим» або «мокрим» шляхом.

Аналіз сухим шляхом здійснюють за допомогою таких прийомів, як проба на фарбування полум'я, отримання кольорового скла («перлів») та розгляд металевих – «корольків». Ці прийоми називають *пірохімічними* («пір» – вогонь).

При виконанні фарбування у полум'ї проби досліджуваної речовини на петлі платинової дротинки вносять у безбарвне полум'я пальника. За характерним забарвленням полум'я дізнаються про присутність того чи іншого елемента. Наприклад,

- натрій забарвлює полум'я у яскраво жовтий колір,
- калій – у фіолетовий,
- мідь і бор – у яскраво-зелений,
- свинець і миш'як – у блідо-блакитний.

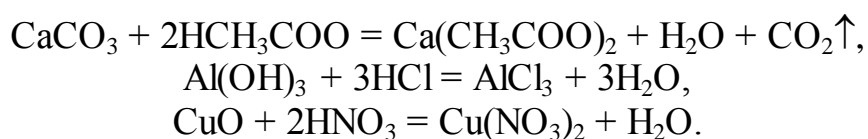
Пофарбоване скло, або *перли*, готують сплавом досліджуваної речовини з бурою $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (гідрофосфату натрію-амонію $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) у вушці платинової дротинки над полум'ям. Забарвлення перла вказує на присутність того чи іншого металу. Наприклад:

- хром забарвлює перл бури у зелений колір,
- кобальт – у синій,
- марганець – у фіолетовий.

Металеві *корольки* утворюються при прожарюванні аналізованих мінералів на дерев'яному вугіллі за допомогою паяльної трубки. За зовнішнім виглядом їх також можна судити про склад випробуваного матеріалу.

Аналіз «сухим» шляхом використовують головним чином у польових умовах для якісного або напівкількісного дослідження природних об'єктів. У лабораторних умовах зазвичай застосовують аналіз «мокрим» шляхом, який ґрунтується на реакціях у розчинах. Звісно, що при цьому досліджувана речовина має бути спочатку переведена у розчин.

Якщо проба не розчиняється у дистильованій воді, то використовують оцтову, соляну, нітратну та інші кислоти. Хімічно взаємодіючи з кислотами, речовина (яка має у своєму складі сіль, гідроксид або оксид) перетворюється на легкорозчинну сполуку:



В отриманому розчині виявляють ті чи інші іони.

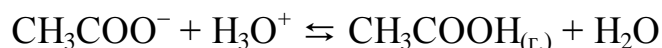
Не всі хімічні реакції придатні для якісного аналізу. Аналітичними є тільки ті реакції, які супроводжуються якимось зовнішнім ефектом, що дозволяє встановити, що хімічний процес відбувається:

- випаданням або розчиненням осаду,
- зміною забарвлення аналізованого розчину,
- виділенням газоподібних речовин.

Розглянемо деякі хімічні аналітичні реакції.

1) Кисотно-основні реакції

Виділення вільної оцтової кислоти при додаванні сильної кислоти (наприклад, соляної або сульфатної) використовується для виявлення ацетат-іонів:

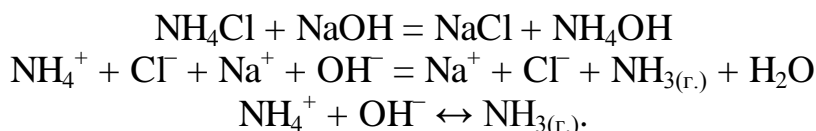


тут позначення г. – газ.

Партнером ацетат-іона у цій реакції є іон водню, який існує у воді в гідратованій формі, формулу якої записують зазвичай як H_3O^+ , правильніше було б записувати:



Аналогічним чином (за виділенням вільного аміаку при дії сильних лугів, наприклад гідроксиду натрію) можна виявити й катіон амонію (NH_4^+):



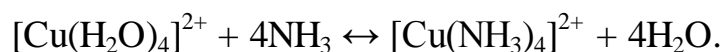
2) Реакції комплексоутворення

Нерідко для визначення у пробах катіонів металів використовують їх здатність утворювати координаційні сполуки

Розчинення малорозчинного хлориду срібла (див. нижче, «реакції осадження») при дії аміаку відбувається внаслідок утворення комплексу срібла:



або, наприклад, у гідратованому іоні Cu^{2+} відбувається обмін молекул води на молекули аміаку з утворенням інтенсивно забарвленого синього аміаку міді ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$):



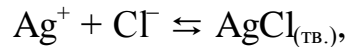
Використовуються також реакції комплексоутворення металів з органічними лігандами:

- 8-оксіхіноліном ($\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$),
- алізарином ($\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$) та ін.

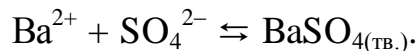
3) Реакції осадження

Нерідко використовують здатність іонів утворювати осад.

Наприклад, іони Ag^+ (або Cl^-) випадають в осад у вигляді малорозчинного хлориду срібла:



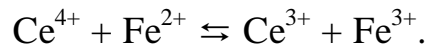
а іони Ba^{2+} (або SO_4^{2-}) осідають у вигляді малорозчинного сульфату барію:



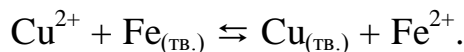
4) Окисно-відновні реакції

Ці реакції, пов'язані з переносом електронів, приваблюють аналітиків тим, що вони можуть протікати у різних формах:

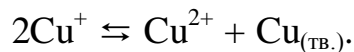
а) *простий обмін* електронами, наприклад, при реакції, що протікає у ході титрування заліза(II) церієм(IV):



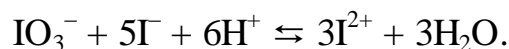
б) *гетерогенні реакції* між іонами у розчині й твердими речовинами:



с) реакції *дисмутації*:

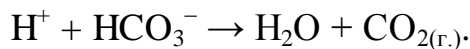


д) реакції *компропорціонування*:

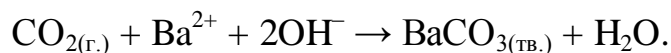


5) Реакції з виділенням газів

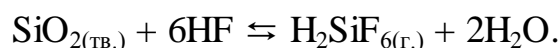
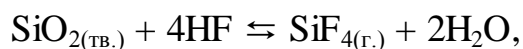
Для виявлення іонів часто використовують реакції з виділенням газів (наприклад, див. наведені вище кислотно-основні реакції). Газ, що виділяється, потім зазвичай вступає в іншу реакцію, яка й використовується для визначення шуканого компонента. Наприклад, для виявлення карбонат-іонів використовують виділення діоксиду вуглецю при дії кислот:



Газ, що виділяється, можна потім виявити за допомогою реакції утворення малорозчинного карбонату барію:



В аналітичному відношенні важливе значення має також ефект, який спостерігається, наприклад, при взаємодії діоксиду силіцію та плавикової кислоти (HF), що супроводжується утворенням летких сполук силіцію з фтором:



Залежно від кількості плавикової кислоти утворюється або тетрафторид силіцію, або летка силіційфтороводнева кислота. Щоб рівновагу зазначених реакцій змістити вправо, необхідно ту воду, що утворюється в процесі, пов'язати додаванням концентрованої сірчаної кислоти. Зсув рівноваги в оберненому напрямку можна використати для виявлення кількості виділених газів, за масою осаду діоксиду силіцію.

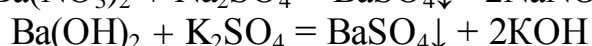
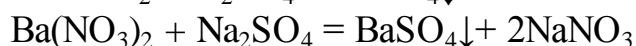
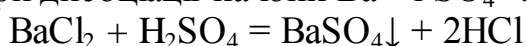
З точки зору ефектів, які спостерігають, всі реакції виявлення можна поділити на чотири групи:

- утворення характерних осадів,
- розчинення осадів,
- поява (або зміна) забарвлення,
- виділення газів.

7.2.2 ЯКІСНІ РЕАКЦІЇ МІЖ ІОНАМИ

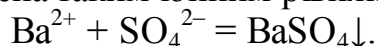
В якісному аналізі мають справу переважно з водними розчинами електролітів, тобто солей, основ і кислот – речовин, які дисоціюють на іони. Можна сказати, що кожен іон має певні властивості, які він зберігає незалежно від присутності у розчині інших іонів. Наприклад, катіон гідрогену, присутній у водному розчині будь якої кислоти, незалежно від її аніона забарвлює синій лакмус у червоний колір та проявляє інші, характерні для нього властивості. Оскільки сильні електроліти практично повністю іонізовані, при змішуванні розчинів в реакцію можуть вступати тільки іони.

Проілюструємо це положення кількома прикладами взаємодії речовин, що дають при дисоціації на іони Ba^{2+} і SO_4^{2-} :



Продуктом наведених тут реакцій, є білий дрібнокристалічний осад сульфату барію ($BaSO_4$), не розчинний в кислотах і лугах.

Отримання одного й того ж продукту при взаємодії трьох пар різних сполук легко пояснюється іонною теорією. Адже сутність наведених трьох реакцій може бути виражена таким іонним рівнянням:



Отже, сульфат барію $BaSO_4$ утворюється щоразу, коли при змішуванні розчинів катіони Ba^{2+} зустрічаються з аніонами SO_4^{2-} . Тому за допомогою сульфат-іонів можна виявляти в розчині катіони Ba^{2+} і, навпаки, за допомогою іонів барію – аніони SO_4^{2-} .

Таким чином, реакції, що відбуваються в розчинах між електролітами, це реакції між іонами. Тому аналітичними реакціями виявляють не хімічні речовини, а утворені ними катіони та аніони. Аналіз «мокрим» шляхом дозволяє вже за результатами якісних випробувань встановити формулу сполуки.

Наприклад, якщо в досліджуваному розчині виявлені тільки іони Na^+ і NO_3^- , то очевидно, що він містить нітрат натрію (натрієву селітру) або, виявивши в досліджуваній речовині катіон Fe^{3+} і аніон SO_4^{2-} , можна вважати, що це сульфат заліза(III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

7.2.3 ЧУТЛИВІСТЬ І СПЕЦИФІЧНІСТЬ АНАЛІТИЧНИХ РЕАКЦІЙ

Проводячи аналітичну реакцію, потрібно суворо дотримуватися певних умов, які залежать від властивостей продукту, що утворюється. При недотриманні цих умов результат не може вважатися достовірним.

Однією з умов виконання реакцій є *середовище* (зазвичай рН) розчину, що аналізується. Наприклад, не можна виявляти іон Ca^{2+} дією оксалату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ в присутності сильної кислоти, тому що оксалат кальцію CaC_2O_4 розчиняється у сильних кислотах. Осад хлориду срібла AgCl , розчинний у аміаку NH_4OH , не можна отримати в аміачному середовищі. Якщо осад речовини випадає тільки у нейтральному середовищі, то його попередньо нейтралізують кислотою або лугом. Наприклад, осад гидротартрата калію $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ можна отримати тільки у нейтральному середовищі.

Іншою умовою виконання реакцій є підтримання необхідної *температури* розчину. Більшість аналітичних реакцій виконують «на холоді», тобто при кімнатній температурі або навіть при охолодженні пробірки. Це необхідно, наприклад, при осадженні гексагідроксостібіата(V) натрію $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ або гидротартрата калію. Деякі реакції проходять тільки при нагріванні до певної температури. Так, виявлення іона NH_4^+ дією луку на досліджуваній розчин виконують при нагріванні.

Не менш важливо, щоб в досліджуваних пробах була досить висока *концентрація* шуканого іона. Якщо в ході реакції утворюється малорозчинна сполука, яка випадає у осад навіть при дуже невеликій концентрації шуканого іона, то говорять, що така реакція *високочутлива*. Якщо ж утворюється сполука помітно розчинна у воді, то реакцію вважають *малочутливою*. Такі реакції можна використовувати як аналітичні лише при високій концентрації шуканого іона у розчині (або при утворенні забарвленої сполуки).

Чутливість реакцій характеризують кількісно за допомогою двох величин:

- мінімум, який визначається;
- мінімальна концентрація визначення.

Мінімум, який визначається – це найменша кількість іона, яку вдається виявити за допомогою даної реакції (при дотриманні необхідних умов). Виражають такий мінімум в мільйонних частках грама – *мікрограмах* (мкг), іноді його позначають літерою γ

$$1\gamma = 1 \text{ мкг} = 10^{-6} \text{ г.}$$

Наприклад, при виявленні іона K^+ у вигляді гексахлороплатината(IV) калію ($K_2[PtCl_6]$) мінімум який визначається становить 0,1 мкг.

Мінімальна концентрація визначення показує, при якому розведенні розчину реакція ще дає позитивний результат. При виявленні іона K^+ у вигляді $K_2[PtCl_6]$ мінімальна концентрація виражається відношенням 1:10000. Отже, таким методом катіон K^+ можна виявити, якщо на 1 г його в розчині припадає не більше 10000 см³ води.

У якісному аналізі застосовують тільки ті реакції, де мінімум, який визначається, не перевищує 50 мкг, а мінімальна концентрація визначення нижча, ніж 1:1000. Чутливість реакцій сильно залежить від умов їх виконання, а саме:

- концентрації реактивів,
- тривалості їх дії,
- способу спостереження зовнішнього ефекту,
- температури,
- присутності сторонніх речовин і т.д.

Крім чутливості, велике значення для аналізу має *специфічність реакції*.

Специфічною називають таку реакцію, яка дозволяє виявити іон в присутності будь-яких інших іонів. Наприклад, специфічна реакція виявлення іона NH_4^+ дією лугу при нагріванні, тому що в цих умовах аміак NH_3 може виділятися тільки з солей амонію:



Специфічною є й широко відома реакція на йод з крохмалем.

Однак специфічних реакцій небагато. Значно більше поширені так звані *селективні* або *вибіркові* реакції, які дають подібний зовнішній ефект з кількома іонами. Наприклад, оксалат амонію утворює осад з обмеженим числом катіонів (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} та ін.). Чим менше таких іонів, тим більше виражена вибірковість (селективність) аналітичної реакції.

Груповими реактивами називаються реактиви, які однаково реагують з рядом іонів і можуть застосовуватись для відокремлення цілої групи схожих іонів від інших іонів. Іноді сторонній іон, коли він присутній в розчині, не взаємодіє безпосередньо з реактивом, що додається, але знижує чутливість реакції. В міру збільшення концентрації стороннього іона негативний вплив його посилюється. Нарешті, при деякому граничному відношенні концентрацій шуканого іона та стороннього іона реакція стає недостовірною. Наприклад, катіон Pb^{2+} можна виявити у вигляді йодиду свинцю PbI_2 дією йодиду калію в присутності стороннього іона Cu^{2+} , але тільки в тому випадку, якщо концентрація Cu^{2+} перевищуватиме концентрацію Pb^{2+} не більше ніж в 25-30 разів.

Щоб усунути вплив сторонніх іонів, іноді користуються так званими *маскуючими засобами*, які переводять заважаючі іони в мало дисоціюючі або комплексні сполуки. При цьому концентрація сторонніх іонів в розчині знижується, а перешкоди усуваються.

Чутливість реакції залежить від багатьох факторів і може підвищуватись, якщо тим чи іншим чином вдається збільшити концентрацію шуканого іона в розчині. Збагатити розчин тим або іншим іоном і, тим самим, підвищити чутливість реакції можна за допомогою іонного обміну, екстрагування сполук органічними розчинниками, шляхом співосадження та іншими методами (дистиляцією, електролізом, видаленням домішок флотацією і т.п.).

7.3 ДРОБОВИЙ І СИСТЕМАТИЧНИЙ АНАЛІЗ

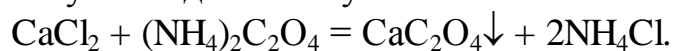
Специфічні реакції дозволяють виявляти іон в окремій порції розчину, що аналізується, не враховуючи присутності інших іонів. При цьому послідовність виявлення іонів може бути довільною.

Дробовим аналізом називають визначення іонів в окремих порціях аналізованого розчину, яке проводять в будь-якій послідовності за допомогою специфічних реакцій.

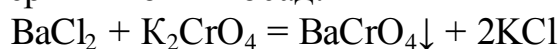
Дробовий аналіз зазвичай застосовують в тих випадках, коли склад досліджуваного матеріалу досить добре відомий і потрібно тільки перевірити відсутність деяких домішок. Проведення дробового аналізу неможливе лише в тому випадку, коли використовуються неспецифічні реакції, а сторонні іони, що заважають, усунути не вдається. У таких випадках застосовують систематичний хід аналізу.

Систематичним аналізом – називається певна послідовність виконання аналітичних реакцій, при якій кожен іон виявляють після того, як будуть виявлені та вилучені інші іони, що заважають визначенню шуканого іона.

Припустимо, що розчин потрібно випробувати на присутність катіона Ca^{2+} , але в ньому одночасно знаходиться іон Ba^{2+} . Катіон Ca^{2+} зазвичай виявляють у вигляді оксалату:



Ця реакція досить чутлива, але не специфічна, тому що оксалат амонію дає білий кристалічний осад не тільки з Ca^{2+} , а й з Ba^{2+} . Тому перед виявленням Ca^{2+} , необхідно перевірити, чи присутній в розчині іон Ba^{2+} . Його можна виявити в окремій порції розчину, діючи хроматом калію, з яким Ba^{2+} дає характерний жовтий осад:



Присутність Ca^{2+} не буде заважати виявленню Ba^{2+} в цій реакції бо хромат кальцію CaCrO_4 добре розчиняється у воді. Подальший хід аналізу залежить від результату проведеного випробування.

Якщо Ba^{2+} відсутній, то в іншій порції розчину можна виявляти катіон Ca^{2+} , діючи оксалатом амонію $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Якщо ж катіон Ba^{2+} присутній, то для виявлення Ca^{2+} , треба повністю видалити з розчину іони Ba^{2+} . Для цього на весь розчин діють надлишком хромату калію K_2CrO_4 і, після того як Ba^{2+} буде повністю в облозі у вигляді хромату барію BaCrO_4 , відокремлюють осад і визначають Ca^{2+} .

Таким чином, в систематичному аналізі застосовують не тільки реакції виявлення окремих іонів, але також і реакції відокремлення їх один від одного.

Поділ іонів найчастіше ґрунтується на різній *розчинності* аналогічних солей (наприклад, BaCrO_4 і CaCrO_4). Нерідко для цього використовують й різну *леткість* сполук. Так, відділення катіона NH_4^+ від катіонів Na^+ , K^+ і Mg^{2+} проводять шляхом випаровування розчину і прожарювання сухого залишку. При цьому нестійкі солі амонію розкладаються, випаровуються, і іони Na^+ , K^+ і Mg^{2+} звільняються від домішок, які заважають аналізу.

Відокремлюючи один іон від іншого, потрібно уважно стежити за повнотою цього поділу, без якого результати аналізу будуть помилковими. Наприклад, при неповному видаленні іона NH_4^+ можна в подальшому знову відкрити K^+ і Na^+ , бо з реагентами на ці катіони взаємодіють і солі амонію.

Таким чином, систематичний і дробовий аналізи взаємно доповнюють один одного і кожен з них має свою галузь застосування.

7.3.1 АНАЛІЗ КАТІОНІВ

При систематичному аналізі застосовується розподіл катіонів та аніонів на *аналітичні групи*.

Найбільш зручна класифікація катіонів, розроблена Н.А. Меншуткіним ще в 1871 р., яка використовується до теперішнього часу. Всі існуючі нині класифікації передбачають розділення катіонів на 6 аналітичних груп (див. табл. 7.1.) з урахуванням їх властивостей:

- 1) різна розчинність хлоридів, карбонатів, сульфатів або гідроксидів;
- 2) амфотерність деяких гідроксидів;
- 3) здатність деяких гідроксидів утворювати комплексні аміакати.

7.3.1.1 ПЕРША АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ

Майже всі солі калію, натрію, амонію і більшість солей магнію добре розчиняються у воді. Тому групового реактиву, який осаджував би всі чотири катіони (K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+}), немає.

Калій і натрій відносяться до першої групи періодичної системи елементів і утворюють сильні луги. Гідроксид амонію є слабкою основою,

але катіон амонію близький за властивостями до катіона калію і утворює кілька аналогічних малорозчинних солей.

Соли амонію розкладаються при нагріванні та можуть вилучатись з проби прожарюванням.

Гідроксид магнію – слабка основа, погано розчинна у воді. Важкорозчинні також фосфат магнію та його карбонат. Гідроксокарбонат магнію розчиняється в надлишку солей амонію і при дії карбонатом амонію в присутності хлориду амонію в осад не випадає. Тому при систематичному аналізі іон магнію залишається в розчині з катіонами I-ї групи. Це є причиною, за якою він віднесений до цієї групи.

При систематичному аналізі катіони калію, натрію та магнію виявляють в останню чергу, тому що катіони інших груп заважають їх виявленню і повинні вилучатись.

Таблиця 7.1 – КЛАСИФІКАЦІЯ КАТІОНІВ НА АНАЛІТИЧНІ ГРУПИ

№	Катіони	Групова характеристика	Груповий реагент	Утворені сполуки
I.	K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+}	Соли та гідроксиди розчинні в воді	–	–
II.	Ca^{2+} Ba^{2+} Sr^{2+}	Карбонати нерозчинні у воді, але розчинні в кислотах. Сульфати нерозчинні у воді та в кислотах	$(NH_4)_2CO_3$ 2н. розчин	$CaCO_3 \downarrow$, $BaCO_3 \downarrow$, $SrCO_3 \downarrow$ Аморфні осаді білого кольору
III.	Fe^{2+} Fe^{3+} Mn^{2+} Zn^{2+} Al^{3+} Cr^{2+}	Сульфіді нерозчинні у воді, але розчинні в кислотах. Гідроксиди нерозчинні в воді, але можуть розчинятися в кислотах	$(NH_4)_2S$ бн. розчин	$FeS \downarrow$, $Fe_2S_3 \downarrow$ – чорні осаді, $MnS \downarrow$ – рожевий, $ZnS \downarrow$ – білий, $Al(OH)_3 \downarrow$ – білий, $Cr(OH)_3 \downarrow$ – сіро-зел.
IV.	Ag^+ Pb^{2+} Hg_2^{2+}	Хлориди нерозчинні в воді	HCl 2н. розчин	$AgCl \downarrow$, $PbCl_2 \downarrow$, $Hg_2Cl_2 \downarrow$ – осаді білого кольору
V.	Cu^{2+} Co^{2+} Ni^{2+} Cd^{2+} Bi^{3+}	Гідроксиди та основні солі нерозчинні у воді, але розчинні в надлишку аміаку	NH_4OH 2н. розчин	$Cu(NH_3)_4^{2+}$ – синій $Co(NH_3)_4^{2+}$ – жовтий $Ni(NH_3)_4^{2+}$ – синій $Cd(NH_3)_4^{2+}$ – білий $Bi(OH)_2Cl \downarrow$ – білий

VI.	Sn^{2+} Sn^{4+} Sb^{3+} Sb^{5+} As^{3+} As^{5+}	Гідроксиди амфотерні. Сульфіди нерозчинні у воді, але розчинні в розчинах сульфідів Na, K і амонію	NaOH, KOH, NH ₄ OH, Зн. розчини	$\text{Sn(OH)}_2\downarrow$ $\text{H}_4\text{SnO}_4\downarrow$ $\text{HSbO}_2\downarrow$ $\text{HSbO}_3\downarrow$ білі осади, розчинні у надлишку лугів
-----	--	---	---	--

У водних розчинах катіони I-ї групи безбарвні, а утворені ними солі мають забарвлення тільки в тих випадках, коли в їх склад входять пофарбовані аніони, наприклад: перманганат, хромат або дихромат-іони.

Катіони першої аналітичної групи містяться в ґрунтах як в рухомому, доступному для засвоєння рослинами стані, так і у зв'язаному. Їх вносять в ґрунт у вигляді мінеральних добрив:

- калій у вигляді – калійної селітри, сульфату, хлориду та інших солей;
- натрій – складова частина чилійської селітри (NaNO_3);
- магній входить до складу доломіту $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$;
- іон амонію міститься в амонійній селітрі, сульфат і хлориді амонію, в амофосі $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ та діамофосі $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Іони калію, магнію, амонію необхідні для мінерального живлення рослин. Великий вміст солей натрію вказує на засоленість ґрунтів. Аналіз витяжок з ґрунту на наявність цих катіонів використовують для визначення придатності ґрунтів для вирощування різних культур.

Оцінка якості природних вод включає проби на присутність іонів амонію. Наявність у воді аміаку та солей амонію є ознакою забрудненості води, тому що ці сполуки утворюються при гнитті білків.

7.3.1.2 ДРУГА АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ

Катіони II-ї групи (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}), на відміну від катіонів I-ї групи, утворюють малорозчинні у воді карбонати. Тому їх осаджують дією карбонату амонію, який є груповим реагентом.

Осади карбонатів кальцію, барію та стронцію можна отримати й при дії на розчин карбонатами натрію та калію. Але при систематичному аналізі користуватися цими реактивами неможливо, тому що разом з ними в досліджуваній розчин вводяться іони Na^+ і K^+ .

Використання карбонату амонію виправдано тим, що іон NH_4^+ можна попередньо відкрити дробовим методом. З солей кальцію, барію і стронцію також не розчинні сульфати, фосфати та оксалати. Однак осадження сульфатною кислотою проводиться рідко, тому що сульфати не розчинні в сильних кислотах і лугах і з великими труднощами знову переводяться в розчин. Осадження фосфатною та щавлевою кислотою не

проводять з тієї причини, що присутність в розчині фосфат і оксалат-іонів ускладнює аналіз.

Сульфідні цих елементів, на відміну від катіонів III-ї, IV-ї та V-ї груп, добре розчинні у воді. У водних розчинах катіони II-ї групи безбарвні.

Солі кальцію використовують для поліпшення ґрунтів:

- в сильно кислі ґрунти для нейтралізації вводять вапняк CaCO_3 ;
- в солонуваті – гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Кальцій входить до складу мінеральних добрив:

- фосфоритного борошна $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$,
- суперфосфату $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaSO}_4$,
- кальцієвої селітри $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ і т.д.

Розчинний гідрокарбонат кальцію $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ міститься в природних водах, надаючи їм тимчасову твердість.

Арсеніт і арсенат кальцію використовують як сільськогосподарські отрути.

Іони барію отруйні. Карбонат і хлорид барію використовують в сільському господарстві як отрути. Тому виявлення іонів барію проводять при розпізнаванні отрутохімікатів.

Радіоактивний ізотоп стронцію ^{90}Sr , що утворюється при ядерних реакціях, становить велику небезпеку для здоров'я та життя.

7.3.1.3 ТРЕТЯ АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ

До III-ї групи відносять катіони Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{2+} . Вони характеризуються великою різноманітністю властивостей.

Алюміній та цинк проявляють постійну валентність. Гідроксиди цих елементів і хрому мають амфотерні властивості, які використовують для відокремлення алюмінію, хрому та цинку від інших катіонів III-ї групи:

- алюміній утворює іони Al^{3+} і AlO^{2-} ,
- цинк – іони Zn^{2+} і ZnO_2^{2-} ,
- хром – Cr^{2+} і CrO^{2-} .

Ферум, манган і хром проявляють змінну валентність:

- ферум утворює іони Fe^{2+} , Fe^{3+} , FeO_4^{2-} ;
- манган – іони Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , MnO_4^{2-} і MnO_4^- ;
- хром – Cr^{3+} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Зміна валентності цих елементів здійснюється порівняно легко, тому для них характерні окисно-відновні реакції.

Гідроксиди феруму та мангану мають основні властивості, розчиняються в кислотах, але не розчиняються в лугах. Гідроксиди всіх катіонів третьої групи не розчинні у воді, але можуть переходити в колоїдний стан. Солі більшості елементів цієї групи утворюють забарвлені розчини.

Катіони III-ї групи утворюють сульфіді, нерозчинні у воді, але розчинні в кислотах. На відміну від них сульфіді I-ї та II-ї групи розчиняються у воді, а сульфіді IV-ї та V-ї групи катіонів нерозчинні в кислотах. Тому в якості групового реагента використовують сульфід амонію. Інші розчинні сульфіді, які так само осаджують катіони III-ї групи, не можна використовуватись як груповий реагент, тому що з ними в розчин будуть додані катіони I-ї та II-ї груп.

Залежно від впливу на них гідроксиду амонію в присутності хлориду амонію, катіони III-ї групи слід поділяти на дві підгрупи:

- IIIа-підгрупа – катіони алюмінію, хрому (III), феруму (III), які осаджуються у водних розчинах аміаку в присутності хлориду амонію;
- IIIб-підгрупа – катіони феруму (II), мангану (II), цинку, які не осаджуються в таких умовах.

Подібно катіонам II-ї групи та магнію, катіони III-ї групи утворюють важкорозчинні карбонати і гідрофосфат. Крім того, вони мають здатність утворювати комплексні сполуки.

Відкриття та кількісне визначення катіонів III-ї групи пов'язане головним чином з аналізом ґрунтів, мікродобрих, рослинного і тваринного матеріалу, продовольчої сировини і продуктів харчування (особливо дитячих і дієтичних), тому що ці катіони мають найважливіше біологічне значення.

Алюміній у великих кількостях міститься в кислих підзолистих ґрунтах, знижуючи врожайність багатьох культур. Солі алюмінію зазвичай застосовують для очищення природних вод.

Ферум міститься в тканинах практично всіх рослин і тварин. Він входить до складу гемоглобіну крові тварин, бере участь в синтезі хлорофілу зелених рослин. При нестачі феруму в ґрунті у рослин розвивається хлороз – це відсутність зеленого забарвлення через недостатній вміст хлорофілу. Надлишок феруму в ґрунті так само шкідливий для рослин. Солі феруму (лактат, сульфат, гліцерофосфат) застосовують у ветеринарії як антианемічні засоби.

Манган, цинк, хром – мікроелементи, необхідні для нормального перебігу обмінних процесів у рослин і тварин. Недолік мангану в ґрунті сприяє розвитку у них різних специфічних захворювань; в крові – призводить до виникнення «манганового рахіту».

Нестача цинку веде до порушення синтезу хлорофілу, вітамінів, ауксинів у рослин, вітамінів і ферментів у тварин і людини. Надлишок цинку в ґрунтах, продуктах харчування, сировині є токсичним для людини, тварин і рослин. Згідно з гігієнічними нормативами якості та безпеки продовольчих продуктів і сировини гранично допустимий вміст цинку не повинен перевищувати: в м'ясі – 70,0 мг/кг, в молоці – 5,0 мг/кг, в яйці – 50,0 мг/кг.

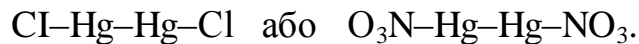
7.3.1.4 ЧЕТВЕРТА АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ

IV-а група об'єднує катіони срібла (Ag^+), свинцю (Pb^{2+}), і ртуті (Hg_2^{2+}). Загальною властивістю цих катіонів є здатність осаджуватись під дією розведеної соляної кислоти та її солей у вигляді хлоридів – осадів білого кольору. Тому соляна кислота є груповим реагентом для катіонів цієї групи.

Катіони IV-ї групи так само утворюють нерозчинні сульфідні чорного кольору, які на відміну від катіонів V-ї групи, не розчиняються в розчинах сульфідів натрію, калію та амонію. Малорозчинні у воді також фосфати і карбонати катіонів IV-ї групи. Розчинні солі піддаються гідролізу та їх розчини мають кислу реакцію.

В окисно-відновних реакціях катіони IV-ї групи виступають в ролі окисників і відновлюються до вільних металів.

У водних розчинах катіони срібла, свинцю та ртуті(I) безбарвні. Сполуки ртуті(I) містять угруповання $-\text{Hg}-\text{Hg}-$, в яких один з двох зв'язків кожного атома ртуті використовують на сполучення з іншим. Солі ртуті(I) мають будову



У цих сполуках на два атоми ртуті припадає два позитивних заряди, тому ртуть в цих сполуках є одновалентною, а в результаті дисоціації цих сполук утворюється складний іон Hg_2^{2+} .

Сполуки катіонів IV-ї групи мають важливе біологічне значення.

Іони срібла мають бактерицидну дію. Нітрат срібла застосовують у медицині та ветеринарії при ерозіях, виразках, екземі.

Металева ртуть і більшість її сполук дуже отруйні. Найбільш токсичні для тварин і людини: хлорид (сулема), йодид ртуті (II) та органічні ртутні препарати, що застосовуються для протруєння насіння: гранозан, етилмеркурхлорид, етилмеркурфосфат. Ці сполуки порушують вуглеводний і кальцієвий обмін, функції нирок, печінки, ендокринних залоз, центральної нервової системи внаслідок блокади сульфогідрильних груп ферментів. Хлорид ртуті(I) або каломель (Hg_2Cl_2) не отруйна, її використовують в медицині та ветеринарії як проносне, антисептичний і сечогінний засіб.

Викиди ртуті в навколишнє середовище в результаті діяльності людини дуже значні. Загальна (природна та антропогенна) емісія ртуті в атмосферу становить понад 6000 т щорічно, причому менше половини – 2500 т складають надходження від природних джерел. Значні кількості ртуті надходять у водні об'єкти зі стічними водами підприємств, які виробляють барвники, пестициди, фармацевтичні препарати, деякі вибухові речовини. Теплові електростанції, що працюють на вугіллі,

викидають в атмосферу сполуки ртуті, які в результаті мокрих і сухих опадів потрапляють у водні об'єкти.

Сполуки свинцю також отруйні. До найбільш токсичних відносяться нітрат, ацетат, гідроксохлорид свинцю й тетраетилсвинець. Забруднення повітря, ґрунту і води сполуками свинцю відбуваються в результаті викиду їх промисловими підприємствами та з вихлопними газами автотранспорту.

Ацетат свинцю та оксид свинцю використовуються в медицині та ветеринарії як в'язучі та протизапальні засоби у формі примочок, компресів, мазей і пластирів.

Свинець надходить в навколишнє середовище з промисловими та побутовими відходами, тому вміст його необхідно постійно контролювати. До побутових джерел надходження свинцю слід віднести:

- відпрацьовані свинцеві акумуляторні батареї,
- кабелі, що втратили споживчі властивості,
- лакофарбові покриття (особливо випущені в минулі десятиліття),
- вироби з кришталю, свинцеве скло, кераміка,
- паяні вироби, в тому числі й консервні бляшанки,
- деякі гумові вироби.

У продуктах сміттєпереробки вміст свинцю від сотень до тисяч разів перевищує вміст його в земній корі, тобто досягає 0,16-1,6 %. Іони свинцю в кількостях, які значно перевищують фонові значення, визначають в ґрунті навколо аеропортів. Відповідно до санітарних норм вміст свинцю, наприклад, у воді не повинен перевищувати 0,1 мг/л.

У містах з низьким і середнім рівнем забруднення, споживання населенням свинцю з продуктами харчування коливається від 14 до 68 мкг/д, тоді як в районах з промисловими джерелами цей показник становить 48-163 мкг/д.

7.3.1.5 П'ЯТА АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ

Катіони V-ї групи (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+}) утворюють нерозчинні у воді сульфіді, гідроксиди та основні солі. Гідроксид амонію, який використовують як груповий реагент, утворює з катіонами V-ї групи, яскраво забарвлені основні солі, які, крім солей вісмуту, розчинні в надлишку аміаку. Утворені при цьому комплексні солі – аміакати, також мають характерне забарвлення. У водних розчинах майже всі катіони V-ї групи пофарбовані.

Катіони міді, кадмію і вісмуту, крім того, утворюють комплексні сполуки з ціанідами та йодідами. У реакціях окислення-відновлення катіони п'ятої групи поведуться як окисники і відновлюються до вільних металів.

Об'єктами якісного аналізу на присутність катіонів міді, кобальту, нікелю, кадмію та вісмуту є водоймища, ґрунти, рослини, добрива, сільськогосподарська сировина, продовольчі продукти.

Мідь входить до складу добрив і сільськогосподарських отрут, наприклад:

- мідного купоросу ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),
- паризької зелені – змішаного ацетат-арсеніта міді(II) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$,
- бордоської рідини – розчин мідного купоросу у вапняному молоці $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Мідь необхідна для нормальної життєдіяльності рослин і тварин, тому що входить до складу ферментів, впливає на білковий та вуглеводний обмін. Сульфат і карбонат міді використовують у ветеринарії як антигельмінтики. Мідь віднесена до токсичних елементів. Гранично допустимий вміст міді:

- у м'ясних продуктах 5 мг/кг,
- у молоці 1 мг/кг,
- у яйці – не більше 3 мг/кг.

Кобальт входить до складу вітаміну B_{12} . Знижений вміст цього мікроелемента у ґрунтах, рослинах, кормах і харчових продуктах негативно позначається на зростанні сільськогосподарських культур, продуктивності тварин і впливає на розвиток людини.

Вміст кадмію в об'єктах навколишнього середовища знаходиться під пильною увагою екологів. Найбільш інтенсивні джерела забруднення навколишнього середовища кадмієм – металургія та гальванотехніка, а також спалювання твердого і рідкого палива. Близько 50 % кадмію потрапляє у навколишнє середовище при спалюванні та переробці матеріалів, що його містять, особливо виробів з пластмас (до яких він додається для міцності) і кадмієвих барвників. Спалювання мазуту і дизельного палива є додатковим джерелом кадмієвого забруднення.

Дим від сигарет теж постачає кадмій у навколишнє середовище, тому що тютюн під час росту дуже активно поглинає кадмій з ґрунту та у великих кількостях накопичує його в листі. В одній сигареті (близько 1 г тютюну) міститься 1,2-2,5 мкг кадмію. Світове виробництво тютюну становить 5,7 млн т. у рік; при його палінні виділяється 6,8-14,2 т кадмію. При цьому близько 25% цієї кількості залишається в організмі курців, а решта потрапляє у навколишнє середовище.

Кадмій не піддається розкладанню, отже, одного разу потрапивши у навколишнє середовище, продовжує в ньому циркулювати. Нові викиди кадмію додаються до того кадмію, який вже міститься у навколишньому середовищі. Кадмій і сполуки кадмію мають достатню водорозчинність, тому вони досить мобільні, наприклад, у ґрунті, та як правило,

відрізняються високою біодоступністю і тенденцією до біологічного накопичення.

7.3.1.6 ШОСТА АНАЛІТИЧНА ГРУПА КАТІОНІВ

Розташовані у 4-5 групах періодичної системи елементи шостої аналітичної групи (Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , As^{3+} , As^{5+}) мають неметалеві властивості. Проте положення цих елементів у 4-5 періодах позначається на їх властивостях, завдяки яким вони у деяких реакціях дають сполуки, характерні для металів. Зокрема, стибій, арсен і станум утворюють амфотерні гідроксиди. У лужному середовищі ці гідроксиди дисоціюють з утворенням аніонів: AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , SbO_4^{3-} , SbO_3^{3-} , SnO_3^{3-} , в той час як в кислому середовищі утворюються катіони VI-ї групи. Розчини солей цих катіонів, утворені сильними кислотами, мають кислу реакцію. Арсен (III), стибій (III) і станум (III) в лужному середовищі поведуться як відновники. Арсен (V), стибій (V) у кислому середовищі проявляють властивості окисників.

Характерною реакцією для катіонів VI-ї групи є утворення нерозчинних у воді сульфідів при взаємодії з сірководнем в кислому середовищі. Сульфіди катіонів VI-ї групи розчиняються в сульфідах натрію, калію, амонію, утворюючи сульфосолі (тіосоли), наприклад:



Сульфосолі за своїм складом подібні кисневмісним кислотам тих же елементів з тією різницею, що роль кисню тут відіграє елемент, йому аналогічний – сірка.

Безсірководневий метод якісного аналізу передбачає осадження катіонів VI-ї групи (стануму та арсену) їдкими лугами. При цьому утворюються сполуки нерозчинні у воді, які мають здатність розчинятися в надлишку лугів. У водних розчинах стибій утворює іони Sb^{3+} , Sb^{5+} , станум Sn^{2+} , Sn^{4+} , арсен – As^{3+} , (в кислому середовищі); арсеніт іон AsO_3^{3-} та арсенат-іон AsO_4^{3-} (в лужному середовищі). Всі ці іони безбарвні.

Сполуки арсену сильно отруйні. Арсен входить до складу сільськогосподарських отрут: паризької зелені, арсеніту натрію, арсеніту і арсенату кальцію. У тварин і людини при внутрішньому попаданні великих доз арсену спостерігаються гострі отруєння, що супроводжуються сильним болем органів черевної порожнини, коліками, блювотою, слинотечею, ослабленням серцевої діяльності, різким падінням кров'яного тиску, паралічем. Арсен може спричинити як гострі, так і хронічні отруєння. Арсен пов'язується із сульфогідрильними групами білків і таким чином пригнічує дію багатьох ферментів, які беруть участь у процесах клітинного метаболізму.

У ветеринарії сполуки арсену застосовують в якості протипаразитарних засобів і речовин, що поліпшують обмін. Тому, продовольчі товари та сільськогосподарська сировина підлягають обов'язковому аналізу на присутність арсену.

Арсен широко розповсюджений у навколишньому середовищі. Він зустрічається майже у всіх ґрунтах. Найбільш поширеними неорганічними сполуками арсену є оксид арсену (III) As_2O_3 і оксид арсену (V). Іншими важливими сполуками арсену є хлорид арсену (III) та різні солі, такі, як арсенат свинцю, ацетарсенат міді, а також газоподібна воднева сполука – арсин (AsH_3).

Світове виробництво арсену становить приблизно 50 тис. т на рік. Останнім часом виробництво арсену кожні 10 років зростає на 25 %. Арсен використовують в металургії при отриманні деяких сплавів для збільшення твердості та термостійкості сталей. В основному, арсен застосовується в сільському господарстві та споріднених галузях. У хімічній промисловості арсен використовують у виробництві барвників, а також скла і емалей.

В результаті широкого розповсюдження у навколишньому середовищі та використання у сільському господарстві арсен присутній майже у всіх прісних водах, а також в більшості харчових продуктів. Регулярне використання отруєної води у домашньому господарстві може призвести до надлишкового надходження арсену до організму і спричинити симптоми хронічного отруєння арсеном. Промислові, а також випадкові забруднення можуть призвести до значного збільшення природного рівня арсену в харчових продуктах і напоях.

Максимально припустимий вміст арсену в продуктах харчування становить:

- у м'ясі – 0,1 мг/кг,
- у молоці – 0,05 мг/кг,
- у яйці – 0,1 мг/кг.

Біологічна роль стибію та стануму з'ясована недостатньо, тому аналітичні завдання щодо них поки не стоять так гостро.

7.3.2 АНАЛІЗ АНІОНІВ

Аніони, за найбільш поширеною класифікацією, поділяються (див. табл. 7.2.) на три групи. Такий поділ ґрунтується на відмінностях у розчинності барієвих і срібних солей.

Таблиця 7.2 – КЛАСИФІКАЦІЯ АНІОНІВ НА АНАЛІТИЧНІ ГРУПИ

№	Аніони	Групова характеристика	Груповий реагент	Утворені сполуки
1	SO_4^{2-} SO_3^{2-} $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ CO_3^{2-} SiO_3^{2-} PO_4^{3-}	Барієві солі малорозчинні у воді, але розчинні у розбавлених кислотах (крім сульфату барію).	BaCl_2 0,5 н. розчин у нейтральному або слаболужному середовищі	$\text{BaSO}_4\downarrow$, $\text{BaSO}_3\downarrow$, $\text{BaS}_2\text{O}_3\downarrow$, $\text{BaCO}_3\downarrow$, $\text{BaSiO}_3\downarrow$, $\text{BaHPO}_4\downarrow$ осади білого кольору
2	Cl^- Br^- I^- S^{2-}	Срібні солі не розчинні у воді і у розведеній азотній кислоті	AgNO_3 0,1% розчин у присутності HNO_3	$\text{AgCl}\downarrow$ – білий, $\text{AgI}\downarrow$ – блідо-жовтий, $\text{AgBr}\downarrow$ – жовтий, $\text{Ag}_2\text{S}\downarrow$ – чорний осад
3	NO_3^- , NO_2^-	Солі добре розчинні у воді	–	–

7.3.2.1 ПЕРША АНАЛІТИЧНА ГРУПА АНІОНІВ

Все аніони першої групи (SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-}) утворюють солі барію, нерозчинні у воді, але розчинні у розбавлених кислотах (за винятком сульфату барію). Тому груповим реактивом першої групи є хлорид барію у нейтральному або слабо лужному розчині. Срібні солі, утворені аніонами 1-ої групи, на відміну від 2-ї групи розчинні у розбавлених кислотах, а сульфат срібла навіть у воді.

Більшість солей сульфатної кислоти добре розчиняється у воді. Сульфати барію, стронцію, кальцію, свинцю нерозчинні.

Сульфіт-іон у розчині нестійкий і поступово окислюється до сульфат-іона.

До розчинних тіосульфатів відносяться солі лужних металів, стронцію, цинку та кадмію.

З силікатів розчинні у воді лише солі лужних металів метасилікатної кислоти, які називаються «розчинними стеклами». Водні розчини цих солей внаслідок гідролізу мають сильнолужну реакцію. Частина нерозчинних силікатів розкладається мінеральними кислотами з утворенням вільних кремнієвих кислот.

З середніх солей вугільної кислоти розчинні тільки карбонати натрію, кадмію та амонію.

Солі фосфатної кислоти в основному у воді нерозчинні. Виняток становлять фосфати лужних металів і амонію, та дигідрофосфати лужноземельних металів. Всі фосфати розчиняються у мінеральних кислотах, а чимало (крім фосфатів феруму та амонію) також у оцтовій кислоті.

Все аніони першої групи в розчинах безбарвні.

Об'єктами якісного аналізу на присутність аніонів 1-ї групи є ґрунти, ґрунтові та інші природні води, рослини, біологічні рідини.

7.3.2.2 ДРУГА АНАЛІТИЧНА ГРУПА АНІОНІВ

Більшість солей, утворених аніонами 2-ї групи (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}), добре розчиняються у воді. Виняток становлять солі аргентуму, ртуті та плюмбуму.

Груповим реагентом на 2-у групу аніонів є нітрат аргентуму в присутності нітратної кислоти, який утворює з аніонами другої групи срібні солі, не розчинні у воді та, на відміну від аніонів 1-ї групи, не розчинні в розведеній нітратній кислоті.

Хлорид – іони завжди присутні в ґрунтах і в природних водах. Кількість хлорид-іонів у питній воді не повинна перевищувати 400 мг/дм^3 . Чимало хлоридів використовуються в якості добрив: хлорид амонію і калію, силвініт ($\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$) каїніт ($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Хлорид натрію (кухонна сіль) обов'язковий компонент раціону людини і тварин, є активатором багатьох травних ферментів. Соляна кислота, що міститься в шлунковому соку ссавців, бере участь в процесі перетравлювання білків, активуючи фермент пепсин. Хлориди барію та ртуті(II) застосовують як сільськогосподарські отрути.

Іодид-іони містяться в питній воді і продуктах харчування і відіграють величезну роль в процесах життєдіяльності. Велика кількість йоду накопичується в щитовидній залозі, секретуючи гормони, які містять йод.

Броміди використовуються в медицині як засоби, що заспокоюють центральну нервову систему.

Сірководень утворюється при розкладанні білкових сполук. Він дуже отруйний, його вдихання може спричинити втрату свідомості та параліч дихального центру. Тому всі лабораторні роботи з сірководнем проводяться під тягою.

7.3.2.3 ТРЕТЯ АНАЛІТИЧНА ГРУПА АНІОНІВ

Солі аніонів третьої аналітичної групи (NO_3^- , NO_2^-), включаючи барієві та срібні, добре розчинні у воді. Тому групового реагенту на аніони цієї групи немає.

Для відкриття нітрат- і нітрит-іонів застосовують не реакції осадження, а окисно-відновні реакції, в яких ці аніони виступають як активні окисники.

Нітрати утворюються у великій кількості в природі в результаті нітрифікації, тобто процесу біологічного перетворення аміаку на окислені неорганічні сполуки. Цей процес відбувається в ґрунтах і воді та здійснюється бактеріями – нітрифікаторами. Проміжним продуктом хімічних реакцій окислення аміаку є нітрити, а кінцевим – нітрати. Завдяки цим процесам нітрати завжди містяться в природних водах.

Нітрати широко використовуються в консервній і м'ясопереробній промисловості в якості добавок, які зберігають колір продукції.

Гранично допустимий вміст нітратів у питній воді становить 20 мг/дм³.

Вміст нітритів у питній воді взагалі не припустимий. Однак в результаті застосування великих кількостей амонійних добрив відбувається накопичення і нітратів і нітритів у ґрунтах, водах та продукції рослинництва.

Токсична дія нітратів і нітритів зумовлена блокадою феруму в ферумовмісних дихальних ферментах, що призводить до гострої гіпоксії тканин і може закінчитися летально. Тому овочі, фрукти, ковбаси, копченості, консерви м'ясні та плодоовочеві підлягають обов'язковому аналізу на вміст нітратів і нітритів.

7.4 КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

Розділ аналітичної хімії, в якому визначають кількісний склад речовини – вміст її компонентів з елементним складом, іонним складом, складом за структурою органічної сполуки й т.п., дістав назву *кількісний аналіз*.

Результатом кількісного аналізу хімічної речовини є знайдена і виражена у числових значеннях відповідними одиницями вимірювання кількості речовини концентрація компонентів в дослідженому зразку. Якісний аналіз може проводитись без кількісного аналізу, але кількісний аналіз потребує ідентифікації (встановлення відповідності) аналізованої речовини, для якої дається чисельна (кількісна) оцінка.

7.4.1 ТИТРОМЕТРИЧНИЙ (ОБ'ЄМНИЙ) МЕТОД

Назва «титрометричний» пов'язана зі словом *титр*, що позначає концентрацію розчину (маса речовини в 1 см³ розчину).

Раніше більш поширеною була назва – *об'ємні методи аналізу*. Зараз під об'ємним аналізом розуміють сукупність методів аналізу, які базуються на вимірі об'єму рідкої, газової або твердої фаз. Титрометричний

(об'ємний) метод аналізу ґрунтується на реєстрації об'єму реагенту, який витрачається на реакцію з обумовленою речовиною.

Титрометричні методи аналізу за типом реакції, що лежить в основі методу, поділяють на чотири великі групи.

1. Протоліометрія

Методи кислотно-основного титрування основані на протолітичній реакції у водному розчині:



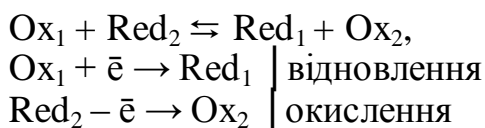
Відповідно до природи титранту (реагенту) методи протоліометрії поділяють на:

- ацидометрію (титрант кислота);
- алкаліметрію (титрант луг).

Цим методом, наприклад, визначають титр розчину соляної кислоти, розчину гідроксиду калію, кислотності молока або кислотності хліба й т.п.

2. Редоксометрія

Методи окисно-відновного титрування основані на реакціях, що протікають зі зміною ступенів окислення реагуючих речовин. Речовина може існувати в двох формах – окисленій (Ox) та відновленій (Red), які утворюють спряжену редокс-пару. В розчині протікає окисно-відновна реакція:



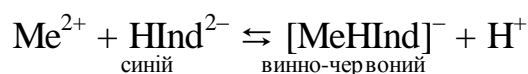
Методи редоксометрії класифікують в залежності від назви титранта:

- перманганатометрія (титрант KMnO_4);
- йодометрія (титрант I_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$);
- діхроматометрія (титрант $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$);
- броматометрія (титрант KBrO_3);
- аскорбінометрія (титрант вітамін С).

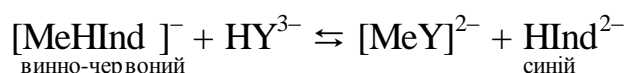
Застосовуються методи, наприклад, при визначенні вмісту феруму(II) і феруму(III) у питній воді, залишкового хлору у воді, вітаміну С у фруктових соках й т.п.

3. Комплексонометрія

Метод аналізу, який ґрунтується на взаємодії іонів металів з моно- або полідентантними лігандами з утворенням комплексних сполук. До проби додають *індикатор*. В ході реакції розчин змінює забарвлення внаслідок утворення комплексу металу з індикатором, наприклад, синє на винно-червоне:



Або навпаки, при додаванні титранта забарвлений розчин комплексу металу з індикатором руйнується і розчин змінює колір завдяки виділенню індикатора у вільному вигляді:



Цей метод часто використовують при визначенні твердості води або вмісту кальцію і магнію в інших середовищах.

4. Седиметрія

Метод аналізу оснований на реакціях осадження тієї компоненти проби, концентрацію якої необхідно визначити. Згідно виду титранта розрізняють такі методи:

- аргентометрія (титрант AgNO_3);
- роданометрія (титрант NH_4SCN – роданід амонію);
- меркурометрія (титрант Hg_2Cl_2);
- сульфатометрія (титрант H_2SO_4).

Метод аргентометрії використовують, наприклад, при визначенні в пробах хлоридів.

Титрометричні методи аналізу оснований на реєстрації маси реагенту, яка витрачається на реакцію з обумовленою речовиною. В основі об'ємного аналізу лежить закон еквівалентів:

*хімічні елементи та їх сполуки вступають в хімічні реакції
один з одним в суворо визначених масових кількостях (m),
які відповідають їх еквівалентним масам ($M_{\text{екв}}$)*

$$m_1/m_2 = M_{\text{екв}1} / M_{\text{екв}2}$$

Реагент (титрант) додають до аналізованого розчину або в твердому вигляді (наважка тонко подрібненого реактиву), або найчастіше у вигляді розчину з точно відомою концентрацією (титром) реагенту. Можна вимірювати масу витраченого титранта, зважуючи посудину з досліджуваним розчином і реагентом що додається (гравіметричне титрування), або об'єм титранта, витраченого на титрування. В останньому випадку масу титранта виражають через його об'єм за формулами:

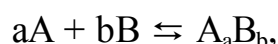
$$m = TV \quad \text{або} \quad T = C_{\text{н}} M_{\text{екв}} / 1000,$$

де T – титр розчину титранта, г/см^3 ; V – об'єм розчину титранта, см^3 ;

$C_{\text{н}}$ – нормальна концентрація (нормальність) розчину титранта, моль/дм^3 ;

$M_{\text{екв}}$ – еквівалентна маса титранта, г/моль .

Титрант невеликими порціями додають до точно відміряного об'єму розчину, що аналізується. Після додавання кожної нової порції титранта в системі, що описується рівнянням хімічної реакції, встановлюється рівновага:



де A – досліджувана речовина; B – титрант; a , b – стехіометричні коефіцієнти.

У міру протікання реакції рівноважні концентрації визначуваної речовини і титранта зменшуються, а рівноважні концентрації продуктів

реакції збільшуються. Коли витрачена кількість титранта досягне еквівалентної кількості титруємої речовини, реакція закінчиться. Цей момент називається точкою еквівалентності, яка описується співвідношенням:

$$C_{H1}V_1 = C_{H2}V_2,$$

з якого випливає – в точці еквівалентності добуток нормальності першого розчину (C_{H1}) на його об'єм (V_1) дорівнює добутку нормальності другого розчину (C_{H2}) на його об'єм (V_2).

На практиці фіксують точку кінця реакції, яка з достатнім ступенем наближення відповідає точці еквівалентності. У хімічних методах аналізу її фіксують візуально за *аналітичним сигналом* (зміни забарвлення розчину, випадання осаду), що спричиняється будь-яким з вихідних сполук, продуктів реакції або спеціально введеними в систему речовинами – *індикаторами*.

У фізико-хімічних методах аналізу кінцеву точку титрування визначають за різкою зміною вимірюваного фізичного параметра (аналітичного сигналу) – рН, електричної провідності розчину й т.д.

Процес будь-якого вимірювання аналітичного сигналу полягає в порівнянні обраного параметра об'єкта з аналогічним *параметром еталона*. У титрометричних аналізах еталонами служать розчини з точно відомою концентрацією (титром, нормальністю). Такі розчини називають стандартними (*титрованими*).

Стандартний розчин можна приготувати кількома способами:

- за точною наважкою вихідної речовини;
- за приблизною наважкою з подальшим визначенням концентрації за первинним стандартом;
- розведенням заздалегідь приготованого розчину з відомою концентрацією;
- з фіксанала – запаяна ампула, в якій знаходиться точно відома кількість речовини (наприклад, 0,1 моль).

З точки зору способу здійснення розрізняють такі види титрування:

- *пряме титрування* – пробу титрують розчином титранта;
- *непряме титрування* – шукану речовину попередньо переводять в іншу сполуку, яку відтитровують і за результатами титрування цієї сполуки розраховують кількість обумовленої речовини;
- *інверсне титрування* – певну кількість титранта титрують розчином проби до досягнення точки еквівалентності;
- *зворотне титрування* – титрант додають до проби в надлишку та потім відтитровують той, що не прореагував;
- *замісне титрування* – до проби додають не саме титрант, а допоміжний реагент, який взаємодіє з обумовленою

речовиною і дає еквівалентну кількість продукту реакції яку відтитрують.

Перевага методів титрометричного аналізу: швидкість визначення і простота обладнання, яке використовують, що особливо зручно при проведенні серійних аналізів.

Для цих методів характерні:

- поріг чутливості $\sim 10^{-3}$ моль/дм³, або 0,10 %;
- похибка $\sim 0,5$ %.

Ці цифри залежать від чутливості індикаторів і концентрації реагуючих розчинів.

7.4.2 ГРАВІМЕТРИЧНИЙ (ВАГОВИЙ) МЕТОД АНАЛІЗУ

Класична назва методу – *ваговий аналіз*. Гравіметричний аналіз широко використовують при кількісних визначеннях, наприклад, вміст тих чи інших забруднювальних речовин у водоймищах і т.п.

Гравіметриєю називають метод кількісного аналізу, який полягає в точному вимірі маси компонента проби, що визначається, та виділення його у вигляді сполуки відомого складу або у формі елемента.

В ході гравіметричного аналізу виконують такі операції:

- відбір середньої проби речовини і підготовка її до аналізу;
- взяття наважки;
- розчинення;
- осадження шуканої компоненти (з пробєю на повноту осадження);
- фільтрування;
- промивання осаду (з пробєю на повноту промивання);
- висушування та прожарювання осаду;
- зважування;
- обчислення результатів аналізу.

Метод гравіметрії ґрунтується на *законі збереження маси речовин* в ході хімічних перетворень. У ньому використовують хімічні реакції:

- обміну,
- заміщення,
- розкладання,
- комплексоутворення,
- електрохімічні процеси та ін.

Розглянемо деякі методи гравіметричного аналізу.

1. Метод осадження

Це найбільш поширений метод, при якому наважку аналізованої речовини розчиняють і додають 1,5-кратний надлишок реагенту-осаджувача, дотримуючись необхідних умов осадження. Отриманий осад називають *осаджуваною формою*. Осад відокремлюють від розчину

(найчастіше фільтруванням), промивають, потім висушують або прожарюють, отримуючи *гравіметричну* (вагову) *форму*.

Масу обумовленого компонента m_C розраховують за формулою:

$$m_C = m_B G_f \cdot 100/m_H (\%)$$

де: m_C – маса висушеного або прожареного осаду, г;

G_f – гравіметричний фактор, який визначається за хімічною формулою гравіметричної форми;

m_H – наважка аналізованої речовини, г.

Гравіметричні фактори (G_f), називають також аналітичними множниками або факторами перерахунку, обчислюють як відношення молекулярної маси обумовленого компонента до молекулярної маси гравіметричної форми з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів.

Наприклад, обчислити гравіметричний фактор для наступного гравіметричного визначення:

обумовлений компонент: Ва

гравіметрична форма: $BaSO_4$

Розв'язання:

$$G_f = A_r(Ba)/M_r(BaSO_4) = 137,4/233,4 = 0,5887.$$

2. Метод виділення

Оснований на відокремленні шуканого компонента від аналізованої речовини і точному зважуванні його.

Наприклад, при визначенні вмісту попелу в твердому паливі спалюють певну кількість (наважку) цього палива, зважують золу та обчислюють відсотковий вміст її у взятому зразку.

3. Метод відгонки

Полягає в тому, що обумовлений компонент «кількісно» виділяють у вигляді легкої сполуки (газу, пари) дією кислоти, основи чи високої температури на аналізовану речовину.

Наприклад, визначаючи вміст двоокису вуглецю у карбонатній породі, обробляють зразок її хлоридною кислотою. Газ, що виділився, пропускають через поглинальні трубки зі спеціальними реактивами. За збільшенням маси поглинальної трубки визначають кількість CO_2 , який виділився зі зразка.

4. Термогравіметрія

Виконання більшості операцій гравіметричного аналізу (фільтрування, висушування та прожарювання осаду, доведення його до постійної маси) забирає дуже багато часу. Однак за допомогою термотерезів, сконструйованих Дювалем, вдається значно прискорити визначення.

У цьому приладі можна нагрівати тверді речовини до температури приблизно $1000\text{ }^\circ\text{C}$ і спостерігати, як змінюється їх маса. При цьому

прилад автоматично фіксує на папері криву зміни маси речовини. В результаті отримують ступінчасту криву, яка характеризує зміну маси осаду в процесі підвищення температури та дозволяє судити про хімічні перетворення досліджуваної речовини.

Наприклад, при прожарюванні зразка ювеліту (кристалогідрат оксалату кальцію), за кривою термогравіметричного аналізу можна встановити, що $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ стійкий лише при температурі не вищій за $100\text{ }^\circ\text{C}$. При підвищенні температури до $226\text{ }^\circ\text{C}$ він руйнується з утворенням безводної солі CaC_2O_4 , яка при $420\text{ }^\circ\text{C}$ розкладається з отриманням карбонату кальцію CaCO_3 . Далі при $660\text{ }^\circ\text{C}$ починається розклад карбонату на оксид кальцію CaO та діоксид вуглецю CO_2 . Цей процес закінчується при температурі $840\text{ }^\circ\text{C}$.

Гравіметрія найбільш точний з хімічних методів аналізу, його характеристики:

- поріг чутливості $\sim 0,10\%$;
- похибка $\sim 0,2$ відн. %;
- інформативність – 17 біт.

ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Дайте визначення аналітичної хімії як науки.
2. Наукове та практичне значення аналітичної хімії.
3. Основні завдання якісного аналізу.
4. Основні завдання кількісного аналізу.
5. Основні стадії проведення хімічного аналізу.
6. Що таке *представницька проба* та які вимоги до її відбору?
7. З якою метою проводять *підготовку проб* і які особливості її в залежності від агрегатного стану об'єкта?
8. Які існують способи вираження результатів аналізу?
9. Поясніть, що означає *точність* і *відтворюваність* результатів хімічного аналізу.
10. Наведіть формулу для розрахунку точності аналізу. В яких одиницях її оцінюють?
11. Поясніть сутність методів «сухого» та «мокрого» якісного аналізу.
12. Які аналітичні реакції використовують в якісному аналізі.
13. Наведіть приклади якісних реакцій між іонами. З якою метою вони використовуються?
14. У чому суть термінів *чутливість* і *специфічність* аналітичної реакції?
15. Що таке *груповий реагент*? Наведіть приклади.
16. В чому полягає сутність *дробового* та *систематичного* аналізу?
17. У чому полягає принцип класифікації катіонів на аналітичні групи? Наведіть конкретні приклади.

18. У чому полягає принцип класифікації аніонів на аналітичні групи? Наведіть конкретні приклади.
19. Назвіть чотири групи хімічних реакцій, які лежать в основі титриметричного аналізу?
20. Який закон лежить в основі *об'ємного аналізу*? Сформулюйте цей закон.
21. Що таке *стандартні розчини* та які є способи їх приготування?
22. Що таке гравіметричний аналіз? Як застосовують гравіметрію для аналізу водних об'єктів.
23. В якій послідовності проводять гравіметричний аналіз? Назвіть операції, які при цьому аналізі здійснюють.
24. На якому законі хімії базуються методи гравіметрії? Сформулюйте його.
25. Поясніть сутність вагового визначення компоненти природної води методом осадження.
26. У чому сутність методу термогравіметричного аналізу?

ПЕРЕЛІК ОСНОВНОЇ НАВЧАЛЬНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Глинка Н.Л. Общая химия: Учеб. пос. для вузов. / Л.: Химия, 1984. 704с.
2. Романова Н.В. Загальна хімія. / К.: Перун. 1998. 480 с.
3. Степаненко О.М., Рейтер Л.Г., Ледовських В.М., Іванов С.В. Загальна та неорганічна хімія у 2-х книгах: Підручник. / К.: Педагогічна преса. 2002 р.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия в 2-х книгах. Кн. 1 «Титриметрический и гравиметрический методы анализа»: Учебник для студентов вузов, 7-е изд. / М.: Дрофа. 2008 г.
5. Харитонов Ю.А. Аналитическая химия в 2-х книгах / М.: Высшая школа. 2008 г.
6. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа: Учебник. / Альянс. 2007 г.

ПЕРЕЛІК ДОДАТКОВОЇ НАВЧАЛЬНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Фриматнл М. Химия в действии (в двух частях). / М.: Мир. 1991.
2. Мітрасова О.П. Хімічні основи екології. / К.: Перун. 1999. 192 с.
3. Пономарева К.С. Сборник задачи по физической химии. / М.: ГНТИЛ. 1995.
4. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. / Л.: Химия, 1988.
5. Руководство к лабораторным работам по общей химии. / Под ред. А.Ф. Богоявлинского. М.: Высшая школа. 1972.

Навчальне електронне видання

**Костік Володимир Вікторович
Васильєва Марина Георгіївна**

ХІМІЯ

(неорганічна, аналітична)

Конспект лекцій

Видавець і виготовлювач
Одеський державний екологічний університет
вул. Львівська, 15, м. Одеса, 65016
тел./факс: (0482) 32-67-35
E-mail: info@odeku.edu.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК № 5242 від 08.11.2016