МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Г. І. Герасименко

ХІМІЯ

ПРАКТИЧНИЙ КУРС

Одеса — 2009
ТЕС

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Г. І. ГЕРАСИМЕНКО

ХІМІЯ. ПРАКТИЧНИЙ КУРС

Навчальний посібник

«Рекомендовано Міністерством освіти і науки України як навчальний посібник для студентів нехімічних спеціальностей вищих навчальних закладів, які навчаються за напрямом підготовки «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування»»

Одеса 2009

ББК 24.1
Г37
УДК 546

Гриф надано Міністерством освіти і науки України
(лист № 1,4/18 – Г-462 від 20. 02. 2008 р.).

Рецензенти: д-р хім. наук проф. Л. А. Алексеева,
д-р хім. наук проф. С. В. Бельтюкова,
д-р хім. наук проф. С. Б. Мешкова

Герасименко Г. І.
Г37 **Хімія. Практичний курс.** Навчальний посібник. – Одеса: «ТЕС», 2009. – 304 с.

ISBN 978-966-8145-90-2

У посібнику викладено загальні теоретичні положення сучасної хімії як фундаментальної науки, використано терміни і поняття, що відповідають найновішим поглядам і вимогам в галузі хімічних знань. Добрано завдання для самостійної (поза аудиторної) та індивідуальної (аудиторної) роботи студентів, приклади їх розв`язання. Завдання систематизовано за основними розділами хімії: основні поняття та закони хімії, хімічна будова речовини, хімічний зв`язок, періодичний закон Д. І. Менделєєва, закономірності перебігу хімічних реакцій, розчини електролітів та неелектролітів, окисно-відновні процеси, основи електрохімії.

Навчальний посібник призначається для студентів екологів, гідрометеорологів, гідрохіміків за напрямом підготовки екологія та охорона навколишнього середовища; студентів, магістрів нехімічних спеціальностей. Посібник може бути використаним викладачами хімії та суміжних з нею дисциплін.

ББК 24.1
УДК 546

ISBN 978-966-8145-90-2

© Г. І. Герасименко, 2009

ЗМІСТ

	с.
Від автора……..	8
Вступ…….....	9
1. Основні поняття та закони хімії…….....	10
1.1 Основні поняття хімії……	10
1.1.1 Атомно-молекулярна теорія, її розвиток у часі…….....	10
1.1.2 Поняття та їх визначення…….....	12
1.1.3 Хімічні символи, формули, рівняння……	17
1.1.4 Класифікація хімічних реакцій…….	18
1.1.5 Питання для самоконтролю……..	21
1.2 Основні закони хімії…….....	22
1.2.1 Закон збереження матерії…….....	22
1.2.2 Закон сталості складу речовини……	23
1.2.3 Закон кратних відношень…….....	24
1.2.4 Закон еквівалентів……..	25
1.2.5 Закони ідеальних газів…….....	28
1.2.5.1 Закон об’ємних відношень……..	28
1.2.5.2 Закон Авогадро. Визначення молярних мас…….	28
1.2.5.3 Рівняння стану ідеального газу (рівняння Менделєєва-Клапейрона)……	30
1.2.5.4 Закон парціальних тисків (закон Дальтона)……..	32
1.2.6 Визначення молярних мас еквівалентів…….....	33
1.2.7 Визначення відносних атомних мас…….	35
1.2.8 Питання для самоконтролю……..	36
1.3 Розв’язання типових задач……	38
1.3.1 Визначення хімічних формул за валентністю…….	38
1.3.2 Кількість речовини. Молярна маса……..	39
1.3.3 Атомні і молекулярні маси……	41
1.3.4 Розрахунки за хімічними формулами…….....	42
1.3.5 Знаходження формул речовин…….....	44
1.3.6 Газові закони. Молярний об'єм газу. Об’ємна частка…….	45
1.3.7 Рівняння стану ідеальних газів Менделєєва-Клапейрона……..	47
1.3.8 Закон еквівалентів. Молярні маси еквівалентів речовин…….	48
1.3.9 Розрахунки за рівняннями хімічних реакцій…….....	51
1.3.10 Розрахунки за рівнянням хімічної реакції з реактивом із вмістом домішки……..	53
1.3.11 Визначення точної молярної маси металу…….	53

1.4 Індивідуальні завдання…….. 56
1.4.1 Визначення молярної маси еквівалента елемента……... 56
1.4.2 Визначення молярної маси еквівалента сполук……..... 57
1.4.3 Визначення молярної маси металу……..... 58
1.4.4 Задачі до самостійного розв'язання…….. 59
1.4.5 Варіанти контрольного завдання…….. 70
2. Будова атома……. 71
2.1 Будова атома. Квантові числа……..... 71
2.1.1 Деякі історичні уявлення про будову атома…… 71
2.1.2 Електрони, протони та нейтрони…….. 71
2.1.3 Моделі атома, атомні спектри..……..... 72
2.1.4 Хвильова природа електрона……. 74
2.1.5 Квантові числа, їх фізичний зміст……. 75
2.1.6 Контрольні питання…… 77
2.1.7 Приклади розв'язання завдань…….. 78
2.1.8 Індивідуальні завдання……..... 79
2.2 Будова багатоелектронних атомів…… 80
2.2.1 Порядок заповнення енергетичних рівнів та підрівнів у багатоелектронних атомах……..... 80
2.2.2 Електронні формули атомів……... 82
2.2.3 Електронні формули атомів у збудженому стані…… 83
2.2.4 Електронні формули йонів……. 84
2.2.5 Контрольні питання…… 85
2.2.6 Приклади розв'язання завдань…….. 85
2.2.7 Індивідуальні завдання……..... 87
3. Періодичний закон та система Д.І. Менделєєва…… 88
3.1 Формулювання періодичного закону Д.І. Менделєєва…….. 88
3.2 Закон Мозлі, порядковий номер елемента……..... 88
3.3 Періодична система елементів Д.І. Менделєєва. Періоди, групи, підгрупи…… 89
3.4 Періодична зміна властивостей елементів відповідно до електронної будови атома……. 90
3.5 Енергія йонізації. Енергія спорідненості з електроном. Електронегативність…… 93
3.6 Контрольні питання……... 94
3.7 Приклади розв'язання завдань……..……... 94
3.8 Індивідуальні завдання…….. 97
4 Хімічний зв'язок та будова молекул……. 98
4.1 Умови виникнення хімічного зв'язку…….. 98
4.2 Типи та характеристика хімічного зв'язку…….. 99
4.2.1 Ковалентний зв'язок та його властивості……..... 99
4.2.2 Гібридизація орбіталей та просторова конфігурація молекул……. 101

4.2.3 Донорно-акцепторний зв'язок……... 105
4.2.4 Йонний зв'язок…… 106
4.2.5 Металевий зв'язок…….. 106
4.2.6 Водневий зв'язок…… 106
4.3 Типи взаємодії молекул…… 107
4.4 Будова речовини в конденсованому стані……..... 108
4.5 Контрольні питання……... 110
4.6 Приклади розв'язання завдань……. 110
4.7 Індивідуальні завдання…….. 112
5 Основні класи неорганічних сполук……. 113
5.1 Оксиди - бінарні сполуки кисню…….. 113
5.1.1 Приклади розв'язання завдань…….. 117
5.1.2 Індивідуальні завдання. Гідриди, оксиди, сульфіди…..... 119
5.2 Багатоелементні сполуки……. 120
5.2.1 Гідроксиди……..... 120
5.2.1.1 Гідроксиди – основи…… 121
5.2.1.2 Гідроксиди – кислоти…….. 124
5.2.1.3 Амфотерні гідроксиди…….. 130
5.2.2 Солі……... 132
5.3 Приклади розв'язання завдань……. 142
5.4 Індивідуальні завдання ……. 145
5.4.1 Індивідуальні завдання «Багатоелементні сполуки»…… 145
5.4.2 Індивідуальні завдання «Гідроксиди»..……... 146
5.4.3 Індивідуальні завдання «Солі»…….. 147
6 Закономірності перебігу хімічних реакцій……..... 148
6.1 Енергетика хімічних реакцій…… 148
6.1.1 Основні поняття……. 149
6.1.2 Теплові ефекти реакцій…….. 149
6.1.3 Внутрішня енергія…….. 151
6.1.4 Перший закон термодинаміки. Термохімічні закони……. 152
6.1.5 Другий закон термодинаміки…… 156
6.1.6 Термодинамічні потенціали……..... 158
6.1.7 Термохімічні розрахунки……..... 163
6.1.8 Індивідуальні завдання…….. 169
6.2. Хімічна кінетика……..... 175
6.2.1. Швидкість хімічних реакцій……. 175
6.2.2. Залежність швидкості реакції від концентрації. Закон діючих мас…… 176
6.2.3. Вплив природи реагуючих речовин на швидкість реакції…… 177
6.2.4. Вплив температури на швидкість хімічної реакції…… 179
6.2.5 Прискорення хімічних процесів. Каталіз…… 179
6.2.6 Механізм хімічних процесів……. 180

6.3 Хімічна рівновага…….. 182
6.3.1 Константа рівноваги та її зв'язок з вільною енергією Гіббса……..... 183
6.3.2 Зрушення хімічної рівноваги . Принцип Ле-Шательє..... 185
6.3.3 Приклади розв'язання завдань……. 187
6.3.4 Індивідуальні завдання……..... 190
7. Розчини. …… 193
7.1 Способи визначення складу розчинів…… 193
7.1.1 Масові концентрації…….. 193
7.1.2 Об'ємні концентрації…….. 194
7.1.3 Зв'язок між масовою часткою та молярною концентрацією, молярною концентрацією еквівалента речовини… 196
7.1.4 Приклади розрахунків…… 196
7.1.4.1 Розрахунок маси компонентів розчину……. 196
7.1.4.2 Розрахунки при розведенні розчинів і змішуванні розчинів різних концентрацій…….. 199
7.1.4.3 Перерахунок концентрацій……. 202
7.1.5 Контрольні запитання……... 203
7.1.6 Індивідуальні завдання…….. 205
7.2 Розчини неелектролітів……..……... 211
7.3 Водні розчини електролітів……..... 213
7.3.1 Електролітична дисоціація…… 214
7.3.2 Дисоціація електролітів……..……... 215
7.3.3. Слабкі електроліти. Константа дисоціації……..... 218
7.3.4 Сильні електроліти. Активність…… 219
7.4 Йонний добуток води. Водневий показник……..... 220
7.5 Добуток розчинності……. 221
7.6 Реакції обміну в розчинах електролітів……... 223
7.7 Гідроліз солей……. 224
7.7.1 Ступінь гідролізу. Константа гідролізу…… 227
7.8 Запитання для самоперевірки……..……. 229
7.9 Приклади розв'язання завдань……. 230
7.10 Індивідуальні завдання…… 236
7.10.1 Індивідуальні завдання «Водневий показник», «Гідроліз солей» …….. 236
7.10.2 Індивідуальні завдання «Добуток розчинності»…… .. 237
7.10.3 Індивідуальні завдання «Реакції обміну» ……..... 239
8 Окисно-відновні реакції…….. 243
8.1 Ступені окиснення. Окиснення та відновлення…….. 243
8.2 Методи розрахунку коефіцієнтів в рівняннях окисно-відновних реакцій..……. 244
8.3 Складання рівнянь окисно-відновних реакцій…… 245
8.4 Еквіваленти окисників та відновників……. 246

8.5 Типові окисники та відновники. Окисно-відновна двоїстість.. 247
8.6 Типи окисно-відновних реакцій……... 248
8.7 Приклади розв'язання завдань……. 249
8.8 Індивідуальні завдання…….. 252
9 Основи електрохімії…… 255
9.1 Гальванічні елементи…… 255
9.1.1 Електрохімічні процеси…… 255
9.1.2 Електродні потенціали металів…… 255
9.1.3 Стандартний водневий електрод та воднева шкала потенціалів. Рівняння Нернста……. 256
9.1.4 Потенціали газових електродів…… 258
9.1.5 Електрорушільна сила. Поляризація електродів та її усунення……. 259
9.1.6 Напрямок окисно-відновних реакцій в гальванічних елементах…… 260
9.1.7 Приклади розв'язання завдань…….. 261
9.1.8 Індивідуальні завдання…….. 266
9.2 Електроліз розчинів та розплавів електролітів…….. 269
9.2.1 Сутність електролізу…….. 269
9.2.2 Послідовність електродних процесів. Порядок розрядки йонів……..……. 270
9.2.3 Електрохімічна поляризація. Перенапруга……. 271
9.2.4 Закони електролізу…… 273
9.2.5 Застосування електролізу в промисловості……. 274
9.2.6 Приклади розв'язання завдань……. 275
9.2.7 Хімічні джерела електрики……..... 278
9.2.8 Індивідуальні завдання……..... 282
9.3 Корозія металів……. 285
9.3.1 Основні різновиди корозії……. 285
9.3.2 Хімічна корозія…….. 286
9.3.3 Електрохімічна корозія……. 287
9.3.4. Методи захисту від корозії…….. 289
9.3.5 Приклади розв'язання завдань…… 291
9.3.6 Індивідуальні завдання……... 293
Додаток……... 296
Список використаної літератури……..... 298
Авторський покажчик…..……. 299
Предметний покажчик…….. 300

Пам'яті Вчителя
академіка Полуектова Миколи Сергійовича
присвячується

Від автора

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

Навчальний посібник охоплює всі розділи програми курсу загальної хімії: основні поняття та закони хімії, будова атома та речовини, хімічний зв'язок, Періодичний закон та система Д.І. Менделєєва, класи неорганічних сполук, закономірності перебігу хімічних реакцій, розчини електролітів та неелектролітів, окисно-відновні процеси та основи електрохімії. Запропоновано приклади розв'язання типових задач. В тексті містяться питання для самоконтролю до кожного розділу, які дають можливість перевірити рівень засвоєння теоретичних положень. Надано вправи та завдання для індивідуального розв'язання, які можуть бути використані також для заочної форми навчання.

При відповіді на запитання або при розв'язанні завдання треба користуватися фізико-хімічними константами та табульованими величинами, які характеризують реакційну здатність речовин, їхню розчинність, напрямок хімічних реакцій, кислотно-основні та окисно-відновні властивості, що визначають хімічну характеристику речовин.

При створенні цієї книги автор спирався на свій багаторічний досвід лекційно-практичної роботи та консультації проф. Л.А. Алексєєвої та доц. А.П. Костюк, яким висловлює глибоку вдячність.

Автор щиро дякує викладачу С.І. Шепеліній за підготовку гл. 5 та К.О. Гриб за допомогу при оформленні рукопису.

Вступ

Природознавство розкриває суть явищ природи, загальні закони руху в природі. Хімія відноситься до комплексу інтенсивно виучуваних сучасних наук в біологічному, екологічному, геолого-географічному напрямках, що вивчають природу та обґрунтовують суть філософських тлумачень. Хімія – наука, що вивчає властивості, склад і будову речовин, їхні взаємні перетворення, шляхи перетворень та явища, які при цьому спостерігаються.

Визначення хімії як науки вперше дав М.В.Ломоносов: «Хімічна наука розглядає властивості і зміни тіл... склад тіл... пояснює причину того, що з речовинами під час хімічних перетворень відбувається». «Хімія – це вчення про елементи та їхні сполуки» – це визначення хімії Д.І. Менделєєвим.

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

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

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

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

1 ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ЗАКОНИ ХІМІЇ

1.1 Основні поняття хімії

1.1.1 Атомно-молекулярна теорія, її розвиток у часі

Уявлення про атоми (грецькою – неподілені) зародились у глибокій давнині як про первинні частинки всесвіту. Перші відомості про них зустрічаються у стародавніх індуських філософів (VI в. до н.е.), однак найбільшого розвитку атомістика набула у працях філософів Стародавньої Греції (Левкіпп, Демокрит, Епікур). Так, Демокрит (460-370 рр. до н.е.) написав: «Єдино існуючі речі є атоми та пустий простір». Вчення Демокрита підтримували Епікур, Лукрецій, Кар, та інші філософи. Відомий фізик сучасності Н. Бор написав, що теперішнє покоління збирає врожай, посіяний грецькими атомістами.

Але антична атомістика не вплинула на розвиток науки про речовини тому, що не була підтримана експериментально. Початок відродженню хімічної атомістики поклав Р. Бойль (1627-1691 рр.), який вважав, що лише попередній експеримент дає підстави для розвитку теорії. Він встановив, що властивості речовин залежать від їхнього складу і вперше зробив спробу застосувати атомістику до реальних хімічних процесів.

Важливий вклад у розвиток хімічної атомістики вніс М.В. Ломоносов (1711-1765 рр.), суть корпускулярної теорії якого викладено в роботі «Елементи математичної хімії» (1741 р.). М.В. Ломоносов ввів поняття про два якісно різних види частинок матерії – про атоми («елементи» за Ломоносовим), взаємодією яких зумовлені хімічні перетворення, та молекули (корпускули), рух яких лежить в основі фізичних процесів.

Загальні положення цієї теорії такі:

- усі речовини складаються з корпускул (молекул),
- молекули складаються з «елементів» (атомів),
- частинки - молекули й атоми – перебувають у безперервному русі. Тепловий стан тіл є результатом руху їхніх частинок.
- Молекули простих речовин складаються з однакової кількості одних і тих же атомів, поєднаних однаковим чином.
- Молекули складних речовин складаються з різних атомів і з’єднані різним чином в різній кількості (прообраз майбутньої теорії хімічної будови).

Лише в 1808 році Д. Дальтон в книзі «Нова система хімічної філософії» виклав основні положення атомістики, які повторюють вчення Ломоносова. Дальтон розвиває атомно-молекулярну теорію далі. Взявши атомну масу водню за одиницю, він складає таблицю відносних атомних мас, визначає відносні молекулярні маси води, оксидів вуглецю і азоту,

амоніаку і сірчаної кислоти. Вводить символи хімічних елементів, формули хімічних сполук, за формулами розраховує склад речовин. Відкриває закони кратних відносин, парціальних тисків газів і залежності розчинення газів від їх парціального тиску. Однак Дальтон заперечував існування молекул у простих речовинах, що заважало подальшому розвитку хімії. Ці труднощі були подолані італійським вченим Амадео Авогадро, який припустив, що молекули простих газів – кисню, азоту, хлору – двохатомні.

Атомно-молекулярне вчення в хімії остаточно затвердилося лише в середині XIX ст. На Міжнародному з'їзді хіміків в м. Карлсруе в 1860 р. було прийнято визначення понять молекули й атома.

Молекула – це найменша частинка даної речовини, що має її хімічні властивості, які визначаються її складом і хімічною будовою.

Атом – найменша частинка хімічного елемента, що зберігає всі його хімічні властивості, які визначаються його будовою.

Атом – це електронейтральна частинка, що складається з позитивно зарядженого атомного ядра і негативно заряджених електронів.

Атоми входять до складу молекул простих і складних речовин. Поняття молекули й атома співпадають для одноатомних молекул, наприклад, у інертних газах. Їхні атоми у вільному стані – це одноатомні молекули.

Згідно з сучасними уявленнями речовини в газоподібному та пароподібному стані складаються з молекул. Більшість твердих (кристалічних) речовин не мають молекулярної структури: їхня кристалічна гратка складається не з молекул, а з атомів, йонів. Лише деякі кристалічні гратки мають молекулярні структури. Хімічних зв'язок у речовин з атомною (йонною) структурою досить міцний, тому температури їх плавлення і кипіння високі. У речовин з молекулярною структурою хімічний зв'язок між молекулами менш міцний, ніж між атомами, тому температури їх плавлення і кипіння порівняно низькі.

Йони – це електрично заряджені частинки, на які перетворюються атоми або молекули при відщепленні чи приєднанні ними електронів.

Кожен окремий вид атомів називається ***хімічним елементом***. Позитивний заряд ядра атома, який дорівнює порядковому номеру елемента, є головною його характеристикою та відмінною ознакою різних видів атомів.

Хімічний елемент – це певний вид атомів з однаковим позитивним зарядом ядра.

Відомо 116 елементів.

1.1.2 Поняття та їх визначення

Все, що нас оточує, складається з різноманітних тіл. Поняття «матерія» відображає суть реального існування видимих і невидимих об'єктів та явищ природи. Матерія перебуває в безперервному русі і зміні. Рух матерії здійснюється в просторі й часі.

Маса – одна із основних фізичних властивостей матерії, а енергія – кількісна міра руху матерії. Маса і енергія завжди належать певним матеріальним об'єктам як їхні властивості. Матерія проявляється в конкретних формах: *речовини* й *поля*.

Речовина – це форма матерії, яка характеризується масою спокою (атоми, молекули, кристали, електрони, нуклони та ін.).

Поле – форма матерії, яка зумовлює взаємодію між частинками речовини й характеризується в основному енергією. Існують електромагнітні, гравітаційні, ядерні, біологічні та інші поля. Так, фотони – частинки світового електромагнітного поля – характеризуються сталою швидкістю (~ 300000 км/с) і відсутністю маси спокою. Природа поля є квантовою: його матеріальність характеризується квантами енергії.

Частинки речовини за певних умов можуть перетворюватись на частинки поля й, зворотньо, частинки поля – на частинки речовини. Наприклад, при горінні відбувається перехід речовини в поле у вигляді світових фотонів. Відомо, також, що при сутичці електрона з позитроном обидві частинки зникають з утворенням двох фотонів

$$e^- + e^+ = 2\,h\upsilon$$

Відбувається й зворотний процес.

Атоми хімічних елементів можуть існувати як у вільному стані (при високих температурах), так і входити до складу простих чи складних речовин.

Проста речовина – речовина, що складається з атомів одного елемента.

Складна речовина – речовина, до складу якої входять атоми різних хімічних елементів.

Поняття «***проста речовина***» та «***хімічний елемент***» різні. Проста речовина характеризується певними густиною, розчинністю, температурами плавлення і кипіння тощо. Ці властивості стосуються *сукупності* атомів і для різних простих речовин вони неоднакові.

Хімічний елемент характеризується певним позитивним зарядом ядра атома, ступенем окиснення, ізотопним складом тощо. Властивості елемента стосуються його *окремих* атомів.

Багато хімічних елементів утворюють кілька простих речовин, що відрізняються за будовою та властивостями.

Алотропія – явище існування хімічного елемента у вигляді кількох простих речовин, різних за будовою і властивостями.

Алотропна форма (модифікація) – конкретний тип простої речовини.

Явище алотропії зумовлено двома причинами:

1) різним числом атомів у молекулі (кисень O_2 і озон O_3, білий фосфор P_4 і червоний фосфор P_8);

2) утворенням різних кристалічних форм (наприклад, алмаз, графіт і карбід).

Зараз визначені абсолютні маси атомів з надзвичайною точністю. Так, наприклад, маса атома водню становить $1{,}674 \cdot 10^{-27}$ кг, кисню – $2{,}657 \cdot 10^{-26}$ кг; вуглецю – $1{,}993 \cdot 10^{-26}$ кг. Але традиційно використовують не абсолютні значення мас, а відносні.

Атомна одиниця маси (*а.о.м.*) – 1/12 частина маси атома ізотопу вуглецю ^{12}C, тобто $1{,}6608 \cdot 10^{-27}$ кг, взята за одиницю атомної маси. Відносна атомна маса хімічного елемента – $\boldsymbol{A_r}$ – безрозмірна величина, що дорівнює відношенню середньої маси атома природного ізотопічного складу елемента до 1/12 маси атома вуглецю ^{12}C, (індекс ***r*** – від лат. *relativus* – відносний).

$$A_r = \frac{m_a}{1/12 m_a(^{12}C)}$$

$$A_r(H) = \frac{1{,}674 \cdot 10^{-27}\ \text{кг}}{1{,}6608 \cdot 10^{-27}\ \text{кг}} = 1{,}0079;$$

$$A_r(O) = \frac{2{,}657 \cdot 10^{-26}\ \text{кг}}{1{,}6608 \cdot 10^{-27}\ \text{кг}} = 15{,}9994.$$

Відносна атомна маса – одна з основних характеристик хімічного елемента, а відносна молекулярна маса речовини – основна характеристика речовини.

Відносна молекулярна маса речовини ($\boldsymbol{M_r}$) – безрозмірна величина, що дорівнює відношенню середньої маси молекули природного ізотопічного складу речовини до 1/12 маси атома вуглецю ^{12}C.

Відносна молекулярна маса чисельно дорівнює сумі відносних атомних мас, що входять до складу молекули речовини. Наприклад,

$$M_r(H_2O) = 2A_r(H) + 1A_r(O) = 2 \cdot 1{,}0079 + 1 \cdot 15{,}9994 = 18{,}0153 \approx 18$$

Замість термінів «відносна атомна маса» та «відносна молекулярна маса» можна вживати терміни «атомна маса», «молекулярна маса», що виникли історично.

За одиницю ***кількості речовини*** у Міжнародній системі одиниць

(СІ) взято ***моль***.

Моль – це кількість речовини, що містить стільки структурних одиниць (молекул, атомів, йонів, електронів та ін.), скільки атомів міститься в 0,012 кг ізотопу вуглецю ^{12}C.

Кількість структурних одиниць (атомів) в 0,012 кг вуглецю можна визначити, знаючи масу одного атома вуглецю ($1{,}993 \cdot 10^{-26}$ кг):

$$N_a = \frac{0{,}012 \text{ кг/моль}}{1{,}993 \cdot 10^{-26} \text{ кг}} = 6{,}02 \cdot 10^{23}$$

Це число називають ***сталою Авогадро*** (N_A, розмірність моль$^{-1}$) і показує число структурних одиниць у моль будь-якої речовини.

Це число уявляє собою не моль самих частинок, а тільки їхнє число, яке визначає кількість речовини системи, званої «моль». Тому вірно буде не «моль атомів водню», а «моль атомарного водню» або «моль молекулярного водню».

Молярна маса (M) – величина, що дорівнює відношенню маси речовини до кількості речовини:

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

Одиниця молярної маси – кг/моль або г/моль.

Чисельне значення молярної маси M в г/моль дорівнює відносній молекулярній масі.

Наприклад, $M_r(Ca) = 40$, $M(Ca) = 40$ г/моль;

$M_r(CaCO_3) = 100$, $M(CaCO_3) = 100$ г/моль.

Молярний об'єм (V_m) – величина, що дорівнює відношенню об'єму речовини до кількості речовини в цьому об'ємі:

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

Одиниця молярного об'єму – м^3/моль або л/моль.

При кількості речовини n = 1моль $V_m = 22{,}4$ л чи $22{,}4 \cdot 10^{-3}$ м^3.

Маса атома (кг, г) – величина, що дорівнює відношенню молярної маси елемента до сталої Авогадро.

Так, $$m(O) = \frac{15{,}999 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}^{-1}}{6{,}02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 2{,}667 \cdot 10^{-26} \text{ кг}.$$

Маса атома дорівнює також добутку відносної атомної маси на атомну одиницю маси: $m = A_r \cdot 1$ *а.о.м.*

$$m(O) = 15{,}999 \cdot 1{,}6608 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 2{,}667 \cdot 10^{-26} \text{ кг}.$$

Маса молекули (кг, г) – величина, що дорівнює відношенню молярної маси даної речовини до сталої Авогадро

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

або добутку відносної молекулярної маси на атомну одиницю маси

$$m = M_r \cdot 1 \text{ а.о.м.}$$

$$m(H_2O) = \frac{18{,}015 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}}{6{,}02 \cdot 10^{23} \text{моль}^{-1}} = 2{,}992 \cdot 10^{-23} \text{ г} = 2{,}992 \cdot 10^{-26} \text{ кг},$$

або $m(H_2O) = 18{,}015 \cdot 1{,}6608 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 2{,}992 \cdot 10^{-26} \text{ кг}.$

Слід розрізняти *поняття маса і кількість* речовини. Між масою речовини (***m,*** г), кількістю речовини (***n,*** моль) і молярною масою (***M,*** г/моль) існують певні співвідношення:

$$m = n \cdot M; \qquad n = \frac{m}{M}; \qquad M = \frac{m}{n}.$$

За цими формулами визначають молярну масу речовини, масу певної кількості речовини або визначають число *моль* речовини у відомій масі його.

Хімічний еквівалент речовини – деяка реальна або умовна частка речовини, яка в кислотно-основних реакціях та реакціях йонного обміну рівноцінна одному атому (одному йону водню) або заміщує його.

Наприклад в реакції:

$$2HCl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2H_2O$$

одному атому водню відповідає ½ $Ca(OH)_2$. Тобто, ½ $Ca(OH)_2$ є еквівалентом гідроксиду кальцію в даній реакції. Число ½ називають ***фактором еквівалентності*** $f_{екв}(Ca(OH)_2) = ½$.

В тих випадках, коли $f_{екв} = 1$, еквівалент ідентичний самій частинці речовини.

В окисно-відновних реакціях еквівалентом речовини є та умовна частинка, що приймає (окислювач) чи віддає (відновник) один електрон.

Так, в кислотному середовищі йон MnO_4^- приймає 5 електронів, тому $f_{екв}$ для $KMnO_4$ дорівнює 1/5, а еквівалент перманганата калію – 1/5 $KMnO_4$.

Фактор еквівалентності речовини ($f_{екв}$) – є число, що вказує, яка частина цієї речовини є її хімічним еквівалентом.

Молярна маса еквівалента речовини – $M_{екв}$ (кг/моль, г/моль)

дорівнює добутку фактора еквівалентності на молярну масу цієї речовини

$$M_{екв} = f_{екв} \cdot M.$$

Молярний об'єм еквівалента газу ($V_{екв}$) – дорівнює добутку фактора еквівалентності газу на молярний об'єм цього газу ($м^3$/моль, л/моль)

$$V_{екв} = f_{екв} \cdot V_m$$

Кількість речовини еквівалента КРЕ (моль) – це відношення маси речовини до молярної маси її еквівалента

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

Таблиця 1.1 – Поняття, одиниці

Термін	**Літерне позначення**	**Одиниця**
Абсолютна маса атома, молекули речовини *A*	$m_{(A)}$	кг, г
Абсолютна температура	T	К
Атомна маса (відносна)	A_r	а.о.м.
Валентність елемента *A*	B_A	-
Тиск (парціальний тиск) компонента *A*	P_A	Па
Індекс	i, j, k	-
Маса речовини *A*	m_A	кг, г
Масова доля елемента *A* у сполуці	ω_A	%
Молекулярна маса (відносна) речовини *A*	$M_{r,A}$	а.о.м.
Молярна маса речовини А	M_A	кг/моль, г/моль
Молярний об'єм	V_m	л/моль, $м^3$/моль
Об'єм	V	л, $м^3$
Відносна густина газу *A* за газом *B*	D_B^A	-
Густина речовини *A*	ρ_A	г/мл, $г/см^3$
Температура за шкалою Цельсія	$t°$	°С
Універсальна газова стала	R	Дж/(моль·К)
Кількість речовини *A*	n_A	моль
Кількість речовини еквівалента	$n_{екв\ ,A}$	моль (екв)
Молярна маса еквівалента речовини *A*	$M_{екв\ A}$	г/моль
Молярний об'єм еквівалента речовини *A*	$V_{екв\ ,A}$	$м^3$/моль, л/моль

1.1.3 Хімічні символи, формули, рівняння

Елементи прийнято позначати *хімічними символами*. ***Символ*** – умовний знак хімічного елемента, який складається з перших букв латинської назви елемента. Наприклад, назва водню – *Hydrogenium*, позначення – *H*, кисню *Oxigenium* – *O*, заліза *Ferrum* – *F*e та інші.

Склад простих та складних речовин зображується за допомогою *хімічних формул.*

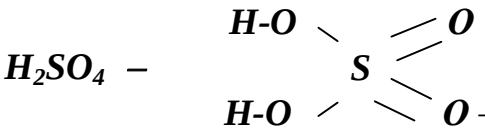
Хімічна формула – символічний запис складу або структури молекули, йона, радикала. Розрізняють хімічні формули: емпіричні, структурні, електронні.

Емпірична формула – хімічна формула, що показує якісний склад і співвідношення між кількостями атомів елементів у молекулі речовини (тобто кількісний склад). Наприклад, формула H_2SO_4 показує, що це сірчана кислота.

Індекс – цифра у хімічній (емпіричній) формулі речовини, що стоїть знизу праворуч від символу хімічного елемента і вказує кількість атомів даного хімічного елемента у молекулі речовини.

Структурна формула – хімічна формула, що характеризує взаємне розташування атомів у молекулі.

Валентність – здатність атомів утворювати певну кількість хімічних зв'язків з іншими атомами. Одиниця валентності у структурній формулі зображується рискою



– структурна формула сірчаної кислоти.

Хімічні рівняння записують за допомогою хімічних формул і символів. Вони служать для зображення хімічних реакцій і відображають закон збереження маси. У кожному рівнянні є дві частини, сполучені знаком «дорівнює». У лівій частині записують формули речовин, що вступають в реакцію (***реагентів***), у правій – формули речовин, що утворюються внаслідок реакції (***продуктів реакції***).

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$
$$2AlCl_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 6HCl$$

Коефіцієнти перед формулами речовини у рівнянні хімічних реакцій називаються ***стехіометричними коефіцієнтами*** і вказують число молекул **(моль)**, що беруть участь у реакції.

Підбір коефіцієнтів у хімічному рівнянні здійснюється шляхом простих міркувань після того, як записана схема реакції.

Стехіометричні кількості – кількості речовини, що відповідають рівнянню реакції або формулі.

Стехіометричні розрахунки – це розрахунки за хімічними формулами і рівняннями, а також виведення формул речовин і рівнянь реакцій.

1.1.4 Класифікація хімічних реакцій

Відповідно до атомно-молекулярного вчення і закону збереження маси під час хімічних реакцій з атомів речовин, що вступили в реакцію, утворюються нові речовини (як прості, так і складні), причому загальна кількість атомів кожного елемента завжди залишається однаковою.

Речовини, що взаємодіють одна з одною, зазнають різних змін і перетворень. Слід розрізняти хімічні і фізичні явища.

Хімічні явища – це явища, при яких одні речовини перетворюються на інші, різні за складом і властивостями, але при цьому не відбувається зміна складу ядер атомів.

Процеси горіння, іржавіння заліза, виникнення електричного струму в гальванічних елементах та інші – ***це хімічні явища, хімічні перетворення, хімічні реакції*** або ***хімічні взаємодії***.

Хімічні явища завжди супроводжуються фізичними.

При ***фізичних явищах*** змінюється фізична форма чи фізичний стан речовин або утворюються нові речовини за рахунок зміни складу ядер атомів.

Наприклад, проходження електричного струму по металевому провіднику; плавлення металу; перетворення води на лід й пару тощо.

Хімічні реакції класифікують за різними ознаками.

1. За ознакою зміни числа вихідних і кінцевих речовин реакції поділяються на такі типи: сполучення, розкладу, заміщення та обміну.

Реакція сполучення – реакція, в ході якої з двох або кількох речовин утворюється одна нова складна речовина:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$
$$C + O_2 = CO_2\uparrow$$
$$2Al + 3I_2 = 2AlI_3$$

Реакція розкладу – реакція, внаслідок якої з однієї складної речовини утворюється кілька нових речовин:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2\uparrow$$
$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = N_2 + Cr_2O_3 + 4H_2O$$

Реакція заміщення – реакція між простими і складними речовинами, внаслідок якої атоми простої речовини заміщують атоми одного з

елементів складної речовини й утворюються нові прості та складні речовини:

$$Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$$
$$2NaBr + Cl_2 = 2NaCl + Br_2$$

Реакція обміну – реакція, в ході якої складні речовини обмінюються своїми складовими частинами, утворюючи нові складні речовини:

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$
$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2HCl$$
$$Pb(NO_3) + Na_2S = PbS\downarrow + 2NaNO_3$$

2. За ознакою оборотності реакції поділяються на оборотні та необоротні.

Оборотні реакції – це такі реакції, які одночасно відбуваються у двох взаємно протилежних напрямах.

У рівняннях оборотних реакцій між лівою і правою частинами ставлять дві стрілки, спрямовані у протилежні боки

$$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$$
$$H_2+I_2 \rightleftarrows 2HI$$
$$2N_2+3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

Необоротні реакції – це такі реакції, які відбуваються тільки в одному напрямі і завершуються повним перетворенням вихідних реагуючих речовин у кінцеві речовини.

Під час перебігу необоротних реакцій утворюються:

1) продукти, які виходять із сфери реакції – випадають у вигляді осаду, виділяються у вигляді газу або у вигляді малодисоційованої сполуки, наприклад, води:

$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow NaNO_3 + AgCl\downarrow$$
$$2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2\uparrow$$
$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O;$$

2) продукти, які супроводжуються виділенням великої кількості енергії, наприклад, горіння ацетилену:

$$2C_2H_2 + 5O_2 = 4CO_2 + 2H_2O, \qquad \Delta H = -1300 \text{ кДж/моль.}$$

У рівняннях необоротних реакцій між лівою і правою частинами ставиться знак «дорівнює» або стрілка.

Необоротних реакцій не так багато. Більшість реакцій оборотні.

3. За ознакою виділення або поглинання теплоти.

Екзотермічні реакції – реакції, що відбуваються з виділенням теплоти. Наприклад: $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$, $\Delta H<0$ *або* $\mathbf{Q > 0}$,

$Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$ $\Delta H<0$

$2N_2O = 2N_2 + O_2$, $\Delta H<0$

Ендотермічні реакції – реакції, що відбуваються з поглинанням теплоти із навколишнього середовища.

Наприклад: $N_2 + O_2 = 2NO$, $\Delta H >0$ *або* $\mathbf{Q < 0}$,

$2CO = CO_2 + C$, $\Delta H >0$

$FeO + H_2 = Fe + H_2O$, $\Delta H >0$

Кількість теплоти, що виділилась чи поглинулася в результаті реакції, називається ***тепловим ефектом процесу***.

Тепловий ефект реакції залежить від температури і тиску, тому домовилися зазначати його за стандартних умов: $\boldsymbol{T}$ = 298 К, $\boldsymbol{p}$ = 101325 Па.

Суть теплового ефекту реакції ΔH в тому, що він дорівнює теплоті $\boldsymbol{Q}$ зі зворотним знаком, що виділилася чи поглинулася під час реакції:

$$\boldsymbol{\Delta H = -Q}$$

Знаки теплових ефектів вважаються додатними до ендотермічних процесів (теплота поглинається, $\mathbf{Q < 0}$, а $\boldsymbol{\Delta H > 0}$) і від'ємними для екзотермічних процесів (теплота виділяється, $\mathbf{Q > 0}$, а $\boldsymbol{\Delta H < 0}$).

4. За ознакою зміни ступеня окислення атомів, що входять до складу речовин, які реагують між собою розрізняють реакції, що відбуваються без зміни ступенів окиснення атомів, і окисно-відновні реакції (зі зміною ступенів окиснення атомів).

Наприклад:

а) без зміни ступенів окиснення атомів:

$$\overset{+3\ -2}{Al_2O_3} + 3\overset{+1}{H_2}\overset{+6-2}{SO_4} = \overset{+3}{Al_2}(\overset{+6-2}{SO_4})_3 + 3\overset{+1\ -2}{H_2O}$$

$$\overset{+2\ +4-2}{CaCO_3} = \overset{+2\ -2}{CaO} + \overset{+4-2}{CO_2}$$

$$\overset{+1\ +4\ -2}{Na_2CO_3} + 2\overset{+1\ -1}{HCl} = 2\overset{+1\ -1}{NaCl} + \overset{+4-2}{CO_2} + \overset{+1\ -2}{H_2O}$$

б) зі зміною ступенів окиснення атомів:

$$\overset{0}{Zn} + \overset{+2\ +6\ -2}{FeSO_4} = \overset{0}{Fe} + \overset{+2\ +6\ -2}{ZnSO_4}$$

$$\overset{0}{Cl_2} + 2\overset{+1\ -2\ +1}{KOH} = \overset{+1\ -1}{KCl} + \overset{+1\ +1\ -2}{KClO} + \overset{+1\ -2}{H_2O}$$

$$\overset{0}{I_2} + 5\overset{0}{Cl_2} + 6\overset{+1\ -2}{H_2O} = 2\overset{+1\ +5\ -2}{HIO_3} + 10\overset{+1\ -1}{HCl}$$

1.1.5 Питання для самоконтролю

1. Що є предметом вивчення хімії? Як хімія пов'язана з іншими науками?

2. Дайте визначення понять: матерія, речовина, поле, маса, енергія. В чому суть співвідношення Ейнштейна?

3. Сформулюйте поняття: **а)** елемент, атом, молекула; **б)** проста і складна речовина.

4. Чому число відомих простих речовин перевершує число відомих елементів? Чим відрізняються алотропні модифікації?

5. Визначте, що називається відносною атомною і молекулярною масами.

6. Як обчислити абсолютні маси атома і молекули?

7. Які дві основні фізичні величини є характеристикою речовини? В яких одиницях вони вимірюються?

8. В яких одиницях вимірюють атомну масу й молекулярну масу? В яких – абсолютні маси атома й молекули?

9. Дайте визначення поняття «*моль*». Чи можна сказати «*моль атомів*», «*моль молекул*», «*моль йонів*», «*моль електронів*»?

10. Чим відрізняються поняття «молярна маса» і «молекулярна маса»?

11. Які величини називають молярною масою й молярним об'ємом? Чому дорівнює значення $\boldsymbol{V_m}$ для газів (н.у.)?

12. Що називається фактором еквівалентності? Чим визначається його значення для елементів, простих та складних йонів, кислот, основ, оксидів, солей, для частки речовини в окисно-відновних реакціях? Навести приклади.

13. Що називається еквівалентом речовини? При якій умові еквівалент ідентичний самій частинці речовини?

14. Що називають молярною масою еквівалента речовини? Чому вона дорівнює для кислот та основ в реакціях повної нейтралізації?

15. Що називають кількістю речовини еквівалента? Чому дорівнює ця величина для $Ca(OH)_2$ і H_3PO_4 (в реакції повної нейтралізації); взятих в кількості речовини 1 моль?

16. Яку величину дають для елемента відношення $\boldsymbol{M/M_{екв}}$ та $\boldsymbol{A_r\,/M_{екв}}$.

17. Чи є молярна маса еквівалента та кількість речовини еквівалента величинами сталими? Як розраховують ці величини для елемента простої та складної речовини?

18. Чому одна й та сама речовина може мати різні значення молярної маси еквівалента?

19 В чому суть атомно-молекулярного вчення? Сформулюйте його основні положення.

20. Визначте поняття «*хімічний символ*», «*хімічна формула*», «*рівняння реакції*».

21. За якими ознаками класифікують хімічні реакції?

22. Які реакції називаються екзо- та ендотермічними?

23. Які реакції називають оборотними та необоротними?

24. Які реакції відносяться до реакцій сполучення, розкладу, обміну та заміщення?

25. Які реакції відносяться до окисно-відновних?

26. Що показує хімічна формула сполуки?

27. Чим відрізняється найпростіша формула від молекулярної?

28. Яка кількість структурних одиниць міститься в 1 моль речовини?

29. Що називають сталою Авогадро й чому вона дорівнює? Як використовують її для визначення мас атомів і молекул?

30. Від чого залежить еквівалент хімічного елемента?

1.2 Основні закони хімії

Закони, на які спирається атомно-молекулярне вчення називають основними. До них належать закони збереження маси, енергії, сталості складу, кратних та об'ємних відношень, закон Авогадро, рівняння стану ідеального газу (рівняння Менделєєва-Клапейрона), закон парціальних тисків, закон еквівалентів. Ці закони отримали назву *стехіометричних*.

Стехіометрія – розділ хімії, який вивчає кількісне співвідношення між речовинами (масовими та об'ємними) в хімічних процесах (від грецьк. – *stoicheion* – основа, начало, елементний склад та – *metreo* – міряти).

Ці закони підтверджують атомно-молекулярне вчення – основу *нової хімії*. У свою чергу, атомно-молекулярне вчення пояснило основні закони хімії.

Треба звернути увагу, що закони стехіометрії, як і інші, мають певні обмеження. Вони справедливі для речовин в газоподібному та пароподібному стані, тобто, речовин з молекулярною структурою.

Нова хімія бере початок з робіт М.В. Ломоносова – відкриття закону збереження матерії, розвитку і застосування в хімії атомно-молекулярного вчення.

Сучасна хімія почалась з відкриття періодичного закону і періодичної системи елементів Д.І. Менделєєвим.

1.2.1 Закон збереження матерії

М.В. Ломоносов вперше вказав на незнищуваність матерії та руху «Усі переміни в натурі, які трапляються, такого суть стану, що скільки чого в одного тіла віднімається, стільки додається до іншого. Так, якщо

десь убуде трохи матерії, то примножиться в іншому місці. Сей всезагальний природний закон сягає і в самі правила руху: бо тіло, що рухає своєю силою інше, стільки ж оної у себе втрачає, скільки передає іншому, котре від нього рух дістає».

М.В. Ломоносов сформулював в 1748 р. і експериментально довів ***закон збереження маси*** (1756 р.) речовини:

Маса речовин, що вступають в хімічну реакцію, дорівнює масі речовин, що утворюються внаслідок реакції

Цей закон експериментально підтвердив і сформулював незалежно від Ломоносова в 1789 р. Лавуазьє.

Закон збереження енергії в 1840 р. сформулював Роберт Майер:

Будь-яка форма енергії здатна перетворюватися у еквівалентну кількість будь-якої іншої форми. Хімічна енергія перетворюється в теплову, хімічна – в електричну, електрична – в теплову і т. ін.

Закон збереження маси речовин і закон збереження енергії – це дві сторони єдиного закону природи – ***закону збереження матерії***.

В ізольованій системі сума мас та енергій є величиною сталою

Цей закон відтворює єдність вічно рухомої матерії. Ця єдність виражається простим співвідношенням маси та енергії ***E*** в рівнянні Ейнштейна:

$$E = mc^2$$

де ***c*** – швидкість світла у вакуумі – $2{,}998 \cdot 10^8$ м/с.

З цієї формули випливає, що речовини можуть звільняти величезну кількість енергії. Під час ядерних реакцій, при яких виділяється величезна кількість енергії, за формулою Ейнштейна можна визначити дефект маси – Δm , яка дорівнює малій величині – $n \cdot 10^{-9}$ г.

Тобто, в ізольованій системі одні речовини, що взаємодіють, виділяють енергію, зменшують масу; інші, поглинають енергію й на таку саму величину її збільшують.

Отже, поряд із законом збереження енергії існує закон збереження маси речовини.

1.2.2 Закон сталості складу речовини

Закон сталості складу вперше сформулював французький вчений –

хімік Ж. Пруст в 1808 р.

Кожна чиста речовина незалежно від способу її добування завжди має сталий якісний і кількісний склад

Атомно-молекулярне вчення дає змогу пояснити закон сталості складу: оскільки атоми мають сталу масу, то й масовий склад речовини в цілому сталий.

Так, у складі хімічно чистої води, незалежно яким би способом її добули, буде завжди 11,11% водню і 88,89% кисню.

Але французький хімік Бертолле заперечував закон сталості складу. Тепер виявилось, що закон сталості складу має обмеження, оскільки одержано нові речовини, хімічний склад яких залежить від способу їх добування.

За пропозицією М.С. Курнакова речовини, що мають постійний склад, отримали назву ***дальтоніди***, а речовини, що мають змінний склад – ***бертоліди***. Дальтоніди утворюються кристалами молекулярного типу. До бертолідів належать деякі оксиди ($TiO_{0,7\text{-}1,3}$), сплави ($AuZn$, $AuZn_3$), гідриди, сульфіди, нітриди, карбіди ($TiC_{0,6\text{-}1}$), силіциди (сполуки з кремнієм), сполуки, які мають не молекулярну структуру. У зв'язку з наявністю сполук змінного складу сучасне формулювання закону сталості складу таке:

Склад сполук з молекулярною структурою, тобто таких, що складаються з молекул, є сталим незалежно від способу добування. А склад сполук з немолекулярною структурою (атомною, йонною і металевою гратками) не сталий і залежить від умов добування

1.2.3 Закон кратних відношень

Вивчаючи сполуки молекулярного типу, сталого складу, Д. Дальтон (1766-1844 р.р.) відкрив закон кратних відношень (1803 р.):

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

Так, водень з киснем утворюють дві сполуки: H_2O і H_2O_2 кількісний склад H_2O – 11,11% водню та 88,89% кисню і відповідно кількісний склад H_2O_2 – 5,88% водню та 94,12% кисню.

Складемо відношення кисню до водню у першій і другій сполуках:

$$O:H = \frac{88{,}89}{11{,}11} : \frac{94{,}12}{5{,}88} = 8:16 = 1:2$$

Отже, масові кількості кисню, які припадають на одну масову кількість водню, знаходяться між собою в простих кратних відношеннях.

1.2.4 Закон еквівалентів

Вивчаючи співвідношення мас кислот, основ, які взаємодіють з утворенням солей, І. Рихтер в 1792-1800 рр. прийшов до висновку, що маси сполук, які взаємодіють між собою, відносяться як прості цілі числа.

Пізніше в роботах Дальтона і Волостона (1804-1808 рр.) були встановлені сполучені ваги або еквіваленти, пропорційно яким необхідно брати маси реагуючих речовин.

Хімічний еквівалент – деяка умовна або реальна частина речовини, що реагує без залишку з 1 **моль** атомарного водню або заміщує таку саму кількість водню у хімічній реакції.

Наприклад, у реакції

$$2HCl + Ba(OH)_2 = BaCl_2 + 2H_2O$$

одному атому водню відповідає ½ $Ba(OH)_2$. Отже, ½ $Ba(OH)_2$ й буде еквівалентом гідроксиду кальцію в даній реакції. Число ½ називають фактором еквівалентності $f_{екв}(Ba(OH)_2) = 1/2$.

Закон еквівалентів було сформульовано після введення поняття еквівалент.

Речовини взаємодіють одна з одною у кількостях, пропорційних їхнім еквівалентам

Друге рівнозначне формулювання:

Маси (об'єми) реагуючих одна з одною речовин пропорційні їхнім еквівалентним масам (об'ємам)

Кількість речовини еквівалента **(моль)** – це відношення маси речовини до молярної маси її еквівалента

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

Якщо речовина *A* реагує з речовиною *B*, то

$$n_{екв}(A) = n_{екв}(B),$$

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

Молярна маса еквівалента речовини (г/моль) дорівнює добутку фактора еквівалентності на молярну масу цієї речовини:

$$M_{екв}(B) = f_{екв} \cdot M(B)$$

Молярний об'єм еквівалента газу (л/моль) дорівнює добутку фактора еквівалентності газу на молярний об'єм цього газу

$$V_{екв}(B) = f_{екв} \cdot V_m(B)$$

Наслідком із закону еквівалентів будуть математичні вирази:

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

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

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

Молярна маса еквівалента є важливою фізико-хімічною характеристикою. В хімії, особливо в аналітичній та фізичній, часто використовують водні розчини солей, кислот та основ, концентрацію яких виражають числом еквівалентів речовини, розчиненої в 1 л розчину та називають еквівалентною концентрацією $C_{екв}$.

Для розчинів, концентрація яких визначається

$$C_{екв} = \frac{n_{екв}}{V} \quad або \quad C_{екв} = \frac{m}{M_{екв} \cdot V}$$

можна записати $C_1V_1 = \frac{m_1}{M_{екв1}} = \frac{m_2}{M_{екв2}}$

або

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

Експериментально можна визначити молярну масу еквівалента речовини як гравіметрично, так і об'ємними методами, які використовують в практиці кількісного аналізу речовини.

Для визначення $M_{екв}$ речовини треба розрахувати фактор еквівалентності.

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

$$f_{екв}(H_2)=\frac{1}{1\cdot 2}=\frac{1}{2};\qquad f_{екв}(Cl_2)=\frac{1}{1\cdot 2}=\frac{1}{2};\qquad f_{екв}(O_2)=\frac{1}{2\cdot 2}=\frac{1}{4}.$$

Поняття фактора еквівалентності поширюється і на складні сполуки типа кислот, основ та солей.

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

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

Наприклад,

$$f_{екв}(HCl)=\frac{1}{1}=1;\qquad f_{екв}(H_3PO_4)=\frac{1}{3}.$$

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

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

Наприклад,

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

Фактор еквівалентності оксидів дорівнює оберненій величині добутку числа атомів кисню на валентність кисню:

$$\boldsymbol{f_{екв}\ оксиду=\frac{1}{n(O)\cdot B(O)}=\frac{1}{2n(O)};}$$

Наприклад,

$$f_{екв}(Na_2O)=\frac{1}{1\cdot 2}=\frac{1}{2};\quad f_{екв}(MgO)=\frac{1}{1\cdot 2}=\frac{1}{2};\quad f_{екв}(Al_2O_3)=\frac{1}{3\cdot 2}=\frac{1}{6};$$

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

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

Наприклад,

$$f_{екв}(Na_3PO_4)=\frac{1}{3\cdot 1}=\frac{1}{3};\ f_{екв}(CaSO_4)=\frac{1}{1\cdot 2}=\frac{1}{2};\ f_{екв}(Ca_3(PO_4)_2)=\frac{1}{3\cdot 2}=\frac{1}{6}.$$

Фактор еквівалентності для більшості простих і складних речовин, отже, і еквівалент є ***змінними величинами*** і визначаються за рівняннями відповідних хімічних реакцій.

1.2.5 Закони ідеальних газів

Оскільки гази є найпростішим об'єктом для дослідження, то їхні властивості і реакції між газоподібними речовинами вивчені найповніше. Вивчення властивостей газів підтвердило реальність існування атомів і молекул, тобто дискретну будову матерії.

1.2.5.1 Закон об'ємних відношень

В 1808 році французький вчений Ж.Л. Гей-Люссак провів чисельні досліди над зміною об'ємів газів в хімічних реакціях, в результаті яких сформулював закон об'ємних відношень.

Об'єми газів, що вступають в реакцію при однакових умовах (температура і тиск), відносяться між собою і до об'ємів газоподібних продуктів реакції, як прості цілі числа

Якщо відбувається реакція $H_2 + Cl_2 = 2HCl$, то витрачаються однакові об'єми водню та хлору і утворюються два об'єми хлористого водню.

Тобто об'єми газів відносяться як

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

Прості об'ємні відношення були знайдені і для інших реагуючих газів.

Закон об'ємних відношень є наслідком закону кратних відношень і ще раз доводить дискретну будову речовини та реальне існування молекул. На цьому законі засновано методи газового аналізу.

1.2.5.2 Закон Авогадро. Визначення молярних мас

Вивчаючи властивості газів, закон об'ємних відношень для газів, А. Авогадро висунув гіпотезу, яка згодом була підтверджена експериментально і отримала назву *закону Авогадро* (1811 р.)

В рівних об'ємах будь-яких газів за однакових умов (температура і тиск) міститься однакова кількість молекул

Із закону Авогадро випливають важливі ***наслідки*:**

1) Оскільки 1 *моль будь-якого газу містить* $6{,}02\cdot10^{23}$ *молекул, то за*

однакових умов він завжди займає один і той самий об'єм.

*2) За нормальних умов (**p** =* 101325 Па, ***T** = 273 К або* 0 °С*)* 1 моль *будь-якого газу займає об'єм* 22,4 л.

Стала V_m = 22,4 л – молярний об'єм газу за н.у.

$$V_m = \frac{V}{n}; \quad n = \frac{V}{V_m}$$

де V – об'єм газу за н.у.

*3) Якщо об'єми двох газів дорівнюють один одному за сталих умов, то кожний з цих газів має і однакові кількості молекул і моль (**n**)*

$$n_1 = n_2$$

На основі закону Авогадро визначають молярні маси газоподібних речовин. Чим більше маса молекул газу, тим більше маса одного й того самого об'єму газу. Оскільки в однакових об'ємах різних газів за однакових умов міститься однакова кількість молекул і моль газів, то

$$n_1 = n_2$$

де $n = \frac{m}{M}$, де m – маса газу; M – молярна маса газу;

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

тобто, відношення мас певних об'ємів різних газів дорівнює відношенню їх молярних мас.

Позначивши $\frac{m_1}{m_2} = D$, отримаємо $D = \frac{M_1}{M_2}$,

де D – відносна густина першого газу за другим.

Відносна густина газу дорівнює відношенню молярної або відносної молекулярної маси даного газу до молярної, або відносної молекулярної маси газу, який взято за зразок $D = \frac{M_1}{M_2}$; $D = \frac{M_{r1}}{M_{r2}}$.

Звичайно густину газу визначають відносно найлегшого газу – водню, молярна маса якого дорівнює 2 г/моль

$$D_{H_2} = \frac{M}{M(H_2)}; \quad M = 2\ D_{H_2}.$$

Часто густину газу визначають відносно повітря (D_n). Хоча повітря є сумішшю газів, все ж говорять про його середню молярну масу. Вона дорівнює 29 г/моль. У цьому випадку молярна маса визначається за

виразом:

$$M = 29D_n.$$

Визначення молярних мас показало, що молекули простих газів складаються з двох атомів (H_2, O_2, N_2, Cl_2), а молекули благородних газів – з одного атома (*He*, *Ne*, *Ar*, *Kr*, *Xe*, *Rn*). Однак молекули деяких інших простих речовин складаються з трьох і більше атомів.

Наприклад, молекула озону – O_3, фосфору – P_4, P_8 , пари сірки при невисоких температурах – S_8.

1.2.5.3 Рівняння стану ідеального газу (рівняння Менделєєва-Клапейрона)

Рівняння стану ідеального газу об'єднує всі закони ідеальних газів, використавши закони Бойля-Маріотта й Гей-Люссака. Три параметри – об'єм V, тиск P і температура T ($T = 273 + t$) – визначають фізичний стан газу. Тиск $1{,}013 \cdot 10^5$ Па (760 мм рт.ст) і температура 273 К (0 °С) називаються нормальними умовами стану газу, що в літерних позначеннях цих величин вказується індексом: p_o, T_o. Об'єм газу при н.у. – V_o.

Закон Бойля-Маріотта:

При сталій температурі об'єм даної кількості газу змінюється обернено пропорційно тиску

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{p_2}{p_1} \text{ або } p_1V_1 = p_2V_2 = p_3V_3 = \ldots, \text{ тобто } pV = const.$$

Закон Гей-Люссака:

При сталому тиску об'єм газу змінюється прямо пропорційно абсолютній температурі

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

При сталому об'ємі :

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

Об'єднаний закон Бойля-Маріотта і Гей-Люссака: дає рівняння стану газу:

$$\frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2}$$

Якщо здійснюється перехід до нормальних умов, то $\frac{V_0 p_0}{T_0} = \frac{V\ p}{T}$.

На основі цих законів Клапейрон одержав рівняння: $\frac{p\,V}{T}$ =***const.***

Д.І. Менделєєв застосував це рівняння для 1 моль газу.

Для будь-якого газу кількістю речовини 1 моль величина $\frac{V_0 p_0}{T_0}$ стала і однакова, тому її називають універсальною газовою сталою ***R***.

Якщо $\frac{V_0 p_0}{T_0} = R$, то $pV = RT$

а для газу кількістю речовини ***n*** моль – $pV = nRT$.

Оскільки *n* дорівнює відношенню маси речовини до її молярної маси:

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

то $pV = \frac{m}{M}RT$, якщо *V*, м^3 та $pV = 1000\ \frac{m}{M}RT$, коли *V*, л.

Це рівняння одержало назву *рівняння Менделєєва-Клапейрона* і визнано ***рівнянням стану ідеального газу***. Гази, властивості яких визначаються рівнянням стану ідеального газу з точністю «±»1%, називають ***ідеальними***. З фізико-хімічної точки зору це такі гази, міжмолекулярними силами яких можна нехтувати.

Величина ***R*** має дуже важливе значення і входить в рівняння фізики і хімії. ***R*** можна вимірювати в різних одиницях. Чисельні значення універсальної газової сталої залежать від того, в яких одиницях вимірюється об’єм та тиск газу. Оскільки в системі СІ одиниця об’єму – м^3, а одиниця тиску – паскаль (Па), то підставляючи відповідні значення в формулу $R = \frac{V_0 p_0}{T_0}$,

одержимо

$$R = \frac{22{,}4 \cdot 10^{-3}\,\text{м}^3 \cdot 1{,}0133 \cdot 10^5\,\text{Па}}{\text{моль}\,273\,\text{К}} = 8{,}314\,\frac{\text{м}^3 \cdot \text{Па}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 8{,}314\,\frac{\textbf{Дж}}{\textbf{моль} \cdot \textbf{К}}$$

Властивості реальних газів відхиляються від ідеальних, але незважаючи на це, рівняння стану ідеальних газів часто широко використовується для обчислень і, в тому числі, для визначення

молекулярної маси речовин $$M = \frac{mRT}{pV}$$

Крім рівняння Менделєєва-Клапейрона для визначення молярних мас газоподібних та пароподібних речовин можна використовувати їхні молярні об'єми та густину.

Визначення густини газу за молярною масою.

Густина речовини в будь-якому агрегатному стані дорівнює відношенню маси до відповідного об'єму (кг/м^3, г/л, г/дм^3*)*

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Це поняття застосовують щодо сплавів, розчинів, газових сумішей

$$\rho_{(г)} = \frac{M}{V_m}$$

де M – молярна маса; V_m - молярний об'єм.

За нормальних умов

$$\rho_{(г)} = \frac{M}{0{,}224}\ (\text{кг/м}^3); \qquad \rho_{(г)} = \frac{M}{22{,}4}\ (\text{г/л})$$

За умов , відмінних від нормальних:

оскільки $pV = RT$; звідси $V = \frac{RT}{p}$;

тоді маємо $$\rho = \frac{Mp}{RT}.$$

1.2.5.4 Закон парціальних тисків (закон Дальтона)

Парціальним тиском називають ту частину загального тиску газової суміші, яка зумовлена цим газом. ***Парціальний тиск газу у суміші*** – такий тиск, який мав би цей газ, якби він один займав при такій самій температурі весь об'єм, що його займає суміш газів.

Закон Дальтона:

Загальний тиск суміші газів ($P_{заг.}$), які хімічно не взаємодіють один з одним, дорівнює сумі парціальних тисків газів, що складають суміш

$$P_{заг} = P_1 + P_2 + P_3 + \ldots + P_n$$

Парціальний тиск газу прямо пропорційний його об'ємній або

молярній частці в суміші.

Повітря – суміш газів: 21% O_2, 78% N_2 та 1% домішок. P_n = 1 атм.

$$P_n = 0{,}21 \cdot P(O_2) + 0{,}78 \cdot P(N_2) + 0{,}01 \cdot P(\text{домішки})$$
$$P_n = 0{,}21 \text{ атм}(O_2) + 0{,}78 \text{ атм}(N_2) + 0{,}01 \text{атм } (\text{дом.})$$

Коли газ збирається над водою, він завжди насичений водяними парами і в цьому випадку загальний тиск дорівнює сумі парціальних тисків цього газу й водяної пари $P_{заг} = P_{(г)} + P(H_2O)$,

звідси

$$P_г = P_{заг} - P(H_2O)$$

1.2.6 Визначення молярних мас еквівалентів

Для експериментального визначення молярних мас еквівалента хімічних елементів використовують:

1) прямий метод, заснований на даних по синтезу водневих або кисневих сполук елемента;

2) непрямий метод, в якому замість водню та кисню використовують інші елементи з відомим еквівалентом;

3) метод витиснення водню з кислоти металом;

4) аналітичний метод, заснований на визначенні масової частки елемента в одній із його сполук;

5) електрохімічний метод, який використовує дані електролізу.

Якщо для елемента відомі $\boldsymbol{A_r}$ і значення ступеня окиснення, то молярна маса еквівалента дорівнює відношенню $\boldsymbol{M_{екв} = \frac{A_r}{B}}$,

де $\boldsymbol{B}$ називають *стехіометричною* валентністю.

Для складних сполук молярну масу і кількість речовини еквівалента можна знайти за фактором еквівалентності ($\boldsymbol{f_{екв}}$), який характеризує їх в даній реакції.

Приклад 1. Чому дорівнює молярна маса еквівалента металу, якщо 2,28 г металу при взаємодії з киснем утворюють 3,78 г оксиду.

Розв'язок:

а) $$m(O_2) = m(\text{оксиду}) - m_{Me}$$
$$m(O_2) = 3{,}78 \text{ г} - 2{,}28 \text{ г} = 1{,}50 \text{ г}.$$

б) згідно закону еквівалентів

$$\frac{m(Me)}{m(O_2)} = \frac{M_{екв}(Me)}{M_{екв}(O_2)}; \quad M_{екв}(Me) = \frac{m(Me) \cdot M_{екв}(O_2)}{m(O_2)}$$

Оскільки $M_{екв}(O_2) = f_{екв} \cdot M = \frac{1}{4} \cdot 32 = 8$ г/моль

то $M_{екв}(Me) = \frac{2{,}28 \text{г} \cdot 8 \text{ г/моль}}{1{,}50 \text{ г}} = 12{,}16$ г/моль.

Приклад 2. Визначити молярну масу еквівалента металу, якщо 1,8 г металу при взаємодії з хлором утворюють 7,05 г хлориду

Розв'язок:

а) $m(Cl_2) = m(\text{хлориду}) - m_{Me}$

$m(Cl_2) = 7{,}05 - 1{,}80 = 5{,}25$ г

б) $M_{екв}(Cl_2) = f_{екв} \cdot M = \frac{1}{2} \cdot 71 = 35{,}5$ г/моль

в) $M_{екв}(Me) = \frac{m(Me) \cdot M_{екв}(Cl_2)}{m(Cl_2)} = \frac{1{,}8 \cdot 35{,}5}{5{,}25} = 12{,}17$ г/моль

Приклад 3. Визначити молярну масу еквівалента металу, якщо 0,0547 г металу витинає із кислоти 50,4 мл водню за н.у.

а) $V_{екв}(H_2) = f_{екв} \cdot V_m = \frac{1}{2} \cdot 22{,}4 \text{ л} = 11{,}2$ л

б) $M_{екв}(Me) = \frac{m(Me) \cdot V_{екв}(H_2)}{V_{H_2}} = \frac{0{,}0547 \text{ г} \cdot 11{,}2 \text{ л/моль}}{0{,}0504 \text{ л}} = 12{,}15$ г/моль

Приклад 4. Аналізом встановлено, що масова частка вуглецю в однієї із його бінарних сполук з воднем становить 75%. Яка молярна маса еквівалента вуглецю і його валентність (***B***)?

Розв'язок:

а) $m(H_2) = m_{сполуки} - m(C) = 100 - 75 = 25$ г

б) $M_{екв}(H_2) = f_{екв} \cdot M_{H_2} = \frac{1}{2} \cdot 2 = 1$ (г/моль)

в) $M_{екв}(C) = \frac{m(C) \cdot M_{екв}(H_2)}{m(H_2)} = \frac{75 \cdot 1}{25} = 3$ (г/моль)

г) $B(C) = \frac{M}{M_{екв}} = \frac{12 \text{ г/моль}}{3 \text{ г/моль}} = \mathbf{4}$

Приклад 5. Яке значення має молярна маса еквівалента заліза (III), якщо відносна атомна маса заліза дорівнює 55,8?

Розв'язок:

а) $f_{екв}(Fe^{3+}) = 1/3$

б) $M_{екв}(Fe) = f_{екв} \cdot M = 1/3 \cdot 55{,}8 = 18{,}6$ (г/моль)

Еквівалент і його молярну масу можна знайти за законом еквівалентів, згідно якому реакція між речовинами відбувається як взаємодія між їх еквівалентами. Таким чином, можна розрахувати молярну масу еквівалента невідомої речовини.

Приклад 6. Визначити молярну масу еквівалента кислоти, якщо її маса 1,225 г повністю нейтралізована гідроксидом натрію масою 1,000 г.

Розв'язок: $$M_{екв}(кислоти) = \frac{m(к-ти)\cdot M_{екв}(NaOH)}{m(NaOH)}$$

$$M_{екв}(кислоти) = \frac{1{,}225\ г \cdot 40\ г/моль}{1{,}000\ г} = 49\ г/моль,$$

оскільки $M_{екв}(NaOH) = f_{екв} \cdot M(NaOH) = 1 \cdot 40\ г/моль = 40\ г/моль.$

1.2.7 Визначення відносних атомних мас

Для кожного елемента дві чисельно рівні величини – молярна маса (***M***) і відносна атомна маса A_r – можна знайти по атомній теплоємності або по методу Канніццаро.

Знаючи молекулярну масу простої речовини, досить легко визначити відносну атомну масу. Треба зазначити, що для визначення атомної маси часто використовують ***правило атомних теплоємностей*** (правило Дюлонга-Птi).

> ***Атомна теплоємність (C_m) – добуток питомої теплоємності при сталому тиску на молярну масу елемента є величина стала***

$$C_m = C_p \cdot M = const; \quad C_m \approx 26\ Дж/(моль \cdot К)$$

Для більшості простих речовин в твердому стані ця величина приблизно однакова і в середньому дорівнює 26 Дж/(моль·К). Таким чином, вимірюванням питомої теплоємності простої речовини можна знайти відносну атомну масу елемента. Цей метод використовують в основному для металів. Обчислення дають наближені результати і її краще застосовувати для визначення атомних мас, більших 35 а.о.м. Для одержання точних результатів експериментально визначається також молекулярна маса еквівалента металу.

Приклад. Для визначення відносної атомної маси метала експериментально знайдено: його питома теплоємність $C_p \approx 0{,}454$ Дж/(г·К) і масова частка металу в його оксиді – 70,97%.

Розв'язок:

а) за правилом атомних теплоємностей знаходимо наближену

величину M *і* A_r*:*

$$M = \frac{26}{C_p} = \frac{26\ \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}}{0{,}454\ \text{Дж(г}\cdot\text{К)}} = 57{,}3\ \text{г/моль}$$ або A_r = 57,3 г/моль

б) обчислюємо молярну масу еквівалента металу

$$M_{екв} = \frac{m(Me)\cdot M_{екв}(O_2)}{m(O_2)} = \frac{70{,}97\cdot 8}{29{,}03} = 19{,}5\ \text{г/моль}$$

$$m(O_2) = m(\text{оксиду}) - m(Me) = 100 - 70{,}97 = 29{,}03(\%)$$

в) визначаємо стехіометричну валентність металу

$$B = \frac{M}{M_{екв}} = \frac{57{,}3}{19{,}5} = 2{,}9 \approx 3.$$

г) знаходимо точне значення A_r

$$A_r = M_{екв}\cdot B = 19{,}5\cdot 3 = 58{,}5.$$

Метод Канніцаро засновано на визначені відносних молекулярних мас й масового складу якомога більшого числа сполук даного елемента.

Згідно одержаних даних знаходять можливі значення $\boldsymbol{A_r}$ із пропорції:

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

Найменші отримані значення приймають за істинне значення відносної атомної маси елемента.

1.2.8 Питання для самоконтролю

1. Сформулюйте закон збереження матерії. Чому цей закон часто називають законом збереження маси? Яка з цих назв більш точна?

2. Чому при хімічних реакціях маса речовин не змінюється?

3. Як атомно-молекулярне вчення пояснює закон сталості складу? Сформулюйте цей закон. Чи завжди виконується цей закон? Які у нього обмеження?

4. Які речовини називаються дальтонідами?

5. Як називають речовини змінного складу? Яка причина утворення речовин змінного складу?

6. Сформулюйте закон кратних відношень.

7. Сформулюйте закон еквівалентів. Що називається хімічним

еквівалентом речовини?

8. Чи може одна й та сама речовина мати різні значення молярної маси еквівалента? Від чого це залежить?

9. Як визначити фактор еквівалентності, еквівалент і молярну масу еквівалента в кислотно-основних реакціях, реакціях йонного обміну для кислот, основ, солей та оксидів?

10. Що є еквівалентом і як знаходиться його молярна маса для одноосновних кислот, однокислотних основ і солей, які утворюються при їх взаємодії?

11. Які закони об’єднуються під назвою «закони ідеальних газів»? Які гази називають ідеальними?

12. Які параметри визначають фізичний стан газу й які умови стану газу називають нормальними?

13. Сформулюйте закони, які визначають фізичний стан газу при умові сталого третього параметра?

14. Як з рівняння стану газу отримати рівняння Менделєєва-Клапейрона? Яка величина називається універсальною газовою сталою і в яких одиницях її можна визначити?

15. Сформулюйте закон об’ємних відношень.

16. Що називається парціальним тиском газу? Дайте формулювання закону парціальних тисків Дальтона.

17. Як залежить парціальний тиск газів від їх об’ємної та молярної частки в даній суміші?

18. Що називають густиною та відносною густиною? Чи мають ці величини розмірність?

19. При яких умовах відношення мас газів дорівнює відношенню їхніх молярних або відносних молекулярних мас?

20. Сформулюйте закон Авогадро та наслідки з нього. В чому практична цінність цього закону?

21. За яких випадків рівняння стану ідеального газу використовується для реальних газів?

22. Які методи існують для визначення молярних мас елементів?

23. Як на основі закону Авогадро визначають молярні маси газоподібних речовин?

24. Які методи існують для визначення молярних мас еквівалентів елементів?

25. Що називають питомою й атомною теплоємністю?

26. Якими методами можна визначити відносні атомні маси?

27. Чому для точного визначення відносних атомних мас металів по їхній атомній теплоємності необхідно також і експериментальне визначення молярних мас їхніх еквівалентів?

28. Чому для визначення відносних атомних мас за методом

Канніццаро бажано знайти молярні маси й масовий склад якомога більшого числа сполук даного елемента?

29. Відношення яких величин називають стехіометричною валентністю?

30. Що називають сталою Авогадро? Як використовують її для визначення мас атомів і молекул?

1.3 Розв'язання типових задач

Деякі кратні і часткові одиниці

Назви часток: 10^{-6} – мікро-; 10^{-9} – нано-; 10^{-12} – піко-;

1м = 10^{-3} км = 10^{2} см = 10^{3} мм = 10^{6} мкм = 10^{9} нм = 10^{12} пм
1 кг = 10^{-3} т = 10^{3} г = 10^{6} мг = 10^{9} мкг
1 $м^3$ = 10^{3} $дм^3$ (10^{3} л) = 10^{6} $см^3$ (10^{6} мл).

1.3.1 Визначення хімічних формул за валентністю

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

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

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

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

Задача 1. ***Визначення формул хімічних сполук.***

Приклад. Знайти емпіричну формулу оксидів алюмінію та свинцю, знаючи, що кисень двовалентний, алюміній – тривалентний, свинець – чотиривалентний.

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

$$\overset{III}{Al_i}\ \overset{II}{O_i} \qquad \overset{IV}{Pb_i}\ \overset{II}{O_i}$$

Знаходимо найпростіше відношення між індексами елементів:

$$B(Al)\cdot i(Al)=B(O)\cdot i(O); \quad B(Pb)\cdot i(Pb)=B(O)\cdot i(O)$$

Для Al – $3\cdot i(Al)= 2\cdot i(O)$, $\qquad \dfrac{i(Al)}{i(O)}=\dfrac{2}{3}$

Для $Pb - 4 \cdot i(Pb) = 2 \cdot i(O)$ $\quad \frac{i(Pb)}{i(O)} = \frac{2}{4} = \frac{1}{2}$

Відповідь: Емпіричні формули: оксиду алюмінію – Al_2O_3, оксиду свинцю – PbO_2.

Задача 2. ***Визначення валентності хімічних елементів у сполуках.***

Приклад. Знайти валентність марганцю в його оксиді Mn_2O_7 та кремнію в його гідриді – SiH_4

Розв'язок. Застосовуємо правило взаємного насичення валентностей.

Для Mn_2O_7: $\quad B(Mn) \cdot i(Mn) = B(O) \cdot i(O)$

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

Для SiH_4: $\quad B(Si) \cdot i(Si) = B(H) \cdot i(H)$

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

Відповідь. Валентність марганцю в оксиді Mn_2O_7 дорівнює 7. Валентність кремнію в гідриді SiH_4 дорівнює 4.

1.3.2 Кількість речовини. Молярна маса

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

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

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

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

Задача 3. ***Визначення кількості речовини в певній масі простих і складних речовин.***

Приклад 1. Визначити число моль атомів у 3,27 г цинку.

Розв'язок. $M\,(Zn) = 64{,}4$ г/моль

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

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

Приклад 2. Визначити кількість речовини молекул у 12 г оксиду сірки (IV).

Розв'язок. Молярна маса оксиду сірки (IV) складає

$$M(SO_2)=1A(S)+2A(O); \quad M(SO_2)=1\cdot32+2\cdot16 = 64 \text{ г/моль}$$

Знаходимо кількість речовини

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

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

Задача 4. ***Визначення маси сполуки за кількістю речовини.***

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

Розв'язок. Молярна маса дорівнює

$$M(NaI) = 1A(Na)+1A(I); \quad M(NaI) = 1\cdot23 + 1\cdot127 = 150 \text{ г/моль}$$

визначаємо масу *NaI*

$$m(NaI) = n\cdot M(NaI); \quad m(NaI) = 0{,}6\cdot150 = 90 \text{ (г)}$$

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

Задача 5. ***Визначення числа структурних одиниць в певній масі речовини.***

Число структурних одиниць можна розрахувати, використовуючи сталу Авогадро $\boldsymbol{N_A}$

$$\boldsymbol{N = n\cdot N_A},$$

де $\boldsymbol{n}$ – кількість речовини.

Приклад. Скільки структурних одиниць міститься в молекулярному йоді масою 50,8 г.

Розв'язок. Молярна маса I_2 дорівнює 254 г/моль. Визначаємо кількість речовини I_2

$$n(I_2)=\frac{m(I_2)}{M(I_2)}; \quad n(I_2)=\frac{50{,}8}{254} = 0{,}2 \text{ моль}.$$

Визначаємо число структурних одиниць (молекул) йоду

$$N(I_2) = n(I_2)\cdot N_A$$
$$N(I_2) = 0{,}2\cdot6{,}02\cdot10^{23} = 1{,}2\cdot10^{23}$$

Відповідь: в молекулярному йоді масою 50,8 г міститься $1{,}2\cdot10^{23}$ молекул.

1.3.3 Атомні і молекулярні маси

Абсолютна маса атома (молекули) – дійсна маса одиничного атома (одиничної молекули), виражена в кілограмах або грамах.

Відносна атомна маса (***A_r***) – маса атома, виражена в атомних одиницях маси (а.о.м).

Відносна молекулярна маса (***M_r***) – маса молекули, виражена в атомних одиницях маси.

Абсолютні величини маси атомів і молекул обчислюють за формулою:

$$m_{\text{атома(молекули)}} = \frac{M}{N_A},$$

де m – маса атома, молекули виражена в грамах;

N_A – число Авогадро, моль$^{-1}$

M – молярна маса, г/моль.

Задача 6. ***Визначення молекулярної маси хімічних сполук.***

Якщо $B_iC_iD_i$ - хімічна сполука,

де *B,C,D* – хімічні елементи; ***i*** – їх індекси,

тоді $M(B_iC_iD_i) = i{\cdot}A(B) + i{\cdot}A(C) + i{\cdot}A(D)$,

де *A* – атомна маса.

Приклад. Визначити молекулярні маси карбонату натрію – Na_2CO_3 та фосфорної кислоти – H_3PO_4.

Розв'язок.

$$M_r(Na_2CO_3) = 2A(Na) + 1A(C) + 3A(O) =$$
$$= 2{\cdot}23 + 1{\cdot}12 + 3{\cdot}36 = 106 \text{ (а.о.м.)}$$

$$M_r(H_3PO_4) = 3A(H) + 1A(P) + 4A(O) =$$
$$= 3{\cdot}1 + 1{\cdot}31 + 4{\cdot}16 = 98 \text{ (а.о.м.)}$$

Відповідь: $M_r(Na_2CO_3) = 106$ (а.о.м.)
$M_r(H_3PO_4) = 98$ (а.о.м)

Задача 7. ***Визначення абсолютної маси атомів і молекул.***

Приклад. Визначити масу атома *Mg* та масу молекули *HCl*.

Розв'язок.

За формулою $$\boldsymbol{m_{\text{атома}} = \frac{M}{N_A}}$$

$$m(Mg) = \frac{24{,}3\ \text{г/моль}}{6{,}02\cdot10^{23}\ \text{моль}^{-1}} = 4{,}037\cdot10^{-23}\ \text{г}$$

$$m(HCl) = \frac{36{,}45\ \text{г/моль}}{6{,}02\cdot10^{23}\ \text{моль}^{-1}} = 6{,}055\cdot10^{-23}\ \text{г}$$

Відповідь: $m(Mg) = 4{,}037\cdot10^{-23}$ г ; $m(HCl) = 6{,}055\cdot10^{-23}$ г

1.3.4 Розрахунки за хімічними формулами

Масова частка речовини – це відношення маси даної речовини в системі до маси всієї системи $\boldsymbol{\omega(x) = \frac{m(x)}{m}}$,

де $\omega(x)$ – масова частка речовини ***x***; $m(x)$ – маса речовини ***x***; m – маса всієї системи.

Масова частка – безрозмірна величина, яка визначається в частках від одиниці або у відсотках.

Треба пам'ятати, що для сполуки $B_iC_iD_i$

$$\boldsymbol{\omega B + \omega C + \omega D = 1}$$

або $$\boldsymbol{\%B + \%C + \%D = 100\%}$$

Задача 8. ***Визначення масової частки хімічного елемента у сполуці.***

Приклад. Розрахуйте масову частку марганцю в оксиді марганцю (IV) й оксиді марганцю (VII).

Розв'язок. Визначаємо молярні маси речовин

$M(Mn) = 55$ г/моль; $M(MnO_2) = 87$ г/моль; $M(Mn_2O_7) = 222$ г/моль

Для розрахунків беремо зразок оксидів кількістю речовини 1 моль.

$$m(MnO_2) = n\cdot M(MnO_2) = 87\ \text{г}.$$
$$m(Mn_2O_7) = n\cdot M(Mn_2O_7) = 222\ \text{г}.$$

Оскільки кількість речовини марганцю у MnO_2 – 1 моль, а в оксиді Mn_2O_7 – 2 моль, то маса марганцю в першому оксиді

$$m(Mn) = n\cdot M(Mn);\ m(Mn) = 55\ \text{г};$$

у другому оксиді

$$m(Mn) = n\cdot M(Mn);\ \ m(Mn) = 2\cdot55 = 110\ \text{г};$$

Рахуємо масову частку марганцю в оксидах:

$$\omega(Mn) = \frac{m(Mn)}{m(MnO_2)};\ \ \omega(Mn) = \frac{55}{87} = 0{,}632 \text{ або } 63{,}2\%$$

$$\omega(Mn) = \frac{m(Mn)}{m(Mn_2O_7)};\ \omega(Mn) = \frac{110}{222} = 0{,}495 \text{ або } 49{,}5\%$$

Задача 9. ***Визначення маси хімічної сполуки, яка містить певну масу хімічного елемента.***

Для сполук із формулою $B_iC_iD_i$:
$i \cdot M(B)$ г/моль міститься в $M\ (B_iC_iD_i)$ г/моль
$m(B)$ г міститься $m\ (B_iC_iD_i)$ г.

звідси $$m\ (B_iC_iD_i) = \frac{m(B) \cdot M(B_iC_iD_i)}{i \cdot M(B)}$$

Приклад. Визначити масу оксиду алюмінію, який містить 5,4 г алюмінію.

Розв'язок.

Визначаємо молярні маси

$$M(Al) = 27 \text{ г/моль};\ \ M(Al_2O_3) = 102 \text{ г/моль}$$

Визначаємо масу оксиду Al_2O_3

$$m(Al_2O_3) = \frac{m(Al) \cdot M(Al_2O_3)}{i \cdot M(Al)}$$

$$m(Al_2O_3) = \frac{5{,}4 \cdot 102}{2 \cdot 27} = 10{,}2 \text{ г}$$

Задача 10. ***Визначення маси хімічного елемента, який міститься у певній масі хімічної сполуки з домішкою.***

Приклад. Мінерал германію містить 80% діоксиду германію GeO_2. Знайти масу германію, що міститься у 250 г цього мінералу.

Розв'язок.

$$m_{\text{чистої речовини}} = m_{\text{речовини з домішкою}} \cdot \omega_{\text{чистої речовини}}$$

$$m(GeO_2) = m_{\text{мінералу}}\omega(GeO_2);\ \ \ m(GeO_2) = 250 \cdot 0{,}8 = 200 \text{ г}$$

Далі визначаємо масу хімічного елемента

$$m(Ge) = \frac{m(GeO_2) \cdot iM(Ge)}{M(GeO_2)};\ m(Ge) = \frac{200 \cdot 1 \cdot 72{,}5}{104{,}5} = 135 \text{ г.}$$

1.3.5 Знаходження формул речовин

Задача 11. ***Визначення хімічної формули на основі масової частки елементів у сполуці та її молярної маси.***

Приклад 1. Згідно з результатами кількісного аналізу невідома сполука містить (%) *H* – 11,1; *C* – 88,9. Її молярна маса дорівнює 54 г/моль. Визначити молекулярну формулу сполуки.

Розв'язок. Для розрахунків беремо масу сполуки, що дорівнює 100 г. Тоді маси вуглецю та водню будуть:

$$m(C) = m(\text{сполуки})\cdot\omega(C);\ \ m(C) = 100\cdot 0{,}889 = 88{,}9 \text{ г};$$
$$m(H) = m(\text{сполуки})\cdot\omega(H);\ m(H) = 100\cdot 0{,}111 = 11{,}1 \text{ г}.$$

Визначаємо кількість атомарних вуглецю та водню:

$$n(C) = \frac{m(C)\cdot M(\text{сп})}{M(C)\cdot m(\text{сп})};\quad n(C) = \frac{88{,}9\cdot 54}{12\cdot 100} = 4$$
$$n(H) = \frac{m(H)\cdot M(\text{сп})}{M(H)\cdot m(\text{сп})};\quad n(H) = \frac{11{,}1\cdot 54}{1\cdot 100} = 6$$

Молекулярна формула C_4H_6.

Приклад 2. До складу хімічної сполуки входять натрій, фосфор та кисень. Масові частки елементів складають (%)*: Na* – 34,6*; P* – 23,3*; O* – 42,1. Визначити простішу формулу сполуки.

Розв'язок. Для розрахунків беремо масу сполуки, яка дорівнює 100 г, тобто $m_{(\text{сп})} = 100$ г. Маси натрію, фосфору та кисню становлять:

$$m(Na) = m_{(\text{сп})}\cdot\omega(Na);\ \ m(Na) = 100\cdot 0{,}346 = 34{,}6 \text{ г},$$
$$m(P) = m_{(\text{сп})}\cdot\omega(P);\quad m(P) = 100\cdot 0{,}233 = 23{,}3 \text{ г},$$
$$m(O) = m_{(\text{сп})}\cdot\omega(O);\quad m(O) = 100\cdot 0{,}421 = 42{,}1 \text{ г}.$$

Розраховуємо кількість речовини атомарних натрію, фосфору, кисню:

$$n(Na) = \frac{m(Na)}{M(Na)};\ \ n(Na) = \frac{34{,}6}{23}\text{ моль} = 1{,}50 \text{ моль};$$
$$n(P) = \frac{m(P)}{M(P)};\quad n(P) = \frac{23{,}3}{31}\text{ моль} = 0{,}75 \text{ моль};$$
$$n(O) = \frac{m(O)}{M(O)};\quad n(O) = \frac{42{,}1}{16}\text{ моль} = 2{,}63 \text{ моль}.$$

Знаходимо відношення кількості речовин:

$$n(Na):n(P):n(O) = 1{,}50 : 0{,}75 : 2{,}63$$

Поділимо праву частину рівняння на найменше число (0,75).
Отримаємо:

$$n(Na):n(P):n(O) = 2 : 1 : 3{,}5$$

Оскільки в формулах сполук звичайно цілі індекси, то праву частину збільшуємо в два рази

$$n(Na):n(P):n(O) = 4 : 2 : 7$$

Звідси, простіша формула сполуки – $Na_4P_2O_7$

1.3.6 Газові закони. Молярний об'єм газу. Об'ємна частка

Для розрахунків за газовими законами за нормальних умов (н.у. $\boldsymbol{P}$=101325 Па = $1\cdot10^5$ Па; $\boldsymbol{T}$= 273 К), використовують такі формули:

$$\boldsymbol{M = \rho \cdot V_m = D_{пов} \cdot 29 = D_{H_2} \cdot 2;}$$

$$\boldsymbol{n = \frac{m}{M} = \frac{V}{V_m} = \frac{n_{молекул}}{N_A},}$$

де $\boldsymbol{M}$ – молярна маса, г/моль; $\boldsymbol{\rho}$ – густина газу, г/дм^3 (г/л); $\boldsymbol{D_{пов}}$, $\boldsymbol{D_{H_2}}$ – відносні густини за повітрям і за воднем; $\boldsymbol{n}$ – кількість речовини газу (число моль); $\boldsymbol{V}$ – об'єм газу, л; $\boldsymbol{V_m}$ – молярний об'єм, $\boldsymbol{V_m}$ = 22,4 л/моль; $\boldsymbol{n_{молекул}}$ – число молекул газу; $\boldsymbol{N_A}$ – число Авогадро; $\boldsymbol{N_A}$ = $6{,}02\cdot10^{23}$ моль$^{-1}$.

Використовуючи ці дві формули, можна обчислити: число молекул; кількість речовини в об'ємі газу; густину і відносну густину газу за молярною масою газу; молярну масу невідомого газу на основі густини, або відносної густини.

Склад газової суміші визначають за допомогою ***об'ємної частки*** – відношення об'єму даного компоненту до загального об'єму системи, тобто

$$\boldsymbol{\varphi(x) = \frac{V(x)}{V},}$$

де $\boldsymbol{\varphi(x)}$ – об'ємна частка компоненту *x*;

$\boldsymbol{V(x), V}$ – об'єми компонента *x* та системи.

Об'ємна частка ($\boldsymbol{\varphi}$) – безрозмірна величина, яка визначається в частках одиниці або у відсотках.

Приклад 1. ***Знайти число молекул*** O_2, що міститься в 5,6 л кисню.

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

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

Приклад 2. ***Визначити кількість речовини*** CO_2, що міститься в 16,8 л вуглекислого газу.

Розв'язок. $n = \frac{V}{V_m} = \frac{16{,}8 \text{ л}}{22{,}4 \text{ л/моль}} = 0{,}75$ моль

Приклад 3. ***Знайти об'єм***, що займає 60 г етану C_2H_6.

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

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

Приклад 4. ***Знайти масу*** 1 л метану CH_4 (н.у.).

Розв'язок. Маса 1 л газу – це густина газу, тому використовуємо формулу $M = \rho \cdot V_m$,

$$\rho = \frac{M}{V_m} = \frac{16 \text{ г/моль}}{22{,}4 \text{ л/моль}} = 0{,}175 \text{ г},$$

Тобто маса 1 л CH_4 – 0,715 г.

Приклад 5. ***Знайти відносну густину*** кисню за повітрям.

Розв'язок.

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

Приклад 6. ***Знайти молярну масу невідомого газу***, якщо відносна густина його за гелієм дорівнює 11.

Розв'язок.

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

Приклад 7. Масові частки газів в суміші газів становлять (%): водню – 35; азоту – 65. ***Визначити об'ємні частки газів***.

Розв'язок. Приймаємо масу суміші газів за 100 г

$m = 100$ г

$$m(H_2) = m \cdot \omega(H_2); \quad m(H_2) = 35 \text{ г},$$
$$m(N_2) = m \cdot \omega(N_2); \quad m(N_2) = 65 \text{ г}.$$

Визначаємо кількість речовини водню та азоту

$$n(H_2) = \frac{m(H_2)}{M(H_2)}; \qquad n(H_2) = \frac{35}{2} = 17{,}5 \text{ моль.}$$

$$n(N_2) = \frac{m(N_2)}{M(N_2)}; \qquad n(N_2) = \frac{65}{28} = 2{,}32 \text{ моль.}$$

Молярний об'єм суміші газів – $\boldsymbol{V_m}$

Об'єми газів:

$$V(H_2) = n(H_2)\, V_m; \quad V(H_2) = 17{,}5V_m$$
$$V(N_2) = n(N_2)\, V_m; \quad V(N_2) = 2{,}32V_m$$

Якщо гази не вступають у взаємодію, то загальний об'єм суміші газів становить:

$$V = V(H_2) + V(N_2); \quad V = 17{,}5V_m + 2{,}32V_m = 19{,}82V_m \text{ (л)}$$

Визначаємо об'ємні частки газів:

$$\varphi(H_2) = \frac{V(H_2)}{V}; \quad \varphi(H_2) = \frac{17{,}5 \cdot V_m}{19{,}82 \cdot V_m} = 0{,}883 \quad \text{або } 88{,}3\%$$

$$\varphi(N_2) = \frac{V(N_2)}{V}; \quad \varphi(N_2) = \frac{2{,}32 \cdot V_m}{19{,}82 \cdot V_m} = 0{,}117 \quad \text{або } 11{,}7\%$$

1.3.7 Рівняння стану ідеальних газів Менделєєва-Клапейрона

В усіх розрахунках використовується рівняння Менделєєва-Клапейрона: $\boldsymbol{pV = 1000nRT}$ або $\boldsymbol{pV = 1000\frac{m}{M}RT}$,

якщо об'єм вимірюється в літрах, тиск – в паскалях, маса – в грамах, молярна маса – в г/моль, температура – в К; $\boldsymbol{R}$ - 8,314 Дж/моль·К.

Приклад 1. Який об'єм займає сірководень (H_2S) масою 102 г при температурі 20 °С і тиску 125 кПа.

Розв'язок. Визначаємо кількість речовини сірководню

$$n(H_2S) = \frac{m(H_2S)}{M(H_2S)}; \quad n(H_2S) = \frac{102}{34} \text{ моль} = 3 \text{ моль}$$

Визначаємо об'єм сірководню за н.у.

$$V(H_2S) = n(H_2S) \cdot V_m; \qquad V(H_2S) = 3 \cdot 22{,}4 = 67{,}2 \text{ л}$$

Визначаємо об'єм сірководню за даними умовами, користуючись формулою об'єднаного газового закону Бойля-Маріотта і Гей-Люссака:

$$\frac{\boldsymbol{V_0 p_0}}{\boldsymbol{T_0}} = \frac{\boldsymbol{V_1 p_1}}{\boldsymbol{T_1}}$$

де $\boldsymbol{p_o}$ – 101,3 кПа; $\boldsymbol{T_o}$ = 273 К; $\boldsymbol{V_o}$ –тиск, температура, об'єм за н.у.;

$\boldsymbol{p_1}$ – 125 кПа, $\boldsymbol{T_1}$ = (273+20) = 293 К, $\boldsymbol{V_1}$ – тиск, температура, об'єм за даних умов.

$$V_1 = \frac{p_0 V_0 T_1}{p_1 T_0}; \quad V_1(H_2S) = \frac{101{,}3 \cdot 293 \cdot 67{,}2}{125 \cdot 273} = 58{,}45 \text{ л}$$

Приклад 2. Маса 454 мл газу, взятого за температури 37 °С і при тиску 97325 Па, дорівнює 0,626 г. Визначити молярну масу цього газу.

Розв'язок. За рівнянням Менделєєва-Клапейрона визначаємо молярну масу газу:

$$\boldsymbol{M = \frac{1000 mRT}{pV}}$$

P = 97325 Па, V = 0,454 л, T = (273+37) = 310 К, m = 0,626 г.

$$M = \frac{1000 \cdot 0{,}626 \cdot 8{,}314 \cdot 310}{97325 \cdot 0{,}454} = 36{,}5 \text{ (г/моль)}$$

Приклад 3. В закритому металевому сосуді міститься газ за температурою 20 °С. До якої температури треба нагріти цей газ, щоб збільшити його тиск в 3 рази?

Розв'язок. За рівнянням Бойля-Маріотта і Гей-Люссака

$$\frac{\boldsymbol{Vp}}{\boldsymbol{T}} = \frac{\boldsymbol{V_1 p_1}}{\boldsymbol{T_1}},$$

де $P_1 = 3P$, $V = V_1$, T = (273+20) = 293 К

знаходимо $\frac{Vp}{T} = \frac{3Vp}{T_1}; \quad \frac{1}{T} = \frac{3}{T_1}$

звідси $T_1 = 3T$; $T_1 = 3 \cdot 293 = 879$ К або t = 606 °С.

1.3.8 Закон еквівалентів. Молярні маси еквівалентів речовин

Кількість речовини еквівалента (моль) – відношення маси речовини (г) до молярної маси її еквівалента (г/моль)

$$\boldsymbol{n_{екв} = \frac{m}{M_{екв}}}$$

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

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

Ці рівняння можна записати так:

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

де $m(V)$ – маси (об'єми) речовин;

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

Для розчинів справедливий такий вираз:

$$C_{екв}(A)\cdot V(A) = C_{екв}(B)\cdot V(B),$$

де $C_{екв}$ – еквівалентна концентрація речовин, а V – їхні об'єми, л.

$$C_{екв} = \frac{m}{M_{екв}\cdot V},$$

За цими рівняннями здійснюються всі розрахунки.

Задача 1. Визначити молярні маси еквівалентів металів у сполуках.

Приклад. Визначити молярну масу еквівалента хрому в оксиді Cr_2O_3.

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

За формулою $B = \frac{M}{M_{екв}}$ знаходимо $M_{екв}(Cr) = \frac{M(Cr)}{B(Cr)}$

$$M_{екв} = \frac{52}{3} = 17{,}3 \text{ (г/моль)}$$

Задача 2. Визначити молярні маси еквівалентів сполук.

Приклад. Визначити молярну масу еквівалента H_2SO_4.

Розв'язок. За формулою $M_{екв} = f_{екв}\cdot M$ можна розрахувати $M_{екв}(H_2SO_4)$. Для цього потрібно визначити фактор еквівалентності $(f_{екв})$ кислоти

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

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

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

Задача 3. Визначити молярну масу еквівалента елемента в сполуці, знаючи її склад.

Приклад 1. Обчислити молярну масу еквівалента металу знаючи, що його хлорид містить 65,57% хлору. Молярна маса еквівалента хлору дорівнює 35,45 г/моль.

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

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

Розраховуємо $M_{екв}(Me)$ згідно

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

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

Приклад 2. 5 г алюмінію, взаємодіючи з киснем, утворюють 9,44 г оксиду алюмінію. Знайти молярну масу еквівалента алюмінію та його валентність. ***Визначити хімічну формулу*** оксиду алюмінію.

Розв'язок. Знаходимо масу кисню.

$$m(O) = m_{(оксиду)} - m(Al)$$
$$m(O) = 9,44 - 5 = 4,44 \text{ г}$$
$$M_{екв}(O) = \frac{M(O)}{B}; \quad M_{екв}(O) = \frac{16}{2} = 8 \text{ г/моль;}$$

За виразом $$M_{екв}(Al) = \frac{m(Al) \cdot M_{екв}(O)}{m(O)}$$

маємо $$M_{екв}(Al) = \frac{5 \cdot 8}{4,44} = 9 \text{ (г/моль)}$$

$$B(Al) = \frac{M(Al)}{M_{екв}(Al)}; \quad B(Al) = \frac{27}{9} = 3.$$

Хімічна формула оксиду алюмінію – Al_2O_3

Приклад 3. 5,2 г металу взаємодіють з 3,5 г азоту, утворюючи нітрид. Який це метал, якщо його валентність дорівнює 1, а валентність азоту – 3?

Розв'язок: Розраховуємо $M_{екв}$ азоту:

$$M_{екв}(N) = \frac{M}{B}; \quad M_{екв}(N) = \frac{14}{3} = 4,67 \text{ (г/моль);}$$

За законом еквівалентів

$$\frac{m(Me)}{m(N)} = \frac{M_{екв}(Me)}{M_{екв}(N)}, \qquad M_{екв}(Me) = \frac{m(Me)\cdot M_{екв}(N)}{m(N)}$$

$$M_{екв}(Me) = \frac{5{,}2 \cdot 4{,}67}{3{,}5} = 6{,}9 \text{ (г/моль)}$$

Молярна маса *Me: M(Me) = B·M*$_{екв}$ *(Me); M(Me)* = 6,9 г/моль.

Невідомий метал – літій з молярною масою 6,9 г/моль.

Приклад 4. Яку валентність виявляє залізо, якщо для розчинення 5,58 г його знадобилось 7,3 г соляної кислоти? Яка формула утворюваного хлориду заліза?

Розв'язок. Знаходимо молярну масу еквівалента заліза

$$M_{екв}(Fe) = \frac{m(Fe)\cdot M_{екв}(HCl)}{m(HCl)}; \quad M_{екв}(Fe) = \frac{5{,}58 \cdot 36{,}5}{7{,}3} = 27{,}9 \text{ г/моль;}$$

оскільки $M_{екв}$ *(HCl) = M(HCl).*

Обчислюємо валентність заліза

$$B(Fe) = \frac{M(Fe)}{M_{екв}(Fe)}, \qquad B(Fe) = \frac{55{,}8}{27{,}9} = 2.$$

Формула утворюваного хлориду – $FeCl_2$.

Приклад 5. ***Визначити молярну масу еквівалента кислоти*** якщо її маса 1,225 г повністю нейтралізована гідроксидом натрію масою 1,000 г.

Розв'язок: $M_{екв}(кислоти) = \frac{m(к-ти)\cdot M_{екв}(NaOH)}{m(NaOH)}$

$$M_{екв}(кислоти) = \frac{1{,}225\,\text{г} \cdot 40\,\text{г/моль}}{1{,}000\,\text{г}} = 49 \text{ г/моль,}$$

оскільки $M_{екв}(NaOH) = f_{екв} \cdot M(NaOH) = 1 \cdot 40$ г/моль = 40 г/моль

1.3.9 Розрахунки за рівняннями хімічних реакцій

Схема хімічної реакції

$$\boldsymbol{aA + вB = cC + dD}$$

де ***A, B*** – вихідні речовини; ***C, D*** – продукти реакції, ***a, в,c, d*** – коефіцієнти.

Тоді можна записати рівняння:

$$\frac{\boldsymbol{n(A)}}{\boldsymbol{a}} = \frac{\boldsymbol{n(B)}}{\boldsymbol{b}} = \frac{\boldsymbol{n(C)}}{\boldsymbol{c}} = \frac{\boldsymbol{n(D)}}{\boldsymbol{d}},$$

де n – число моль кожної речовини, що бере участь в реакції.

Припустимо, що кількість даних речовин виражена так:

а) для A – в моль;

б) для B – в об'ємі (B – газоподібна речовина)

в) для C – в грамах

г) для D – кількістю молекул

Відомо, що $$\boldsymbol{n = \frac{V}{V_m} = \frac{m}{M} = \frac{N_{молекул}}{N_A}},$$

звідси одержуємо формулу для розрахунків за рівнянням хімічної реакції:

$$\frac{\boldsymbol{n(A)}}{\boldsymbol{a}} = \frac{\boldsymbol{V(B)}}{\boldsymbol{b \cdot V_m}} = \frac{\boldsymbol{m(C)}}{\boldsymbol{c \cdot M(C)}} = \frac{\boldsymbol{N(D)}}{\boldsymbol{d \cdot N_A}}$$

Приклад 1. ***Визначити кількість речовини***, отриманої в результаті згорання 96 г сірки.

Розв'язок. Рівняння реакції горіння сірки:

$$S + O_2 = SO_2$$

$$n(SO_2) = n(S), \quad n(SO_2) = \frac{m(S)}{M(S)} = \frac{96}{32} = 3 \text{ (моль)}$$

Приклад 2. ***Визначити об'єм*** кисню, потрібного для згорання 68 г сірководню *(H_2S).*

Розв'язок. Рівняння реакції горіння H_2S

$$2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2$$

$$\frac{m(H_2S)}{2M(H_2S)} = \frac{V(O_2)}{3 \cdot V_m}; \qquad V(O_2) = \frac{m(H_2S) \cdot 3V_m}{2 \cdot M(H_2S)}$$

$$V(O_2) = \frac{68 \cdot 3 \cdot 22{,}4}{2 \cdot 34} = 67{,}2 \text{ (л)}$$

Приклад 3. ***Визначити число молекул*** води, що утворюється при згоранні 20 л метану (н.у.).

Розв'язок. Рівняння реакції горіння метану

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$$

$$\frac{V(CH_4)}{1 \cdot V_m} = \frac{N_{молекул}(H_2O)}{2 \cdot N_A} \qquad N_{молекул(H_2O)} = \frac{V(CH_4) \cdot 2N_A}{1 \cdot V_m};$$

$$N_{молекул(H_2O)} = \frac{20 \cdot 2 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23}}{22{,}4} = 1{,}08 \cdot 10^{24} \text{ (молекул)}$$

1.3.10 Розрахунки за рівнянням хімічної реакції з реактивом із вмістом домішки

Перед розрахунком за рівнянням хімічної реакції визначається кількість чистого реагенту.

Приклад. Яку масу оксиду кальцію та який об'єм вуглекислого газу (н.у.) можна отримати при термічному розкладі 40 г вапняку, що містить 80% карбонату кальцію?

Розв'язок.

а) $m_{чистої\ речовини} = m_{р\text{-}ни\ з\ домішкою} \cdot \omega_{чистої\ р\text{-}ни}$

$m(CaCO_3) = m_{вапняка}\ \omega(CaCO_3) = 40 \cdot 0{,}8 = 32$ г

б) $CaCO_3 \xrightarrow{t} CaO + CO_2$

$$\frac{m(CaCO_3)}{1 \cdot M(CaCO_3)} = \frac{m(CaO)}{1 \cdot M(CaO)} = \frac{V(CO_2)}{1 \cdot V_m}$$

Звідси

$$m(CaO) = \frac{m(CaCO_3) \cdot 1 \cdot M(CaO)}{1 \cdot M(CaCO_3)} = \frac{32 \cdot 56}{100} = 17{,}92\ (г)$$

$$V(CO_2) = \frac{m(CaCO_3) \cdot 1 \cdot V_m}{1 \cdot M(CaCO_3)} = \frac{32 \cdot 22{,}4}{100} = 7{,}16\ (л)$$

1.3.11 . Визначення точної молярної маси металу

Питома теплоємність C_ρ – величина, яка дорівнює відношенню кількості теплоти, необхідної для нагрівання тіла, до добутку різниці температур на масу тіла.

$$C_\rho = \frac{Q}{\Delta T \cdot m},$$

де C_ρ - питома теплоємність, Дж/кг·К; Q – кількість теплоти, Дж/кг; ΔT – різниця температур, К.

Атомна (молярна) теплоємність C_m – величина, яка дорівнює відношенню кількості теплоти, необхідної для нагрівання речовини, до добутку різниці температур на кількість речовини n

$$C_m = \frac{Q}{\Delta T \cdot n},$$

де C_m – атомна теплоємність, Дж/моль·К; Q – кількість теплоти, Дж/моль; ΔT – різниця температур, К.

Оскільки $n = \frac{m}{M}$, то $C_m = C_\rho \cdot M$

Для кожного елемента дві чисельно рівні величини – молярну масу (*M*) і відносну атомну масу A_r – можна знайти по атомній теплоємності або за методом Канніццаро.

Знаючи молекулярну масу простої речовини, досить легко визначити відносну атомну масу. Для визначення атомної маси часто використовують ***правило атомних теплоємностей*** (правило Дюлонга-Птті).

Атомна теплоємність (C_m) – добуток питомої теплоємності при сталому тиску на молярну масу елемента є величина стала

$$C_m = C_\rho \cdot M = const; \qquad C_m \approx 26 \text{ Дж/(моль·К)}$$

Цей метод використовують в основному для металів. Обчислення дають наближені результати

$$\tilde{M} = \frac{C_m}{C_\rho},$$

і їх краще застосовувати для визначення атомних мас, більших за 35 а.о.м. Для одержання точних результатів експериментально визначається також молекулярна маса еквівалента металу.

Приклад 1. Питома теплоємність металу 0,461 Дж/(кг·К). Сульфід цього металу містить 35,3% сірки. ***Визначити точну молярну масу металу.***

Розв'язок:

а) за правилом атомних (молярних) теплоємностей знаходимо наближену величину *M* і A_r

$$\tilde{M} = \frac{C_m}{C_c}, \qquad \tilde{M} = \frac{26 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}}{0{,}461 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}} = 56{,}5 \text{ г/моль} \quad \text{або} \quad \tilde{A}_r = 56{,}5$$

б) обчислюємо молярну масу еквіваленту металу

$$M_{екв}(Me) = \frac{m(Me) \cdot M_{екв}(S)}{m(S)},$$

де $m(Me) = m_{(сульфіду)} - m(S) = 100 - 35{,}3 = 64{,}7$ (г);

а $M_{екв}(S) = \frac{M(S)}{B}$, $M_{екв}(S) = \frac{32}{2} = 16$ (г/моль), $M_{екв}(Me) = \frac{64{,}7 \cdot 16}{35{,}5} = 29{,}3$ г/моль

в) визначаємо стехіометричну валентність металу

$$B = \frac{M}{M_{екв}}; \quad B = \frac{56{,}5}{29{,}3} = 1{,}9 \approx 2$$

г) знаходимо точне значення молярної маси металу за формулою:

$$M = M_{екв} \cdot B, \quad M = 29{,}3 \cdot 2 = 58{,}6 \text{ г/моль} \qquad \text{або} \quad A_r = 58{,}6$$

Приклад 2. ***Визначити величину питомої теплоємності*** олова ($\boldsymbol{C_p}$) та її відхилення від довідкової величини ($\boldsymbol{C_p}$ = 0,226 Дж/(г·К)).

Розв'язок.

а) За правилом Дюлонга і Пті

$$C_m = M \cdot C_p, \qquad \text{звідси} \qquad C_p = C_m / M$$

За періодичною системою $M(Sn)$ = 118,7 г/моль

$$C_p\,(S_n) = \frac{26}{118{,}7} = 0{,}219 \text{ Дж/(г} \cdot \text{К)}$$

б) визначаємо відносну похибку за формулою:

$$П = \frac{\boldsymbol{C_{ТЕОР} - C_{ПР}}}{\boldsymbol{C_{ТЕОР}}} \cdot 100\%$$

$$П = \frac{0{,}226 - 0{,}219}{0{,}226} \cdot 100\% = 3{,}1\%$$

Приклад 3. ***Визначити відносну атомну масу металу***, якщо його питома теплоємність дорівнює 0,67 Дж/(г·К), а наважка масою 5 г утворює бромід масою 25 г.

Розв'язок.

а) Визначаємо приблизну молярну масу металу за правилом Дюлонга і Пті

$$\tilde{M} = \frac{C_m}{C_c}, \quad \tilde{M} = \frac{26}{0{,}67} = 38{,}80 \text{ (г/моль)}$$

б) Визначаємо молярну масу еквівалента металу за законом еквівалентів

$$\frac{m(Me)}{m(Br)} = \frac{M_{екв}(Me)}{M_{екв}(Br)},$$

де $m(Br) = m(броміду) - m(Me)$ = 25 г – 5 г = 20 г,

а $M_{екв}(Me) = f_{екв} \cdot M$, $M_{екв} = 1 \cdot 80 = 80$ (г/моль),

звідси $M_{екв}(Me) = \dfrac{m(Me) \cdot M_{екв}(Br)}{m(Br)}$, $M_{екв}(Me) = \dfrac{5 \cdot 80}{20} = 20$ (г/моль)

в) знаходимо валентність металу

$$B = \frac{\sim M}{M_{екв}}, \; B = \frac{38{,}80}{20} \approx 2$$

г) обчислюємо точну молярну масу металу

$$M = M_{екв} \cdot B, \quad M = 20 \cdot 2 = 40 \text{ (г/моль)} \;\; \textit{або} \;\; A_r = 40.$$

1.4 Індивідуальні завдання

1.4.1 Визначення молярної маси еквівалента елемента

Для запропонованого варіанту вказати та обчислити:

1) Ступінь окиснення елементів
2) Фактор еквівалентності підкресленого елемента
3) Молярну масу еквівалента цього елемента
4) Залежність молярної маси та молярної маси еквівалента від ступеня окиснення (валентності)
5) Відношення молярних мас еквівалентів між собою

1	Cu_2S, CuO, $CuSO_4$, Cu_2O	Cu
2	Au_2O, Au_2O_3, $H\,AuCl_4$, $Au(OH)_3$	Au
3	Hg_2O, HgO, Hg_2Cl_2, $Hg(NO_3)_2$	Hg
4	VO_2, V_2O_5, HVO_3, VO	V
5	$Cr(OH)_2$, Cr_2O_3, CrO_3, $Cr_2(SO_4)_3$	Cr
6	MnO, MnO_2, $MnCl_2$, Mn_2O_7	Mn
7	$FeCO_3$, Fe_2O_3, FeS_2, $FeCl_3$	Fe
8	CoO, $Co(OH)_3$, $CoCl_2$, $CoAs$	Co
9	NiO, $NiSO_4$, Ni_2O_3, $Ni(OH)_3$	Ni
10	OsO_4, OsF_8, OsO_2, $OsCl_4$	Os
11	$PtCl_4$, PtO_2, $PtCl_2$, $H_2\,[Pt(CN)_4]$	Pt
12	TiO, TiF_3, TiO_2, $TiCl_4$	Ti
13	ZrO_2, ZrF_2, $K_2[ZrCl_6]$, $ZrSiO_4$	Zr
14	HfO_2, HfF_4, $H_2\,HfF_6$, HfN	Hf
15	VCl_3, $K_3[VF_6]$, VCl_2, VO_2	V
16	VO, VCl_4, V_2O_5, VOF_3	V
17	Nb_2O_5, NbO_2, $NbOCl_2$, $NaNbO_3$	Nb
18	$CrCl_2$, $CrCl_3$, $KCrO_2$, CrO_2F_2	Cr
19	WF_6, WO_3, WO_2Cl_2, WBr_2	W
20	$MoCl_6$, MoO_3, $MoCl_2$, MoS_3	Mo
21	$Mn_3(PO_4)_2$, MnS, MnF_4, $Mn(SO_4)_2$	Mn
22	TcO_2, $TcCl_4$, $KTcO_4$, Tc_2O_7	Tc
23	$ReCl_6$, ReF_7, ReO_2, $ReCl_4$	Re
24	FeI_2, $Fe(CN)_3$, FeO, K_2FeO_4	Fe
25	RuO_2, RuF_4, RuO_4, RuF_6	Ru
26	OsO_4, OsF_6, $OsCl_4$, $K_3\,[OsCl_6]$	Os
27	RuF_6, $RuCl_4$, $K_3[Ru(CN)_6]$, RuO_4,	Ru
28	$Co(OH)_2$, CoF_2, $Co_2(SO_4)_3$, $K_3[Co(NO_2)_6]$	Co
29	IrF_6, $Ir(OH)_4$, IrO_2, $Na_2[IrCl_6]$	Ir
30	RhF_6, RhF_3, $Cs_2[RhCl_6]$, $[Rh(NH_3)_3]Cl_3$	Rh

1.4.2. Визначення молярної маси еквівалента сполук

Для запропонованого варіанту вказати та обчислити:
1) фактори еквівалентності речовини
2) молярні маси еквівалентів цих речовин
3) кількості речовини еквівалента цих сполук
4) молярний об'єм еквівалента газоподібної речовини
5) густину газоподібної речовини за нормальних та заданих умов

№ варіанта	Речовина *m*, г		Газоподібна речовина	*p*	*t*, ^0C
	а	б			
1	$Cr(OH)_3$ – 52 г;	$Ca_3(PO_4)_2$ – 75 г	NH_3 – 34 г	750	15
2	$LiCrO_2$ – 40 г;	$Cu(NO_3)_2$ – 10 г	CO – 84 г	738	25
3	Na_2SO_3 – 5 г;	$Ba(OH)_2$ –12,5 г	H_2S – 34 г	740	18
4	$CaZnO_2$ – 6,5 г;	H_3CrO_3 – 17 г	CO_2 – 13,2 г	772	31
5	$FeCl_3$ – 10 г;	$NaSbO_2$ – 15 г	PH_3 – 3,4 г	762	40
6	$Pb(NO_3)_2$ – 18 г;	Fe_3O_4 – 20 г	AsH_3 – 15,6 г	758	37
7	Na_2HPO_4 – 7 г;	$ZnCl_2$ – 10 г	H_2 – 2 моль	768	16
8	P_2O_5 – 51 г;	Na_2CO_3 – 18 г	O_2 – 0,5 моль	780	13
9	$FePO_4$ – 17 г;	ZnO – 11 г	Cl_2 – 14,2 г	775	10
10	Na_2SiO_3 – 8 г;	P_2O_5 – 17 г	SO_2 – 1,28 г	736	32
11	$NaHCO_3$ – 100 г;	MnO_2 – 12 г	NO_2 – 5,6 л	742	36
12	$NaAlO_2$ – 30 г;	Na_3PO_4 – 7 г	SO_3 – 2,8 л	756	20
13	$NaFeO_2$ – 10 г;	N_2O_5 – 90 г	NO – 3 г	778	29
14	Mn_2O_7 – 40 г;	Na_2ZnO_2 – 33 г	N_2 – 2 л	751	17
15	NaH_2PO_4 – 18 г;	PbO - 11 г	H_2S – 8,4 л	759	14
16	Na_2HPO_3 –13,5 г;	CaO – 18 г	S_2 – 6,4 г	763	23
17	$Fe(OH)_3$ – 11 г;	$Cu(NO_3)_2$ – 15 г	CH_4 – 3,2 г	739	21
18	BaO – 7 г;	$Cu(OH)Cl$ – 35 г	C_2H_6 – 5,6 л	765	28
19	$Ca_3(PO_4)_2$ – 18 г;	$BaCl_2$ – 18 г	H_2O – 5,4 г	737	11
20	$Ni(OH)_2$ – 5 г;	$Fe(HSO_4)_3$ – 81 г	HCl – 7,3 г	773	7
21	H_2SiO_3 – 18 г	$Al_2(SO_4)_3$ – 35 г	I_2 – 2,54 г	777	35
22	SiO_2 – 35 г;	$NaHSO_4$ – 18 г	Br_2 – 3,2 г	747	38
23	$AlOHCl_2$ – 17 г;	H_2SO_4 – 49 г	H_2 – 11,2 л	757	9
24	$Fe(CH_3COO)_3$ – 100 г;	HNO_3 – 36 г	O_2 – 22,4 л	749	5
25	$MgSO_4$ – 32 г;	$Ca(HCO_3)_2$ – 11г	NO_2 – 4,6 г	780	27
26	$Fe(OH)_2Cl$ – 15 г;	K_2HgJ_2 – 91 г	CO_2 – 2,8 л	750	6
27	$HgOHNO_3$ – 91 г;	$Fe(NO_3)_3$ – 70 г	PH_3 – 3 моль	745	13
28	$Ba(H_2PO_4)_2$ – 111 г;	$MgCl_2$ – 32 г	NH_3 – 4 моль	735	31
29	$Al(HSO_4)_3$ – 18,5 г;	MgO – 10 г	HCl – 67,2 л	759	29
30	$Zn(HSO_4)_2$ – 10 г;	HNO_3 – 17 г	F_2 – 3,8 г	761	4

1.4.3 Визначення молярної маси металу

Варіант №	Завдання 1				Завдання 2	Завдання 3
	За н.у. визначити точну молярну масу металу за питомою теплоємністю цього металу та кількістю речовин, які взяли участь у реакції				Визначте $C_{\rho Me,}$ і розрахуйте відхилення (%)від довідкової величини в дужках, Дж/(г·К)	Розрахуйте C_m металу по його $C_{\rho Me}$ та відхилення від C_m=26 Дж/(моль·К)
	$C_{\rho Me,}$ Дж/(г·К)	$m_{Me,}$ г	*m(V) другого компонента*, г(мл)	*m(V) продукту реакції*, г(мл)		
1	2	3	4	5	6	7
1	0,545	5,998	2800 мл кисню	-	*Au* (0,130)	*Ga* (0,337)
2	0,461	7,10	2,902 г кисню	-	*Hf* (0,147)	*In* (0,239)
3	0,226	3,00	-	6,584 г хлору	*Na* (1,193)	*Re* (0,145)
4	1,048	1,14	-	1,89 г оксиду	*Ir* (0,134)	*Bi* (0,128)
5	3,559	0,17	274 мл хлору	-	*Cr* (0,435)	*Ru* (0,255)
6	0,138	0,77	141 мл кисню	-	*Os* (0,130)	*Fe* (0,461)
7	0,226	2,00	-	2,539 г оксиду	*Pb* (0,134)	*Mg* (1,048)
8	0,461	1,48	-	5,94 мл водню	*Nd* (0,189)	*Sn* (0,226)
9	0,377	23,24	8 г кисню	-	*Ni* (0,461)	*K* (0,741)
10	0,310	55,24	44,76 г хлору	-	*Ba* (0,209)	*Cs* (0,218)
11	0,147	30,65	5600 мл кисню	-	*Ca* (0,674)	*Pb* (0,134)
12	0,545	59,95	40,05 г кисню	-	*Al* (0,922)	*Zn* (0,402)
13	0,239	3,44	0,719 *г* кисню	-	*Rh* (0,231)	*Pt* (0,130)
14	0,377	0,697	536 мл хлору	-	*Pb* (0,247)	*Ni* (0,461)
15	0,134	2,072	0,709 г хлору	-	*Cu* (0,381)	*Ti* (0,545)
16	1,048	6,03	3,97 г кисню	-	*Mg* (0,963)	*Tl* (0,130)
17	0,461	0,45	0,512 г міді	-	*U* (0,117)	*Y* (0,130)
18	0,117	2,32	0,32 г кисню	-	*Bi* (0,128)	*Sc* (0,559)
19	0,381	0,636	-	0,956 г сульфіду	*W* (0,147)	*Te* (0,201)
20	0,461	6,47	3,53 г сірки	-	*Fe* (0,461)	*Co* (0,414)
21	1,048	2,28	-	3,78 г оксиду	*Hg* (0,138)	*Rb* (0,336)
22	0,461	70,97	29,03 г кисню	-	*Sn* (0,226)	*Cd* (0,229)
23	0,461	64,72	35,28 г сірки	-	*V* (0,482)	*Ce* (0,190)
24	0,482	32,38	67,62 г хлору	-	*Ag* (0,234)	*Eu* (0,171)
25	0,226	7,88	2,12 г кисню	-	*Cd* (229)	*Sr* (0,310)
26	1,048	0,67	-	562 мл водню	*Ta* (0,138)	*Th* (0,117)
27	0,239	2,00	-	4,51 г сульфату	*Pt* (0,130)	*Sn* (0,226)
28	0,310	1,10	281 мл хлору	-	*Mn* (0,460)	*Zr* (0,276)
29	3,559	0,347	0,8 г хлору	-	*Mo* (0,268)	*Hf* (0,147)
30	0,482	32,38	67,62 г хлору	-	*U* (0,117)	*Y* (0,130)

1.4.4 Задачі до самостійного розв'язання

1. Визначити число моль і число молекул магнію в 0,486 г.

2. Чи однакове число молекул в 1 г водню і в 1 г кисню?

3. Виразити у молях і у грамах $2{,}00 \cdot 10^{23}$ молекул ацетилену C_2H_2.

4. Визначити масу марганцю в 1 т піролюзиту, що містить 60% MnO_2.

5. Скільки хлороводню можна добути із 20 кг водню, якщо втрати виробництва становлять 12%?

6. В якій із сполук більший процентний вміст свинцю – у PbO чи у PbO_2?

7. Знайти найпростішу і справжню формулу газу, який має такий склад: 82,76% C; 17,24% H. Густина за повітрям дорівнює 2,01.

8. Під час прожарювання 2,94 г кристалогідрату хлориду кальцію виділилось 1,45 г води. Визначити формулу даного кристалогідрату.

9. При спалюванні 6,2 г кремневодню добуто 12 г діоксиду SiO_2. Густина кремневодню за повітрям дорівнює 2,14. Вивести молекулярну формулу кремневодню.

10. Визначити молярну масу газу, якщо 0,29 л його при температурі 29 °С і тиску $1{,}064 \cdot 10^5$ Па (800 мм рт.ст.) мають масу 0,32 г.

11. Скільки треба взяти карбонату кальцію, щоб добутим при його розкладі діоксидом вуглецю наповнити балон ємністю 40 л при температурі 15 °С і тиску $1{,}013 \cdot 10^6$ Па?

12. Який об'єм кисню, взятого при 300 °С і тиску $5{,}06 \cdot 10^5$ Па, витратився при згорянні 10 кг кам'яного вугілля до утворення CO_2, якщо у вугіллі міститься 94%C?

13. В електричній печі з 20 кг оксиду кальцію отримано 16 кг карбіду кальцію. Реакція протікає за рівнянням $CaO+3C=CaC_2+CO$. Визначити вихід карбіду кальцію й об'єм оксиду вуглецю при температурі 546 °С і тиску $1{,}013 \cdot 10^5$ Па.

14. При пропусканні над каталізатором суміші, що складається із 10 моль SO_2 і 15 моль O_2, утворилося 8 моль SO_3. Скільки моль SO_2 і O_2 не вступило у реакцію?

15. Обчислити еквівалентну масу олова, якщо при нагріванні 0,92 г його у струмі кисню утворюється 1,17 г оксиду олова.

16. 1 г калію сполучається із 0,9 г хлору, а також із 2,0 г брому. Знайти молярні маси еквівалентів калію й брому, якщо молярна маса еквівалента хлору дорівнює 35,5 г/моль.

17. Визначити молярні маси еквівалентів кислот і основ у таких реакціях:

$$HNO_3 + Bi(OH)_3 = Bi(OH)_2NO_3 + H_2O;$$
$$H_2S + NaOH = NaHS + H_2O;$$
$$3Ca(OH)_2 + 2H_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + 6H_2O;$$
$$Ca(OH)_2 + H_3PO_4 = CaHPO_4 + 2H_2O.$$

18. Визначити молярну масу еквівалента металу, якщо наважка 0,0350 г цього технічного металу із вмістом 20% домішок (що не взаємодіють із кислотою) виділила з кислоти 11,9 мл водню, зібраного над водою при температурі 17 °С та $0{,}0193 \cdot 10^5$ Па.

19. Визначте еквівалент та молярну масу еквівалента фосфору, кисню та брому у сполуках PH_3, H_2O, HBr.

20. 0,0547 г металу виділяє із кислоти 50,4 мл водню при стандартних умовах. Визначте молярну масу еквівалента металу.

21. На спалювання 0,5 г металу пішло 231 мл кисню при стандартних умовах. Визначте молярну масу еквівалента металу.

22. Оксид металу містить 39,69% кисню. Визначте молярну масу еквівалента металу.

23. 0,477 г металу утворює 0,597 г оксиду. Визначте молярну масу еквівалента металу.

24. При взаємодії 1,525 г металу з кислотою виділилося 1,4 г водню при стандартних умовах. Визначте молярну масу еквівалента металу.

25. 5 г металу утворюють 9,44 г оксиду. Визначте молярну масу еквівалента металу.

26. 5,6 г заліза при взаємодії з сіркою утворюють 7,05 г сульфіду. Визначте молярну масу еквівалента заліза, якщо молярна маса сірки 16 г/моль.

27. 1,8 г металу при взаємодії з хлором утворюють 7,05 г хлориду. Визначте молярну масу еквівалента металу, якщо молярна маса хлору 35,5 г/моль.

28. 2,28 г металу при взаємодії з киснем утворюють 3,78 г оксиду. Визначте молярну масу еквівалента металу.

29. Визначити найпростішу формулу органічної речовини, в якої масова частка вуглецю 39,98%, водню – 6,6%, кисню – 53,42%. Назвати цю речовину. (Відповідь: CH_2O – формальдегід).

30. Визначити склад вуглеводню, якщо відносна густина його за воднем (н.у.) дорівнює 13, масова частка вуглецю – 92,3%. (Відповідь: C_2H_2).

31. При горінні металу масою 3 г утворюється його оксид масою 5,67 г. Ступінь окиснення металу в оксиді - +3. Визначити молярну масу еквівалента металу, молярну масу його, назвати цей метал.

(Відповідь: *Al*).

32. При згорянні невідомої речовини масою 2,3 г утворилося 4,4 г оксиду вуглецю (IV) та 2,7 г води. Відносна густина парів речовини за повітрям 1,59. Визначити формулу речовини. (Відповідь: C_2H_6O).

33. У скільки разів (приблизно) у земній корі атомів кисню більше, ніж атомів кремнію, якщо масові частки кисню і кремнію відповідно дорівнюють 0,47 і 0,295? (Відповідь: в 28 разів).

34. Яких атомів – заліза чи магнію – більше в земній корі і у скільки

разів, якщо масові частки заліза і магнію в земній корі відповідно дорівнюють 0,0465 і 0,018? (Відповідь: в 1,07 разів).

35. Яка відносна густина за повітрям газів:

а) оксиду азоту (IV); б) оксиду вуглецю (IV). (Відповідь: 1,59; 1,52).

36. Визначити відносну молекулярну масу парів йоду, якщо їх відносна густина за воднем 127? Яка молекулярна формула цієї речовини, що знаходиться у вигляді парів? (Відповідь: I_2; $M_r(I_2)$ = 254).

37. При t = 27 °С і p = 1 атм об'єм газу дорівнює 20 л. Який тиск він утворить в посудині об'ємом 10 л при t = 100 °С? (Відповідь: 2,5 атм).

38. В 1 л води розчинили 500 л хлороводню (н.у.). Розрахувати масову долю розчиненої речовини в розчині. (Відповідь: 44,9%).

39. Який об'єм при н.у. займуть: а) 60 г оксиду сірки (IV), б) 8 г кисню? (Відповідь: 5,6 л; 11,2 л).

40. Визначити масу суміші (н.у.), яка складається з 6,72 л азоту і 5,6 л вуглекислого газу. (Відповідь: 19,4 г).

41. Визначити масу (г): а) 0,5 моль магнію; б) 0,1 моль кобальту; в) 0,01 моль цинку; г) 0,001 моль молібдену.

42. Яка кількість моль і атомів в: а) 80,17 г кальцію; б) 5,09 г ванадію; в) 93,1 г ренію; г) 2,0 г ртуті?

43. Визначити кількість моль і молекул в: а) 48,16 г CdS; б) 10,19 г Al_2O_3; в) 980,8 г (100%) H_2SO_4; г) 42,16 г $MgCO_3$.

44. Визначити в моль і грамах: а) $6{,}02\cdot10^{23}$ молекул CO; б) $1{,}2\cdot10^{24}$ молекул CO_2; в) $1{,}81\cdot10^{24}$ молекул $NiSO_4$; г) $3{,}01\cdot10^{23}$ молекул PbS.

45. Чи однакова кількість атомів: а) в 1 г заліза і в 1 г платини? б) в 1 моль заліза і в 1 моль платини?

46. Знайти молекулярні формули двох вуглеводнів, які мають однакову масову частку: 92,3% C та 7,7% H, але різні молекулярні маси: M_1 =26, M_2 = 78.

47. При згоранні 2,53 г речовини, яка складається з вуглецю і сірки, одержано 1,47 г діоксиду вуглецю і 4,27 г діоксиду сірки. Визначити молекулярну формулу речовини, молекулярна маса якої 76.

48. Яка молекулярна формула спирту, якщо кількісний склад його $m(C):m(H):m(O)$ = 3:1:4 та молекулярна маса 32.

49. Визначити молекулярні формули двох сполук, які складаються з азоту та водню, виходячи з таких даних: а) 87,5% N, 12,5% H, молекулярна маса 32; б) 82,4% N, 17,6% H, молекулярна маса 17.

50. Кремневодні згорають з утворенням діоксиду кремнію та парів H_2O. Визначити молекулярні формули кремневоднів, виходячи з таких даних: а) при горінні 32 г кремневодню (M = 32) одержано 6 г SiO_2; б) при горінні 6,2 г кремневодню (M = 62) одержано 12 г SiO_2.

51. Який об'єм при н.у. займає $0{,}4\cdot10^{-3}$ м^3 газу, який знаходиться при 50 °С та тиску $0{,}954\cdot10^5$ Па? (Відповідь: $0{,}32\cdot10^{-3}$ м^3).

52. Визначити густину етану C_2H_6 за воднем і за повітрям.

53. Маса $0{,}327 \cdot 10^{-3}$ м^3 газу при 13 °С та тиску $1{,}040 \cdot 10^5$ Па дорівнює $0{,}828 \cdot 10^{-3}$ кг. Визначити молярну масу газу. (Відповідь: M_r = 57,8).

54. Маса 1 л азоту при н.у. дорівнює 1,254 г. Визначити густину азоту за воднем і за повітрям.

55. При н.у. маса $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ м^3 газу дорівнює $1{,}806 \cdot 10^{23}$ кг. Визначити відносну густину газу за діоксидом вуглецю CO_2 та за метаном CH_4 і молекулярну масу газу.

56. Густина газу за повітрям дорівнює 2,562. Визначити масу 10^{-3} м^3 газу за н.у.

57. При 17 °С та тиску $1{,}040 \cdot 10^5$ Па маса $0{,}624 \cdot 10^{-3}$ м^3 газу дорівнює $1{,}56\ 10^{-3}$ кг. Визначити молекулярну масу газу.

58. За н.у. газ займає об'єм 1 м^3. При якій температурі об'єм газу зросте в 3 рази, якщо тиск його не зміниться?

59. При якому тиску маса 3 л хлору має 2,5 г, якщо t =23 °С?

60. Визначити тиск кисню, якщо 100 г його знаходиться в сосуді об'ємом 20 л при 20 °С.

61. Визначити молярну масу еквівалента та атомну масу двозарядного металу, якщо 1,215 г його витинає з сірчаної кислоти 1,12 л водню (н.у.).

62. На нейтралізацію 0,728 г лугу витрачено 0,535 г HNO_3. Визначити молярну масу еквівалента лугу.

63. Визначити молярну масу еквівалента металу в слідуючих сполуках: Mn_2O_7, $Mg_2P_2O_7$, Cr_2O_3, $Ba(OH)_2$, $Ga(OH)_3$, $Sn(OH)_4$, $Ag_2(SO_4)_3$, $Ca_3(PO_4)_2$, $CrPO_4$, $CaSO_4$.

64. Визначити молярну масу еквівалента H_3PO_4 при реакціях обміну, в результаті яких утворюються кислі та нормальні солі.

65. Визначити молярну масу еквівалента металу, якщо при сполученні 7,2 г металу з хлором одержано 28,2 г солі.

66. При нагріванні 20,06 г металу одержано 21,66 г оксиду. Визначити молярну масу еквівалента металу, якщо молярна маса еквівалента кисню дорівнює 8 г/моль.

67. Миш'як утворює два оксиди, які містять 65,2 та 75,7% *As*. Визначити молярну масу еквівалента миш'яку в цих оксидах.

68. Визначити молярну масу еквівалента цинку, якщо 1,16 г його витинає з кислоти 438 мл водню при температурі 17 °С та тиску 98642 Па.

69. При відновлені 5,1 г оксиду метала (III) утворилось 2,7 г води. Визначити молярну масу еквівалента і атомну масу металу.

70. На нейтралізацію 0,471 г кислоти витрачено 0,644 г *KOH*. Визначити молярну масу еквівалента кислоти.

71. На осадження хлору, який міститься в 0,666 г солі, витрачено 1,088 г $AgNO_3$. Визначити молярну масу еквівалента солі.

72. Розрахуйте молярну масу еквівалента елемента, якщо сполука цього

елемента з сіркою містить 13,8% сірки, молярна маса еквівалента якої дорівнює 16.

73. Визначити молярну масу еквівалента металу, якщо 0,34 г його витинає 59,94 мл водню за 0 °С та тиску 94643 Па.

74. Визначити молярну масу еквівалента алюмінію, якщо 5 г його витинає з кислоти 0,056 г водню.

75. При горінні 1,625 г цинку у струмені кисню одержано 2,035 г оксиду цинку. Визначити молярну масу еквівалента цинку.

76. Хлориди титану мають наступний склад:

а) 31,0% *Ti*, 69,0% *Cl*; б) 25,2% *Ti*, 74,8% *Cl*. Визначити молярну масу еквівалента титану у кожній сполуці, якщо молярна маса еквівалента хлору дорівнює 35,5 г/моль.

77. Визначити молярну масу еквівалента металу, знаючи масу металу та масу витисненого їм водню (н.у.): $m(Fe)$ = 1,40 г, $m(H_2)$ = 0,05 г.

78. Визначити молярну масу еквівалента металу, знаючи масу металу та масу витисненого їм водню (н.у.): $m(Zn)$ = 1,63 г, $m(H_2)$ = 0,05 г.

79. Визначити молярну масу еквівалента металу, знаючи масу металу та масу витисненого їм водню (н.у.): $m(Mg)$ = 1,20 г, $m(H_2)$ = 0,1 г.

80. Визначити молярну масу еквівалента металу, знаючи масу металу та масу витисненого їм водню (н.у.): $m(Cd)$ = 1,12 г, $m(H_2)$ = 0,02 г.

81. Визначити молярну масу еквівалента металу, знаючи масу металу та масу витисненого їм водню (н.у.): $m(Al)$ = 0,90 г, $m(H_2)$ = 0,10 г.

82. Визначити молярну масу еквівалента металу, знаючи масу металу та масу витисненого їм водню (н.у.): $m(Ti)$ = 1,20 г, $m(H_2)$ = 0,075 г.

83. Оксид металу відновлюється воднем. Визначити молярну масу еквівалента металу, якщо відома наважка оксиду та маса одержаної при відновленні води: $m_{оксиду}$ *Sn* = 1,51 г, $m(H_2O)$ = 0,36 г.

84. Оксид металу відновлюється воднем. Визначити молярну масу еквівалента металу, якщо відома наважка оксиду та маса одержаної при відновленні води: $m_{оксиду}$ *V* = 0,91 г, $m(H_2O)$ = 0,45 г.

85. Оксид металу відновлюється воднем. Визначити молярну масу еквівалента металу, якщо відома наважка оксиду та маса одержаної при відновленні води: $m_{оксиду}$ *Cr* = 1,52 г, $m(H_2O)$ = 0,54 г.

86. Оксид металу відновлюється воднем. Визначити молярну масу еквівалента металу, якщо відома наважка оксиду та маса одержаної при відновленні води: $m_{оксиду}$ *W* = 2,24 г, $m(H_2O)$ = 0,45 г.

87. Оксид металу відновлюється воднем. Визначити молярну масу еквівалента металу, якщо відома наважка оксиду та маса одержаної при відновленні води: $m_{оксиду}$ *Mn* = 0,87 г, $m(H_2O)$ = 0,36 г.

88. Визначити молярну масу еквівалента олова по масовій частці його в оксидах: а) 88,12% *Sn* ; б) 78,90% *Sn* .

89. Визначити молярну масу еквівалента вольфраму в його оксидах, які

мають наступні формули: а) W_2O_5; б) WO_3 .

90. Із сульфіду міді одержано 0,64 г SO_2. Яка молярна маса еквівалента міді, якщо $M_{екв}(S)$ = 16 г/моль?

91. Визначити молярну масу еквівалента титану в його хлоридах:

а) $TiCl_3$, б) $TiCl_4$, якщо $M_{екв}(Cl)$ = 35,5 г/моль.

92. Визначити молярну масу еквівалента азоту в сполуках:

а) NH_3, б) NO_2, в) NO, г) N_2O .

93. Яку кількість оксиду одержимо при окисненні:

а) 0,5 г металу, молярна маса еквівалента якого 20,0;

б) 1 г металу, молярна маса еквівалента якого 23?

94. Поширений спосіб одержання металів з оксидів – їх алюмотермічне відновлення. Визначити молярну масу еквівалента марганцю в оксиді, якщо при відновлені 4,34 г оксиду марганцю (III) алюмінієм одержано 3,4 г оксиду алюмінію.

95. Поширений спосіб одержання металів з оксидів – їх алюмотермічне відновлення. Визначити молярну масу еквівалента марганцю в оксиді, якщо на відновлення 6,66 г оксиду марганцю (III) потрібно 3,78 г алюмінію.

96. Поширений спосіб одержання металів з оксидів – їх алюмотермічне відновлення. Визначити молярну масу еквівалента марганцю в оксиді, якщо з 2,13 г оксиду марганцю (Ш) одержано 1,65 г марганцю.

97. При магнійтермічному відновленні хлоридів металів одержують метал та хлорид магнію $MgCl_2$. Визначити молярну масу еквівалента цирконію, знаючи, що молярна маса еквівалента магнію дорівнює 12 г/моль, якщо при відновленні 2,33 г хлориду цирконію теоретична втрата магнію складає 0,48 г.

98. При магнійтермічному відновленні хлоридів металів одержують метал та хлорид магнію $MgCl_2$. Визначити молярну масу еквівалента цирконію, знаючи, що молярна маса еквівалента магнію дорівнює 12 г/моль, якщо на відновлення 1,875 г хлориду цирконію потрібно 0,34 г магнію.

99. При магнійтермічному відновленні хлоридів металів одержують метал та хлорид магнію $MgCl_2$. Визначити молярну масу еквівалента цирконію, знаючи, що молярна маса еквівалента магнію дорівнює 12 г/моль, якщо при витраті 1,2 г магнію одержано 456 г цирконію.

100. При натрійтермічному відновленні двох хлоридів ніобію на одержання однакової кількості 0,93 г ніобію, витрати натрію становлять відповідно 1,15 г та 0,69 г. Визначити молярну масу еквівалента ніобію в цих хлоридах, якщо молярна маса еквівалента натрію дорівнює 23 г/моль.

101. Скільки моль еквівалентів містять слідуючи сполуки:

а) 1,19 г $CoCO_3$; б) 56,52 г Sb_2S_3; в) 170 г $AgNO_3$; г) 158,40 г $CrCl_3$?

102. Скільки моль еквівалентів містять наступні сполуки:

а) 684,32 г $Al_2(SO_4)_3$; б) 520,0 г $Bi(OH)_3$; в)243,0 г H_2MoO_4?

103. Скільки молярних мас еквівалентів міститься в 1 моль кислоти:

а) H_3BO_3; б) $H_2B_4O_7$; в) H_3PO_4; г) HPO_3; д) H_2TiO_3?

104. Скільки молярних мас еквівалентів міститься в 1 моль кислоти:

а) H_2MoO_4; б) HVO_3; в) H_4TiO_4; г) H_3AsO_4; д) H_3VO_4?

105. Визначити молярну масу еквівалента сполук:

а) Na_2O; б) $(CuOH)_2CO_3$; в) V_2S_5; г) $H_2Cr_2O_7$; д) $TiCl_4$.

106. Визначити молярну масу еквівалента сполук:

а) PbO_2; б) $BiCl_3$; в)$Bi(OH)_2NO_3$; г) MoS_3; д) $HReO_4$.

107. Визначити молярну масу еквівалента металу в наступних сполуках по атомній масі металу й визначити ступінь окиснення його в сполуках:

а) заліза в Fe_2S_3 ; б) цинку в ZnO ; в) вольфраму в WBr_6.

108. Визначити молярну масу еквівалента металу в наступних сполуках по атомній масі металу й визначити ступінь окиснення його в сполуках:

а) титану в $TiCl_3$; б) олова в SnS_2; в) урану в UF_6.

109. Визначити молярну масу металу й назвати його, якщо відомі молярна маса його еквівалента та ступінь окиснення:

а) $M_{екв}$ = 29,7 г/моль, ст. окисн. = +4;

б) $M_{екв}$ = 30,64 г/моль; ст. окисн. = +6.

110. Визначити молярну масу металу й назвати його, якщо відомі молярна маса його еквівалента та ступінь окиснення:

а) $M_{екв}$ = 18,61 г/моль, ст. окисн. = +3;

б) $M_{екв}$ = 29,35 г/моль; ст. окисн. = +2.

111. Скласти формулу фосфіду кальцію, якщо в сполуці $M_{екв}(Ca)$ = 20 г/моль, $M_{екв}(P)$ = 10,32 г/моль, а атомні маси відповідно дорівнюють 40 й 30,97.

112. Скласти формулу сульфіду сурми, якщо $A_r(Sb)$ = 121,75, $M_{екв}(Sb)$ = 24,35 г/моль, $A_r(S)$ = 32, $M_{екв}(S)$ = 16 г/моль.

113. Визначити формулу сполуки, яка складається з марганцю та кремнію, якщо $M_{екв}(Mn)$=27,47 г/моль, $M_{екв}(Si)$=7,02 г/моль.

114. Скласти формули карбідів алюмінію та цирконію, якщо $M_{екв}(C)$= 3,0 г/моль, а молярні маси еквівалентів алюмінію й цирконію відповідно становлять 9,0 г/моль й 22,8 г/моль.

115. Скільки молекул вказаних нижче кислот еквівалентні одній молекулі $Fe(OH)_3$: а) HCl; б) H_2SO_4; в) H_3PO_4?

116. Скільки молекул H_2SO_4 необхідно для одержання середньої солі з 1 моль оксиду: а) HgO; б) TiO_3; в) CrO_3; г) K_2O?

117. При розчиненні в кислоті 3,06 г металу виділилося 2,8 л водню (н.у.). Визначити молярну масу еквівалента металу.

118. Визначити, який це метал, якщо 1,6 г кальцію й 2,615 г двозарядного металу витискають з кислоти однаковий об’єм водню при однакових умовах.

119. При нагріванні 20,06 г металу було одержано 21,66 г оксиду. Визначити молярну масу еквівалента металу.

120. Хлорид металу містить 69% хлору. Відносна атомна маса металу дорівнює 47,9. Визначити ступінь окиснення металу в цій сполуці.

121. Визначити молярну масу еквівалента металу, якщо при згоранні 7,2 г металу в хлорі отримано 28,2 г солі. Молярна маса еквівалента хлору становить 35,45 г/моль.

122. Визначити молярні маси еквівалентів елементів:

а) магнію, якщо відомо, що при нагріванні в струмені кисню маса його збільшилась на 66,7%;

б) олова, якщо при нагріванні 0,92 г його в струмені кисню утворюється 1,17 г оксиду олова.

123. 1 г калію з'єднується з 0,9 г хлору, а також з 2,0 г брому. Визначити молярні маси еквівалентів калію та брому, якщо молярна маса еквівалента хлору дорівнює 35,5 г/моль.

(Відповідь: 39 г/моль; 78 г/моль).

124. Яка маса хлориду та броміду металу утвориться при взаємодії цього металу з хлором і бромом, якщо молярні маси еквівалентів дорівнюють: металу – 23 г/моль, хлору – 35,5 г/моль, брому – 80 г/моль.

(Відповідь: хлориду - 2,9 г, броміду 5,15 г).

125. При відновленні 1,17 г оксиду олова воднем утворилося 0,28 г води. Визначити молярну масу еквівалента олова.

(Відповідь: 29,7 г/моль).

126. При відновленні 2,17 г оксиду марганцю алюмінієм утворилось 1,7г оксиду алюмінію. Визначити молярну масу еквівалента марганцю.

127. Якщо пропустити хлороводень над оксидом ртуті утворюється хлорид ртуті та вода. Скільки утворилось хлориду ртуті, якщо було взято 1,06 г оксиду ртуті, а молярні маси еквівалентів дорівнюють: *Hg*-100 г/моль, *Cl*-35,5 г/моль, *O* – 8 г/моль?

128. Визначити молярні маси еквівалентів елементів, якщо відомо, що:

а) A_r дорівнює 14, ступінь окиснення – 5; б) A_r – 118,7, ступінь окиснення – 4; в) A_r – 55, ступінь окиснення – 6.

129. Визначити молярні маси еквівалентів кислот та основ в наступних реакціях:

а) $HPO_3 + Bi(OH)_3 = Bi(OH)_2PO_3 + H_2O;$

б) $H_2SO_4 + NaOH = NaHSO_4 + H_2O;$

в) $3H_2SO_4 + 2Al(OH)_3 = Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O.$

130. Визначити молярні маси еквівалентів кислот та основ в наступних реакціях:

а) $H_3PO_4 + Ca(OH)_2 = CaHPO_4 + 2H_2O;$

б) $2HCl + Bi(OH)_3 = BiOHCl_2 + 2H_2O;$

в) $3Ca(OH)_2 + 2H_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + 6H_2O.$

131. Визначити молярні маси еквівалентів кислот та основ в наступних реакціях:

а) $H_2SO_4 + 2KOH = K_2SO_4 + 2H_2O;$

б) $H_2SO_4 + KOH = KHSO_4 + H_2O$;

в) $Cu(OH)_2 + 2HCl = CuCl_2 + 2H_2O$;

г) $Cu(OH)_2 + HCl = CuOHCl + H_2O$.

132. Визначити абсолютні маси атомів, якщо відомі відносні атомні маси азоту, натрію та аргону.

(Відповідь: *N*- $2{,}32\cdot10^{-23}$ г; *Na*- $3{,}82\cdot10^{-23}$ г; *Ar*-$6{,}63\cdot10^{-23}$ г).

133. Визначити масу (в г): 0,1 моль алюмінію; 1 моль фосфору; 0,1 моль озону; 2 моль хлору; 0,01 моль сульфату хрому; 0,5 моль фосфату заліза.

134. Визначити число моль: а) магнію в 0,243 г магнію; б) сульфату алюмінію в 34,2 г; в) води в 1 л при 0 °С та тиску 760 мм *Hg*.

(Відповідь: а) 0,02; б) 0,1; в) 55,6.)

135. Визначити в моль та грамах: а) $6{,}02\cdot10^{21}$ молекул C_2H_2; б) $2{,}00\cdot10^{23}$ молекул фосгену $COCl_2$

(Відповідь: а) 0,01 моль; 0,26 г; б) 1/3 моль; 33 г.).

136. Чи однакове число молекул: а) в 8 г водню та 8 г кисню; б) в 1 моль водню та 1 моль кисню.

137. Який об'єм займають при н.у. молярна маса еквівалента кисню, діоксиду вуглецю та хлору?

138. Який об'єм при н.у. займуть $6{,}02\cdot10^{23}$ молекул азоту; $3{,}01\cdot10^{23}$ молекул оксиду азоту; $1{,}50\cdot10^{23}$ молекул амоніаку?

(Відповідь: $V(N_2)$= 22,4 л; $V(NO)$=11,2 л; $V(NH_3)$=5,6 л).

139. Який об'єм займуть при н.у. 1 моль еквівалента кисню та 1 моль еквівалента водню?

(Відповідь: $V(O_2)$ = 5,6 л; $V(H_2)$ = 11,2 л).

140. Розрахувати масу 1 $м^3$ повітря при P = 760 мм рт.ст. та t = 0 °С, якщо склад повітря (в % об.) : 78% N_2; 21% O_2; 1% *Ar*.

(Відповідь: 1,29 кг).

141.Визначити молекулярні маси газів, якщо:

а) маса 0,29 л газу дорівнює 0,32 г при t =27 °С та P=800 мм рт.ст.;

б) маса 1,56 л газу дорівнює 2,86 г при t =27 °С та P=780 мм рт.ст.

142. Визначити молярну масу еквівалента металу, якщо 0,046 г його витинає з кислоти 62,35 мл водню, зібраного над водою при температурі 17 °С та тиску 764,52 мм.рт.ст. Тиск водяної пари при 17 °С дорівнює 14,53 мм.рт.ст. (Відповідь: 88,9 г/моль).

143. Визначити молярну масу еквівалента металу, якщо наважка 0,035 г цього металу, який має 20% домішок, витинає з кислоти 11,9 мл водню, зібраного над водою при температурі 17 °С та тиску 774,53 мм.рт.ст. Тиск водяної пари при 17 °С дорівнює 14,53 мм.рт.ст.

144. Густина газів за повітрям дорівнює: а) 0,9; б) 2,45. Визначити масу 1 л кожного газу.

145. Скільки грамів їдкого натру потрібно для реакції з 71 г P_2O_5, щоб

одержати Na_2HPO_4 і скільки моль цієї солі утвориться?

146. 2 кг P_2O_5 прореагувало з оксидом заліза (II)$P_2O_5 + 4FeO = Fe_4P_2O_9$. Визначити кількість утвореного фосфату заліза в грамах та кількість моль солі. (Відповідь: 6049 г; 14,08 моль).

147. При горінні амоніаку в атмосфері хлору утворюється азот та хлороводень. В яких об'ємних відношеннях знаходяться реагуючі речовини та продукти реакції?

(Відповідь: $V(NH_3):V(Cl_2)$= 2:3; $V(N_2): V(HCl)$=1:6).

148. Визначити який об'єм займає при н.у. кисень, потрібний для горіння 1 л: а) бутану C_4H_{10}; б) пропілену C_3H_6. Який об'єм при тих самих умовах займає одержаний діоксид вуглецю в кожному випадку?

(Відповідь: а) $V(O_2)$ =6,5 л; $V(CO_2)$ = 4 л; б) $V(O_2)$= 4,5 л; $V(CO_2)$=3 л).

149. Визначити який об'єм при н.у. займає амоніак, якщо для його одержання витрачено 15 л азоту, який взято при температурі 27 °С та тиску 780 мм.рт.ст.

150. Амоніак в атмосфері хлору згорає по реакції:

$$2NH_3 + 3Cl_2 = N_2 + 6HCl$$

Визначити кількість витраченого хлору та одержаних продуктів реакції в моль та в літрах, якщо NH_3 взято 15 л за н.у.

(Відповідь: Cl_2-1,005 моль; 22,5 л; N_2- 0,335 моль; 7,5 л; HCl- 2,01 моль; 45 л).

151. Визначити об'єм оксиду сірки (IV) при t=37 °С і P=900 мм рт.ст. одержаного при обжигу 10 кг цинкової руди, яка містить 60% сульфіду цинку.

152. Що таке відносна молекулярна маса речовини? Як її визначити?

153. Визначити в моль і грамах а) $6{,}02\cdot10^{23}$ молекул ацетилену C_2H_2; б)$2{,}00\cdot10^{23}$ молекул фосгену $COCl_2$.

154. Чи однакове число молекул містить: а) 1г водню та 1г кисню; б) 1 моль водню та 1 моль кисню?

155. Розрахуйте абсолютну масу молекули ортофосфорної кислоти, якщо її відносна молекулярна маса M = 98.

156. Знайти найпростішу та істинну формулу газу, який має слідуючий склад: 82,7% C, 17,24% H. Густина за повітрям дорівнює 2,01.

157. Визначити відносну молекулярну масу кожного газу, якщо відносна густина газів за воднем дорівнює: а) 16; б) 13; в) 8,5.

158. Визначити відносну молекулярну масу газу та його хімічну формулу, якщо відносна густина газу за воднем дорівнює 22, а склад його становить 27,27% (мас) вуглецю та 72,73% (мас) кисню.

159. Відносні густини газів за повітрям дорівнюють: а) 0,9; б) 3,17. Визначити масу 1 л кожного газу.

160. Обчислити відносну густину газів за повітрям: а) O_2; б) CO; в) CO_2; г) NH_3; д) F_2.

161. Який об’єм при $P = 1{,}013 \cdot 10^5$ Па і $t = 0$ °С займає 1 кг суміші газів, що мають наступний склад (% мас): а) 20%NO; 40% N_2 і 40% CO; б) 20%C_2H_2; 40%CH_4 і 40%CO. Відповідь: а) 673 л; б) 1052 л.

162. Визначити молекулярні маси газів, якщо:

а) 0,29 л газу при $t = 27$ °С та $P = 1{,}064 \cdot 10^5$ Па мають масу 0,32 г;

б) 1,56 л газу при $t = 27$ °С та $P = 1{,}037 \cdot 10^5$ Па мають масу 2,86 г.

Відповідь: а) 25,6; б) 44.

163. Густина газів за повітрям дорівнює: а) 0,9; б) 2,45. Визначити масу 1 мл кожного газу. Відповідь: а) $1{,}16 \cdot 10^{-3}$ г; б) $3{,}17 \cdot 10^{-3}$ г

164. Із скількох атомів складаються молекули:

а) парів сірки при 950 °С, якщо густина їх за повітрям дорівнює 2,2;

б) парів сурми при 2000 °С, якщо густина їх за воднем дорівнює 60,88.

165. Визначити масу (в г): а) 2 моль Cl_2; б) 0,01 моль $Cr_2(SO_4)_3$; в) 4 моль $K_2Cr_2O_7$; г) 0,1 моль $FeCl_3$.

166. Які об’єми займуть: а) 2 г H_2; б) 17 г H_2S; в) 3,5 г Cl_2; г) 2,4 г O_3 за н.у.

167. Скільки треба взяти карбонату кальцію, щоб отриманим при його термічному розкладі оксидом вуглецю (IV) заповнити балон вмістом 40 л при температурі 15 °С та тиску $1{,}013 \cdot 10^5$ Па?

Відповідь: 1,69 кг.

168. За н.у. газ займає об’єм 1 $м^3$. При якій температурі об’єм газу зросте в 3 рази, якщо тиск його не зміниться?

169. Маса 454 мл газу, взятого за температури 37 °С і тиску 97325 Па дорівнює 0,626 г. Визначити молярну масу цього газу.

170. Яке значення має молярна маса еквівалента заліза (III), якщо відносна атомна маса заліза дорівнює 55,8?

1.4.5 Варіанти контрольного завдання

Самостійна робота виконується за такими вимогами:

- умови задач або запитання записуються повністю;
- відповідь на запитання, рішення задач, рівняння хімічних реакцій і усі математичні виклади записуються після умов;
- на кінці завдання дається остаточна відповідь.

Номер варіанта	Номери завдань					**Номер варіанта**	Номери завдань				
01	3	46	15	105	53	**31**	104	147	76	118	170
02	2	50	16	106	54	**32**	103	148	77	19	159
03	1	47	17	115	55	**33**	102	149	78	120	155
04	14	48	18	129	56	**34**	101	7	79	137	167
05	42	49	19	130	57	**35**	45	8	80	128	166
06	43	32	20	131	152	**36**	44	9	81	127	165
07	44	30	21	142	153	**37**	43	10	82	126	164
08	45	29	22	143	154	**38**	42	11	83	125	163
09	101	11	23	145	155	**39**	14	12	84	124	162
10	102	12	24	147	156	**40**	3	18	85	123	161
11	103	10	25	118	157	**41**	2	39	86	122	160
12	104	9	26	119	158	**42**	1	37	87	121	159
13	116	8	27	120	159	**43**	150	51	88	120	158
14	132	7	28	121	160	**44**	139	58	89	119	157
15	133	111	31	122	161	**45**	138	59	90	118	156
16	134	112	61	123	162	**46**	136	60	91	117	155
17	135	113	62	124	163	**47**	101	140	92	105	154
18	136	114	63	125	164	**48**	102	149	93	106	153
19	138	35	64	126	165	**49**	103	147	94	115	152
20	139	36	65	127	166	**50**	104	48	95	129	53
21	150	152	66	128	167	**51**	116	4	96	130	54
22	132	144	67	137	168	**52**	135	5	97	131	55
23	133	18	68	147	145	**53**	134	6	98	142	156
24	134	37	69	146	129	**54**	133	33	99	143	57
25	135	51	70	145	57	**55**	132	34	100	145	160
26	136	58	71	143	56	**56**	45	38	107	146	161
27	138	59	72	142	55	**57**	44	151	108	147	162
28	139	60	73	131	54	**58**	43	35	109	110	163
29	116	39	74	130	53	**59**	42	36	110	130	164
30	150	140	75	129	169	**60**	14	52	117	107	165

2 БУДОВА АТОМА

2.1 Будова атома. Квантові числа

2.1.1 Деякі історичні уявлення про будову атома

Уявлення про те, що все навколишнє середовище складається з атомів, зародилося у глибокій давнині. У VI-V ст. до н.е. елійська школа грецьких філософів розвивала вчення про те, що матерія є неподільне ціле, а філософ Анаксагор вважав, що матерію можна ділити нескінченно.

Філософська школа, наукові ідеї якої найбільш яскраво висловив Демокріт (460-370 рр. до н.е.), розвивала атомістичне вчення. Демокріт вчив, що межею подільності матерії є атоми. Атом у перекладі з грецької мови значить неподільний.

Становлення хімії як науки відбувалося у середині XVIII ст., коли Ломоносов та Лавуазьє у процесі хімічних досліджень почали систематично застосовувати вимірювання, зокрема, зважування. Відкритий ними закон збереження матерії та енергії сприяв відновленню атомістичних уявлень про будову матерії, але вже на якісно новій основі. Дальтон перший висловив думку про те, що відносні ваги простих речовин, які входять до складу складних сполук, пропорційні вагам самих дрібних часток простих речовин – атомів. Дальтон склав першу таблицю відносних ваг елементів, прийняв масу атома водню за одиницю. «Постійність відносних вагів елементів у різних сполуках, – стверджував Дальтон, – є доказом існування атомів».

2.1.2 Електрони, протони та нейтрони

Наприкінці XIX ст. було зроблено ряд відкриттів, які довели, що атом зовсім не є неподільною часткою, а складається з субатомних частинок.

Електрон був першою з виявлених субатомних частинок. Катодне проміння виявилось складеним з негативно заряджених частинок, які мають масу спокою у 1836 разів меншу, ніж маса атома водню. Томсон у 1897 р. назвав частинки ***електронами*** **(e^-)**. Величина заряду електрона дорівнює $1{,}602 \cdot 10^{-19}$ Кл, звичайно його приймають рівним «-1». Маса електрона дуже мала і складає $\boldsymbol{m_e} = 9{,}1 \cdot 10^{-28}$ г.

Другим був відкритий ***протон*** **(p^+)** – позитивно заряджена частинка з масою, яка більш ніж у 1800 разів перевищує масу електрона. Заряд протона дорівнює за величиною заряду електрона, але є протилежним за знаком – «+1». Маса протона $\boldsymbol{p^+}$ дорівнює масі атома водню

$$m_{p+} = 1{,}00728 \text{ а.о.м.}$$

Існування третьої елементарної частинки – ***нейтрона*** **(n^0)** – було передбачено Резерфордом у 1920 р. Експериментально нейтрон було знайдено у 1932 р. Чедвіком. Ці частинки були нейтральні, вони отримали назву нейтронів. Маса нейтрона дещо більша, ніж маса протона, m_{n^0} = 1,00866 а.о.м.

Як виявилось далі, радіоактивний розпад супроводжується випромінюванням електронів (β-випромінювання) та позитивно заряджених ядер гелію (α - випромінювання).

Отже, явище радіоактивності підтверджувало уявлення про складність будови атома і про те, що складовими частинками атома мають бути електрони та позитивно заряджені частинки.

2.1.3 Моделі атома, атомні спектри

У період відкриття перших трьох фундаментальних елементарних частинок – електрона, протона та нейтрона – було висунуто цілий ряд моделей будови атома.

На підставі дослідів у 1911 р Резерфорд прийшов до висновку, що позитивно заряджена маса займає дуже малий об'єм у атомі. Цю позитивно заряджену масу він назвав ***ядром атома***. Резерфорд запропонував нову модель атома. У цій моделі ядро, що зумовлює масу атома, та електрони, які зумовлюють розміри атома, були роз'єднані. Кулонівським силам тяжіння протилежно заряджених ядра та електронів Резерфорд протиставив відцентрову силу, виникаючу внаслідок руху електрона навколо ядра по орбіталі. Така модель атома отримала назву – ***планетарна***. Відразу ж планетарна модель атома зазнала критики. По-перше, рухаючись по орбіталі, електрон повинен був випромінювати енергію і згодом впасти на ядро. В такому разі атом мав припинити своє існування. По-друге, випромінювання атомів повинно було б давати безперервний спектр. У ньому можна було б знайти випромінювання будь-якої довжини хвилі. В дійсності атоми стійкі, а випромінювання парів елементів, що знаходяться у атомарному стані, носить дискретний характер спектра лінійчатості.

Таким чином, теорія Резерфорда не змогла з'ясувати існування стійких атомів і випромінювання атомами лінійчатих спектрів.

Значний крок у розвитку уявлень про будову атома зробив у 1913 р Нільс Бор, який висунув гіпотезу, яка поєднує ядерну модель атома з квантовою теорією світла.

Квантова гіпотеза випромінювання, що розроблена у 1900 р Планком та доповнена у 1905 р Ейнштейном, припускає, що променистa енергія випромінюється та поглинається не безперервно, а дискретно окремими

порціями – ***квантами***. При цьому енергія E кожної такої порції зв'язана з частотою випромінювання ν відношенням

$$E = h\nu$$

Тут коефіцієнт пропорційності h (стала Планка) – універсальна константа, яка дорівнює $6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с. У своїй гіпотезі Нільс Бор, виходячи з планетарної моделі атома та керуючись положеннями квантової теорії світла про перервну, дискретну природу випромінювання та про лінійчатий характер атомних спектрів, зробив висновок про те, що енергія електронів у атомі не може змінюватися безперервно, а змінюється стрибками – дискретно. Ось чому атоми можуть мати неабиякі енергетичні стани електронів, а лише певні, «дозволені». Інакше кажучи, енергетичні стани у атомі квантовані. Перехід з одного дозволеного стану у інший трапляється стрибкоподібно і супроводжується випромінюванням чи поглинанням кванту електромагнітного випромінювання.

Важливіші положення своєї теорії Бор сформулював у вигляді трьох ***постулатів***.

1. Електрон може крутитися навколо ядра не за якими завгодно, а тільки за певними коловими орбітами. Ці орбіти називаються стаціонарними.
2. Рухаючись за стаціонарною орбітою, електрон не випромінює електромагнітної енергії.
3. Стрибкоподібний перехід електрона з однієї стаціонарної орбіти на іншу супроводжується поглинанням або випромінюванням кванта енергії з певною частотою. При цьому енергія кванта випромінювання дорівнює різниці енергії атома у кінцевому та початковому станах.

Енергія електрона, який рухається навколо ядра, залежить від радіуса орбіти. Найменшу енергію електрон має, коли він знаходиться на найближчій до ядра орбіті: це так званий нормальний стан атома. Для того, щоб перевести електрон на більш віддалену від ядра орбіту, треба подолати тяжіння електрона до ядра, що вимагає витрат енергії. Цей процес здійснюється при поглинання кванта світла. Відповідно, енергія атома при такому переході збільшується, він перейде у збуджений стан. Перехід електрона у зворотному напрямку супроводжується виділенням кванта енергії

$$h\nu = E_{дал.} - E_{бл.}$$

де E – енергія електрона на енергетичному рівні.

2.1.4 Хвильова природа електрона

Теорія Бора дуже чітко з'ясувала походження основних ліній у спектрі атома водню, одначе вона мала внутрішні суперечності.

Ці суперечності були розв'язані у 20-х рр. XX ст. після виникнення і розвитку нової галузі теоретичної фізики – квантової, чи хвильової механіки. Утворення квантової механіки проходило шляхом поєднання уявлень про корпускулярно-хвильову подвійність фотона на усі об'єкти мікросвіту і, перед усім, на електрони.

Корпускулярні якості фотона виражаються рівнянням Планка

$$E = h\nu,$$

згідно з яким фотон неподільний і існує у вигляді дискретного утворення. Хвильові якості фотона знаходять відбиття у рівнянні

$$\lambda\nu = c,$$

яке пов'язує довжину хвилі електромагнітного коливання з його частотою та швидкістю розповсюдження c. Використання тут поняття про довжину хвилі припускає, що фотон має хвильові якості.

З цих рівнянь одержуємо відношення, що зв'язує корпускулярну характеристику фотона E з його хвильовою характеристикою

$$E = hc/\lambda.$$

Але фотон енергією E має і деяку масу m, відповідно з рівнянням Ейнштейна

$$E = mc^2.$$

Із двох останніх рівнянь отримуємо, що

$$mc^2 = hc/\lambda,$$

звідси

$$\lambda = h/mc$$

Одержане рівняння виведено виходячи з того, що фотону властиві як хвильові, так і корпускулярні якості.

У 1924 р Луї де Бройль припустив, що двояка корпускулярна-хвильова природа належить будь-яким мікрочастинкам, які рухаються з будь-якою швидкістю

$$\lambda = h/mv$$

З цього рівняння хвильової механіки виходить, що руху частинки масою m зі швидкістю v відповідає рух хвилі довжиною λ. Таким чином,

будь-якій частинці, в тому числі і електронам, відповідає хвильовий процес.

У 1924 р. Девісон та Джемер (США), Томсон (Англія) та Тартаковський (СРСР), вивчаючи відбиття електронів від металевої пластинки, виявили їх дифракцію, що підтвердило хвильову природу електронів. Таким чином, гіпотеза де-Бройля була доведена експериментально.

Двоїстість природи мікрочастинок пояснює встановлений В. Гензей-бергом (1927 р.) ***принцип невизначеності***: ***неможливо одночасно визначити швидкість (імпульс p = m·V) та координати мікрочастинки.***

Ознайомившись із гіпотезою де-Бройля, Шредінгер у 1926 р. прийшов до думки, що атом можна звільнити від уявлення про траєкторію руху електрона, якщо рух його описати за допомогою рівнянь хвильового процесу.

2.1.5 Квантові числа, їх фізичний зміст

Розв'язавши рівняння Шредінгера для одноелектронних систем, отримаємо аналітичне вираження для хвильової функції Ψ . Рішення, що мають фізичний зміст, можна одержати при підстановці у рівняння не будь-яких, а цілком певних та взаємопов'язаних параметрів (квантових чисел), значення яких подано нижче:

n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 … ∞ - головне квантове число;

l = 0, 1, 2, 3 … (n-1) – орбітальне квантове число;

$m_l = -l \dots 0 \dots +l$ – магнітне квантове число.

Підставляючи у рівняння Шредінгера квантові числа, фізики розраховують густину (розміри) електронної хмари, її форму та орієнтацію у просторі.

Головне квантове число n – характеризує густину електронної хмари. Чим більша густина електронної хмари, тим менші її розміри, тим міцнішим є зв'язок електрона з ядром. Величина числа ***n*** визначає можливі енергетичні стани електрона у атомі. Найменшу енергію електрон має при ***n* = 1**; із збільшенням ***n*** енергія електрона зростає. Ось чому стан електрона, який характеризується певним значенням головного квантового числа, прийнято називати енергетичним рівнем електрона у атомі: при ***n* = 1** електрон знаходиться на першому енергетичному рівні, при ***n* = 2** – на другому, тощо. У реально існуючих атомах можливі сім енергетичних рівнів, тобто ***n*** змінюється у межах від 1 до 7.

Для енергетичних рівнів електрона у атомі прийнято такі літерні позначення:

головне квантове число ***n*** =	**1 2 3 4 5 6 7**
позначення енергетичного рівня	***K L M N O P Q***

Орбітальне (побічне) квантове число l характеризує форму електронної хмари та приймає значення ряду чисел у межах від **0** до **(*n*-1)**. Різним значенням ***n*** відповідає неоднакове число можливих значень ***l***. Так, при ***n* = 1** можливе лише одне значення орбітального квантового числа – нуль **(*l*=0)**; при ***n* = 2** ***l*** може бути рівним **0** або **1**; при ***n* = 3** можливі значення ***l***, що дорівнюють **0**, **1** та **2**. У цілому даному значенню головного квантового числа ***n*** відповідає ***n*** різних можливих значень орбітального квантового числа.

Стан електрона, який характеризується різноманітними значеннями ***l***, прийнято називати енергетичними підрівнями електрона у атомі. Цим підрівням надані такі позначення:

орбітальне квантове число ***l*: 0; 1; 2; 3*;***

енергетичні підрівні ***s, p, d, f.***

Значенню ***l* = 0** відповідає ***s*** – підрівень у формі сфери; ***l* = 1** – підрівень ***p*** – у формі гантелі; ***l* = 2** – підрівень ***d*** – у формі 4-пелюсткової об'ємної ромашки

s-орбіталь *p-орбіталь* *d-орбіталь*

Рис. 2.1 Форми s-, p- та d-орбіталей

Магнітне квантове число m_l характеризує орієнтацію електронної хмари у просторі, дає проекцію орбітального моменту на напрямок зовнішнього магнітного поля (*рис. 2.2*).

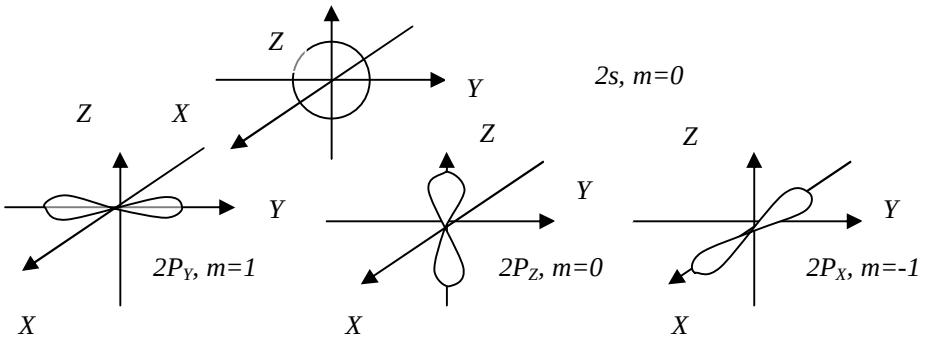


Рис. 2.2 Орієнтація різноманітних форм орбіталей у просторі.

Числові значення магнітного квантового числа залежать від орбітального квантового числа і дорівнюють ряду чисел у межах від ***–l*** до **0** та до ***+l*** (табл. 2.1).

Таблиця 2.1.

l	***l*** -літерне позначення	m_l **= - *l*…0…+ *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

Спінове квантове число m_s . Окрім орбітального моменту кількості руху, електрон має особистий момент кількості руху, який можна уявити як вертіння електрона навколо своєї осі за годинниковою стрілкою або проти неї. Цей рух носить назву «***спіну***». Як і всякому іншому рухові, йому відповідає момент кількості руху. Спіновий момент кількості руху електрона квантується і може набувати значення $+\frac{1}{2}$ та $-\frac{1}{2}$.

Електрони, які мають однаковий напрямок спіна ↑↑ називаються *паралельними*, при протилежних значеннях спінів ↑↓ - *антипаралельними*.

Отже, стан електрона в атомі описується чотирма квантовими числами: головне квантове число (***n***) характеризує густину електронної хмари (розміри орбіталі); побічне, чи орбітальне квантове число (***l***) – форму електронної хмари; магнітне квантове число (m_l) – його орієнтацію у просторі, а спінове (m_s) – рух електрона навколо власної осі.

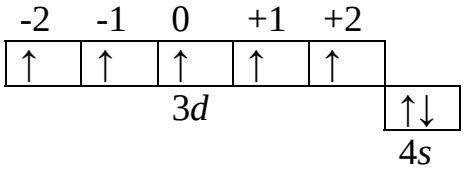
2.1.6 Контрольні питання

1. В чому сутність корпускулярно-хвильового дуалізму властивостей мікрочастинок, що рухаються?
2. Яка сутність принципу невизначенності Гейзенберга?
3. Що таке атомна орбіталь?
4. Як можна визначити найбільш ймовірне місце знаходження електрона?
5. Що характеризує головне квантове число «*n*» і які значення воно набирає?
6. Що характеризує орбітальне (побічне, азимутальне) квантове число і які значення воно набирає?
7. Що характеризує магнітне квантове число «m_l» і як його визначити?
8. Яке квантове число характеризує електрон як частинку, як воно позначається і які значення набирає?
9. Які електрони називаються електронами з паралельними і які з антипаралельними спінами?

2.1.7 Приклади розв'язання завдань

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

Розв'язок. Валентні електрони атомів знаходяться на останньому рівні та попередньому підрівні, якщо він незаповнений. Останній рівень, на який припадають електрони *Mn* – 4. Попередній підрівень – 3*d* може бути заповнений 10 електронами. Але у *Mn* на 3*d* знаходяться тільки 5 електронів, тобто попередній підрівень не заповнений. Тому валентні електрони *Mn* - …$3d^5 4s^2$ або …$4s^2 3d^5$



- графічне зображення валентних електронів *Mn* по енергетичних комірках

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

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

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

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

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

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

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

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

2.1.8 Індивідуальні завдання

1. З наведених електронних формул визначити валентні електрони.
2. Охарактеризувати валентні електрони за допомогою 4 квантових чисел.

Варіанти:

1 … $2p^6 3s^2 3p^1$
2 … $4p^6 5s^2 4d^4$
3 … $4s^2 3d^{10} 4p^2$
4 … $5s^2 4d^{10} 5p^2$
5 … $3p^6 4s^2 3d^{10}$
6 … $3p^6 4s^2 3d^2$
7 … $4s^2 3d^{10} 4p^3$
8 … $4p^6 5s^2 4d^1$
9 … $4p^6 5s^2$
10 … $4s^2 3d^{10} 4p^5$
11 … $5s^2 4d^{10} 5p^1$
12 … $4s^2 3d^{10} 4p^4$
13 … $2p^6 3s^2 3p^4$
14 … $2p^6 3s^2 3p^6$
15 … $1s^2 2s^2 2p^4$
16 … $3p^6 3d^3 4s^2$
17 … $3p^6 3d^{10} 4s^2$
18 … $3p^6 3d^1 4s^2$
19 … $4p^6 4d^3 5s^2$
20 … $5p^6 5d^1 6s^2$
21 … $4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^3$
22 … $4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^5$
23 … $4p^6 5s^2 4d^2$
24 … $6s^2 4f^{14} 5d^4$
25 … $4p^6 5s^1 4d^{10}$
26 … $4p^6 5s^2 4d^{10}$
27 … $6s^2 4f^{14} 5d^{10}$
28 … $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$
29 … $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3$
30 … $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1$

2.2 Будова багатоелектронних атомів

2.2.1 Порядок заповнення енергетичних рівнів та підрівнів у багатоелектронних атомах

Стан електрона у атомі, який характеризується певними значеннями квантових чисел ***n, l, m_l,*** тобто певними розмірами, формою та орієнтацією у просторі електронної хмари, отримав назву атомної електронної орбіталі.

Для визначення стану електрона у багатоелектронному атомі важливе значення має ***принцип Паулі***, відповідно якому ***у атомі не може бути двох електронів з усіма чотирма однаковими квантовими числами.*** Звідси випливає, що кожна атомна орбіталь, яка характеризується відповідними значеннями ***n, l*** та ***m***, може бути зайнята не більш ніж двома електронами, спіни яких мають протилежні знаки. Два таких електрона на одній орбіталі з протилежно спрямованими спінами називаються спареними на відміну від самотнього (неспареного) електрона. Орбіталь прийнято позначати клітинкою (квантова комірка)□ , а електрони – стрілками ↑↓, спрямованість яких указує на спрямованість спіну. Користуючись принципом Паулі, можна підрахувати максимальну кількість електронів на різноманітних енергетичних рівнях та підрівнях у атомі (табл. 2.2).

Таблиця 2.2 - Максимальна кількість електронів на атомних енергетичних рівнях та підрівнях

Енергетичний рівень	Енергетичний підрівень	Магнітне квантове число, m_l	m_s при кожному значенні m_l	Кількість орбіталей		Максимальна кількість електронів	
				На підрівні	На рівні	На підрівні	На рівні
K(n*=1*)	***s(l*=0*)***	0	±1/2	1	1	2	2
L(n*=2*)	***s(l*=0*)***	0	±1/2	1		2	
	p(l*=1*)	-1,0,+1	±1/2	3	4	6	8
M(n*=3*)	***s(l*=0*)***	0	±1/2	1		2	
	p(l*=1*)	-1,0,+1	±1/2	3	9	6	18
	d(l*=2*)	-2,-1, 0,+1, +2	±1/2	5		10	
N(n*=4*)	***s(l*=0*)***	0	±1/2	1		2	
	p(l*=1*)	-1,0,+1	±1/2	3	16	6	32
	d(l*=2*)	-2,-1, 0,+1, +2	±1/2	5		10	
	f(l*=3*)	-3,-2,-1,0, +1,+2,+3	±1/2	7		14	
n	***l***	***m_l***	***m_s***	***2l+1***	***n^2***	***2(2l+1)***	***2 n^2***

Число квантових комірок, що визначає число значень m_l при даному l дорівнює $2l+1$. Максимальна кількість електронів x у даному підрівні l у два рази більше, тому що при кожному значенні m_l електрони мають два значення спінового квантового числа.

Таким чином,

$$x_l = 2(2l+1).$$

Максимальне число електронів на даному рівні, яке відповідає числу можливих квантових чисел при заданому n

$$x_l = \sum_{0}^{n-1} 2(2l+1) = \{2+2[2(n-1)+1]\}n/2 = 2n^2 .$$

Ці числа відповідають кількості елементів у періодах. Проте слід пам'ятати, що по 8 елементів міститься у двох періодах – у другому та третьому, по 18 елементів – у четвертому та п'ятому, 32 – у шостому і стільки ж повинно бути у сьомому.

Стан електронів прийнято записувати у вигляді формули, у якій енергетичний рівень n пишуть цифрою, енергетичний підрівень l – літерою, а кількість електронів на даному підрівні вказує показник степені літери, яка визначає підрівень. З розрахунку видно, що на s-підрівні можуть знаходитися тільки 2 електрони ↑↓

На p-підрівні міститься три енергетичні комірки, заповнені шістьма електронами ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ . На d-підрівні знаходяться п'ять орбіталей, які мають максимум десять електронів.

Користуючись табл. 2.1, можна написати електронні формули енергетичних рівнів, які мають максимальну кількість електронів. На першому енергетичному рівні один підрівень (s) – 2 електрони (формула $1s^2$); на другому рівні – два підрівні (s та p) – 8 електронів ($2s^2 2p^6$); на третьому рівні – три підрівні (s, p, d) – 18 електронів ($3s^2 3p^6 3d^{10}$) і т.д. На п'ятому енергетичному рівні (n = 5) має бути п'ять підрівнів (l = 0,1,2,3,4), але в реальних атомах (108 елементів) орбітальне квантове число досягає максимального значення 3, тобто електрони займають усього чотири енергетичних підрівні (s, p, d, f).

Для правильного заповнення комірок на енергетичному підрівні при неповному комплекті електронів слід користуватись ***правилом Хунда***: ***у межах підрівня електрони заповнюють максимальну кількість орбіталей так, щоб сумарний спін електронів був найбільшим***. Тобто, електронні хмари намагаються симетрично обмивати ядро атома.

Правило Хунда не заперечує іншого розташування електронів у межах підрівня. Воно лише затверджує, що максимальне значення сумарного спіну атома відповідає стійкому, тобто незбудженому стану, у якому атом має найменшу енергію. При будь-якому іншому розподілі

електронів енергія атома буде мати більше значення, і він буде знаходитись у збудженому, нестійкому стані.

Послідовність заповнення атомних електронних орбіталей визначається порядком зростання їх енергій. Найбільший внесок в енергетичну характеристику орбіталей, як було зазначено вище, дають головне (***n***) та орбітальне (***l***) квантові числа. Черговість заповнення енергетичних підрівнів у атомі у залежності від значень головного та орбітального квантових чисел була досліджена радянським вченим В.М. Клечковським, який у 1961 р. вперше сформулював такі положення (***перше правило Клечковського***)**:** ***при збільшенні заряду ядра атома послідовне заповнення електронних орбіталей походить від орбіталей з меншим значенням суми головного та орбітального квантових чисел (n+l) до орбіталей з більшим значенням цієї суми.***

При однакових розмірах суми (***n+l***) порядок заповнення електронами енергетичних підрівнів визначається ***другим правилом Клечковського***: ***при однакових значеннях сум (n+l) у першу чергу заповнюються орбіталі підрівня з меншим значенням головного квантового числа n.***

Підраховуючи суми (***n+l***) для усіх підрівнів, отримуємо черговість заповнення орбіталей у атомах (формулу Клечковського)

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^2 5f^{14} 6d^{10} \ldots$$

Слід пам’ятати, що наведена схема не відображає особливостей електронної структури атомів окремих елементів, у яких послідовність заповнення електронами підрівнів, визначена правилами Клечковського, порушується. Так, будова атому міді відображається формулою $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$**.** «Проскок» електрона з зовнішнього ***s***- на ***d***- підрівень попереднього енергетичного рівня відбувається і в атомах-аналогах міді – срібла та золота. Це явище пов’язане з підвищеною енергетичною стійкістю електронних структур, що відповідають повністю зайнятим енергетичним підрівням.

Перехід електрона в атомі міді з підрівня **4*s*** на підрівень **3*d*** призводить до утворення цілком заповненого ***d***-підрівня і тому є енергетично вигідним.

Підвищену енергетичну стійкість мають також електронні конфігурації з напівзаповненими та повністю заповненими підрівнями. Цим пояснюється «проскок» одного **4*s***-електрона в атомі хрому на **3*d***-підрівень, внаслідок чого атом хрому отримує стійку електронну структуру $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ з напівзаповненим **3*d***-підрівнем.

2.2.2 Електронні формули атомів

Електронні формули атомів указують розташування електронів у атомі на енергетичних рівнях та підрівнях. Кількість електронів у атомі

даного елемента, також як і заряд ядра атома (кількість протонів), указує порядковий номер елемента у періодичній таблиці Д.І. Менделєєва. Знаючи порядковий номер елемента, за правилом Клечковського легко записати електронну формулу атома.

Наприклад, елемент № 25 (марганець) містить 25 електронів, його формула

$$_{25}Mn \qquad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$$

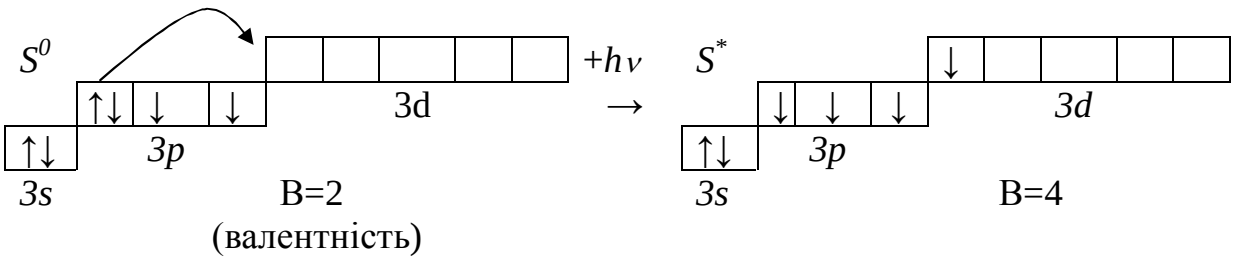
Атом брому має 35 електронів: $_{35}Br \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$.
В залежності від того, на орбіталь якого підрівня потрапляє останній електрон даного атома, розрізняють ***s***-, ***p***-, ***d***- та ***f***- елементи. Так, марганець є ***d***-елементом, а бром – ***p***-елементом, натрій ($_{11}Na \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) –***s***-елементом.

2.2.3 Електронні формули атомів у збудженому стані

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

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

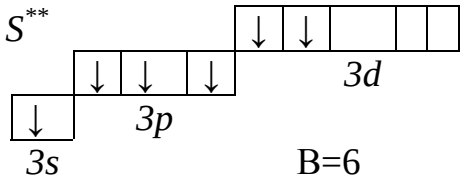
$$S \ldots 3s^2 3p^4 + h\nu \rightarrow S^* \ldots 3s^2 3p^3 3d^1$$



Електронна формула такого збудженого стану атома сірки має вигляд

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

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



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

У наслідок збудження усі електрони зовнішнього енергетичного рівня сірки стали неспареними.

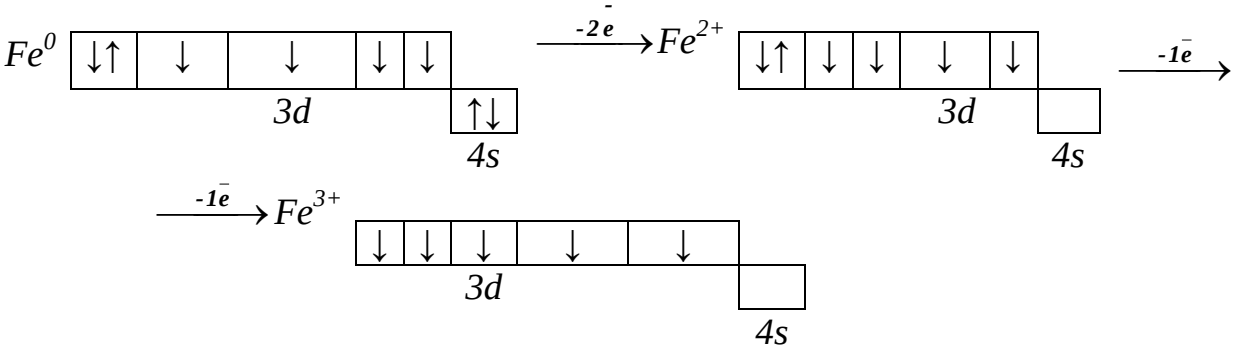
2.2.4 Електронні формули йонів

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

p → ***s*** → ***d*** → ***f***

У ***d***-елементах ***d***-електрони потрапляють у атоми після ***s***-електронів, але при йонізації першими завжди вириваються з атомів ***s***-електрони зовнішнього рівня, потім ***d***-електрони з комірок, у котрих знаходяться пари, і лише після цього самостійні електрони з ***d***-комірок.

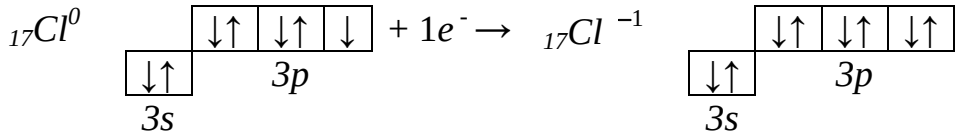
Наприклад, йонізація атома заліза йде таким чином:



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

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

$$_{17}Cl^0 \ \ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 \ + 1e^- \rightarrow {}_{17}Cl^{-1} \ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$$



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

2.2.5 Контрольні питання

1. Який принцип дозволяє визначити максимальну кількість електронів на одній атомній орбіталі і як він формулюється?
2. За якими формулами визначають кількість електронів на рівні, підрівні?
3. Як графічно зображують енергетичні підрівні?
4. За допомогою якого правила можна визначити порядок заповнення електронами вільних орбіталей і в чому його сутність?
5. Що таке електронна конфігурація атома і як вона описується?
6. Згідно з яким принципом заповнюються електронами енергетичні рівні і підрівні?
7. За допомогою яких правил визначають порядок заповнення електронами атомних орбіталей?
8. Які енергетичні рівні і підрівні називають замкненими?
9. Чому заповнення електронами ***d***-підрівнів йде з запізненням на один період, а ***f***-підрівнів – у два періоди?

2.2.6 Приклади розв'язання завдань

Завдання 1. Записати електронну формулу атома *Mn*.

Розв'язок 1. Електронна формула атома *Mn* така:

$$\mathbf{1}s^2\mathbf{2}s^2\mathbf{2}p^6\mathbf{3}s^2\mathbf{3}p^6\mathbf{4}s^2\mathbf{3}d^5,$$

де 1, 2, 3, 4, 3 – рівні; ***s, p, d*** – підрівні.

Завдання 2. Згідно правилам Клечковского підтвердити порядок заповнення енергетичних рівнів та підрівнів.

Розв'язок 2. Порядок послідовного заповнення рівнів та підрівнів відповідає найменшому запасу енергії. Тому сума енергії на рівнях і підрівнях, які визначаються головним (***n***) та орбітальним (***l***) квантовими числами згідно з першим правилом Клечковського повинна послідовно зростати

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

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

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

Завдання 3. Визначити валентні електрони елементів.

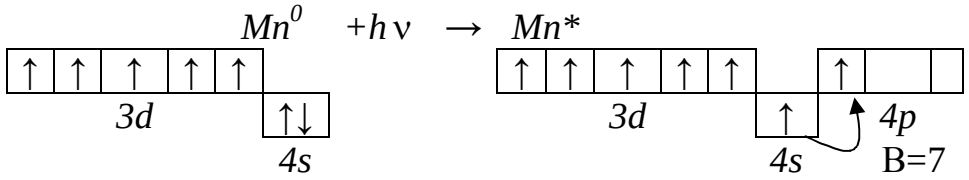
Розв'язок 3. Електрони на останньому рівні та попередньому підрівні, якщо він незаповнений, - валентні.

У *Mn* … $\underline{4s^2 3d^5}$ – валентні електрони

останній рівень попередній незаповнений підрівень

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

Розв'язок 4. Валентні електрони *Mn* …$3d^5 4s^2$ можна графічно відобразити



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

$$Mn^0 \quad \ldots 3d^5 4s^2 \quad + \quad h\nu \quad \rightarrow \quad Mn^* \quad \ldots 3d^5 4s^1 4p^1.$$

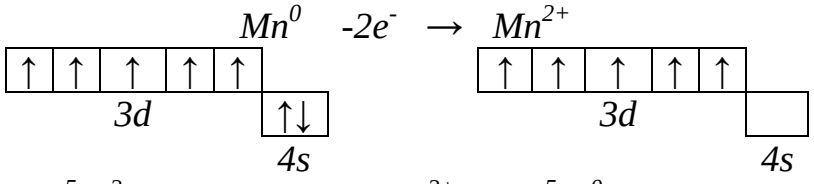
У збудженому стані атома зростає валентність. Вона визначається по кількості неспарених електронів. Для *Mn** валентність дорівнює 7.

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

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

Розв'язок 5. Йони утворюються коли атом приймає чи віддає електрони. Атом *Mn* не може прийняти електрони, бо зовнішній підрівень 4*s* у нього заповнений – на ньому 2 електрони. А попередній 3*d* підрівень, на якому 5 електронів не може приймати електрони, бо він закритий –

«екранований» зовнішніми 4*s* - електронами. Тому атом *Mn* може тільки віддавати електрони. Електрони покидають зовнішні орбіталі, завжди їх повністю звільнюють



Mn^0 $\ldots 3d^5 4s^2$

$-2e^- \rightarrow Mn^{2+}$ $\ldots 3d^5 4s^0$

$-3e^- \rightarrow Mn^{3+}$ $\ldots 3d^4 4s^0$

$-4e^- \rightarrow Mn^{4+}$ $\ldots 3d^3 4s^0$

$-5e^- \rightarrow Mn^{5+}$ $\ldots 3d^2 4s^0$

$-6e^- \rightarrow Mn^{6+}$ $\ldots 3d^1 4s^0$

$-7e^- \rightarrow Mn^{7+}$ $\ldots 3d^0 4s^0$

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

2.2.7 Індивідуальні завдання

1. Записати електронні формули атомів.
2. Згідно правилам Клечковського підтвердити порядок заповнення енергетичних рівнів та підрівнів.
3. Визначити валентні електрони елементів.
4. Записати електронні формули атомів у збудженому стані та визначити їх валентність.
5. Записати електронні формули йонів з характерним ступенем окиснення для їх атомів.

Варіант:

1. *Si* та *Y*	**11**. *Pb* та *F*	**21**. *Ag* та *B*
2. *Sc* та *Cl*	**12**. *In* та *Se*	**22**. *Sr* та *As*
3. *Zn* та *S*	**13.** *Ge* та *O*	**23**. *Cr* та *In*
4. *Al* та *I*	**14**. *As* та *Cd*	**24**. *Nb* та *S*
5. *Cu* та *C*	**15**. *Co* та *B*	**25**. *K* та *Zr*
6. *Ca* та *Re*	**16**. *Ti* та *Br*	**26**. *Mo* та *Li*
7. *Sn* та *P*	**17**. *Ga* та *Kr*	**27**. *Hg* та *Rb*
8. *Sb* та *N*	**18**. *V* та *Xe*	**28**. *Ag* та *Ti*
9. *Tl* та *Ar*	**19**. *Ag* та *Mg*	**29**. *Te* та *Ba*
10. *Te* та *Fe*	**20**. *Au* та *Ne*	**30**. *Cs* та *As*

3 ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН Д.І. МЕНДЕЛЄЄВА

3.1 Формулювання періодичного закону Д.І. Менделєєва

Найважливішим законом природи є періодичний закон, відкритий Д.І. Менделєєвим у 1869 р. Періодичний закон Менделєєв сформулював так:

> ***Властивості простих тіл, а також форми і властивості сполук елементів перебувають у періодичній залежності від величини атомних мас елементів.***

Менделєєв показав, що зміна властивостей хімічних елементів по мірі зростання їхньої атомної маси не відбувається безперервно в одному і тому самому напрямі, а має періодичний характер. Через певне число елементів відбувається ніби повернення назад, до вихідних властивостей, після чого певною мірою знову повторюються властивості попередніх елементів у такій самій послідовності, але з деякими якісними і кількісними відмінами.

3.2 Закон Мозлі, порядковий номер елемента

Англійський вчений Г. Мозлі в 1914 р. встановив простий зв'язок між довжинами хвиль певних ліній рентгенівського спектра елемента і його порядковим номером

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

де λ – довжина хвилі певної лінії рентгенівського спектра будь-якого елемента, м$^{-1}$; a, b – коефіцієнти; z – порядковий номер заряду ядра атома елемента у періодичній системі.

Закон Мозлі обґрунтував фізичне значення порядкового номера елемента у періодичній системі. Порядковий номер виявився дуже важливою константою елемента, що виражає позитивний заряд ядра його атома. Це відкриття дало обґрунтування розміщенню елементів у періодичній системі. Виявилося, що немає суперечності у розміщенні деяких елементів з більшою атомною масою та з меншою (*Ar* і *K*; *Co* і *Ni*; *Te* і *I*; *Th* і *Pa*; *U* і *Np*) тому, що заряди ядер цих елементів цілком відповідають послідовності розміщення їх у системі.

Отже, заряд атомного ядра є тою основною величиною, від якої залежать властивості елемента і його розміщення в періодичній системі. Тому періодичний закон Менделєєва тепер формулюють так:

Властивості елементів і утворюваних ними простих і складних речовин перебувають у періодичній залежності від зарядів ядер атомів елементів.

3.3 Періодична система елементів Д.І. Менделєєва. Періоди, групи, підгрупи

Ряди елементів, у межах яких властивості змінюються послідовно, Менделєєв назвав періодами. Наприклад, ряди із елементів від лужних металів *Li, Na, K* і т.д. до інертних газів *Ne, Ar, Kr* і т.д.

Менделєєв склав таблицю, яку він назвав періодичною системою елементів, за групами і рядами. Вона складається з сьомох періодів і восьми вертикальних стовпчиків або груп, у яких один під одним розташовані схожі між собою елементи.

Усі елементи одного періоду мають одне й те ж значення головного квантового числа ***n*** для зовнішніх ***s***- і ***p***-електронів, яке відповідає номеру періоду. Перший період містить тільки 2 елементи (*H, He*), другий та третій періоди – по 8 елементів, четвертий та п'ятий – по 18, шостий – 32 і сьомий, поки що незакінчений період, містить 20 елементів, з яких останні 14 отримали штучно лише порівняно недавно.

У вертикальних стовпчиках таблиці або в групах, розміщено елементи, що мають схожі властивості. Тому кожна вертикальна група являє собою ніби природну родину елементів. Усього в таблиці таких груп вісім. Кожна група розподілена на дві підгрупи – головну та побічну. Головні підгрупи починаються з другого періоду і містять ***s***- і ***p***-елементи, побічні підгрупи починаються з четвертого періоду і складаються з ***d***- та ***f***-елементів. Таким чином, наприклад, у третій групі в головній підгрупі розміщуються *B, Al, Ga, In, Tl,* у побічній – *Sc, Y, La, Ac*.

Звернемо увагу на розміщення елементів шостого періоду після лантану, що називаються лантаноїдами (*Ce - Lu*), які дуже схожі на лантан і між собою. Зважаючи на цю схожість, зумовлену особливістю будови їхніх атомів, лантаноїди звичайно розміщують поза таблицею, відзначаючи лише в клітинці для лантану їхнє положення в системі. 14 лантаноїдів належать до ***f***-елементів, тому що в них відбувається послідовне заповнення електронами всіх орбіталей **4*f***-підрівня.

Сьомий, поки що незавершений період системи елементів, побудований аналогічно до шостого. В VII періоді заповнення електронами електронних рівнів аналогічне VI періоду.

Таким чином, збільшення позитивних зарядів атомних ядер від 1 до 108 спричинює періодичне повторення будови зовнішнього енергетичного рівня. А оскільки властивості елементів залежать в основному від числа

електронів на зовнішньому рівні їхніх атомів, то вони також періодично повторюються. У цьому фізичний зміст періодичного закону.

3.4 Періодична зміна властивостей хімічних елементів відповідно до електронної будови атома

У періодичній системі властивості елементів, їхні валентність, атомні об'єми, енергія йонізації (потенціал йонізації), радіуси атомів, температура плавлення речовин та багато інших хімічних та фізичних властивостей змінюються періодично, коли розглядати їх як функції атомної маси або заряду ядра атомів. Місце елемента в таблиці визначається його властивостями і, навпаки, кожному місцю відповідає елемент, що має певну сукупність властивостей. Тому, знаючи положення елемента в таблиці, можна досить точно вказати на його властивості.

У малих періодах із збільшенням позитивного заряду ядер атомів збільшується число електронів на зовнішньому рівні (від 1 до 2 – у I періоді і від 1 до 8 у II і III періодах), чим пояснюється зміна властивостей елементів: на початку періоду (крім I періоду) знаходиться лужний метал, далі металеві властивості поступово слабшають і підсилюються властивості неметалів. Тобто зовнішній шар має електронну конфігурацію $\boldsymbol{ns^2np^6}$.

У великих періодах заповнення електронами підрівнів відбувається по іншому.

У парних рядах великих періодів на зовнішньому рівні залишається 2 або 1 електрони (***s***-підрівень) і відбувається заповнення електронами ***d***-підрівня другого ззовні рівня. Властивості елементів в цих рядах змінюються надзвичайно повільно, бо ***d***-елементи завжди метали. Після заповнення ***d***-підрівня з ростом заряду ядра починає заповнюватися ***p***-підрівень даного електронного шару до $\boldsymbol{np^6}$. Тому властивості елементів починають змінюватися так само, як у типових.

У VI та VII періодах з ростом заряду ядра атомів зміни властивостей елементів відбуваються повільніше, бо там крім елементів ***d***-родин з'являються елементи ***f***-родин (третій ззовні шар), які теж належать до металів. Лише в непарних рядах після заповнення ***f*** та ***d***-підрівнів йде заповнення ***p***-підрівня.

У світлі вчення про будову атомів набуває обґрунтованості поділ всіх елементів на сім періодів. Номер періоду відповідає числу енергетичних рівнів атомів, що заповнюються електронами (у першому періоді один рівень, у VII періоді – сім енергетичних рівнів).

Легко пояснюється і поділ груп на підгрупи, який ґрунтується на різному заповненні електронами енергетичних підрівнів.

У елементів головних підгруп заповнюються або ***s***-підрівні (це ***s***-елементи), або ***p***-підрівні (це ***p***-елементи). У елементів побічних підгруп заповнюються ***d***- та ***f***-підрівні (***d***-, ***f***- елементи). У лантанідів та актинідів заповнюються відповідно **4*f***- та **5*f***- підрівні.

В кожній підгрупі об'єднані елементи, атоми яких мають подібну будову. Атоми елементів головних підгруп містять на зовнішніх рівнях число електронів, що дорівнює номеру групи. У побічні підгрупи входять елементи, атоми яких містять на зовнішньому рівні по два або одному електрону. Відмінність у будові зумовлює й відмінність властивостей елементів підгруп однієї групи. Так у 7-ій групі відрізняємо підгрупу галогенів – типові неметали, які містять по сім електронів на зовнішньому рівні (головна підгрупа) та підгрупу марганцю (побічна підгрупа) – метали, у яких на зовнішньому рівні по два електрони і 5 електронів на передостанньому підрівні.

Елементи цих підгруп мають і загальні властивості. В хімічних реакціях всі вони (за винятком фтору) здатні віддавати по 7 електронів на утворення хімічних зв'язків. Тобто, валентні електрони елементів побічних підгруп – це електрони зовнішніх та передостанніх підрівнів.

Звідси випливає фізичний зміст номеру групи. Номер групи, як правило, вказує на число електронів, які можуть брати участь в утворенні хімічних зв'язків.

Будова атомів зумовлює дві закономірності:

– зміна властивостей елементів по горизонталі в періоді – зліва направо послаблюються металеві і посилюються неметалеві властивості; – послаблюються відновні та посилюються окисні властивості;

– зміна властивостей елементів по вертикалі - у підгрупі з ростом порядкового номера елемента посилюються металеві властивості і послаблюються неметалеві; – посилюються відновні та зменшуються окисні властивості.

Визначивши період, в якому знаходиться елемент, групу, підгрупу можна описати властивості цього елемента та його сполук. Уявлення про місце елемента в системі, яке визначається за номерами періоду і групи, вперше введено Д.І. Менделєєвим.

За електронною формулою елемента визначаємо валентні електрони та ступені окиснення цього елемента.

Наприклад: $^{12}_{6}C - 1s^2\underline{2s^2 2p^2}$

$\ldots 2s^2 2p^2$ - валентні електрони знаходяться на зовнішньому рівні

$$C^0 \ldots 2s^2 2p^2 - 2e^- \rightarrow C^{+2} \ldots 2s^2 2p^0$$

Крім 2-ох електронів, атом вуглецю може віддати 4 електрони або прийняти чотири, щоб завершити ***p***-підрівень.

$$C^0 \ldots 2s^2 2p^2 - 4e^- \rightarrow C^{+4} \ldots 2s^0 2p^0$$
$$C^0 \ldots 2s^2 2p^2 + 4e^- \rightarrow C^{-4} \ldots 2s^2 2p^6$$

Ступеням окиснення відповідають кисневі та водневі (для неметалів) сполуки:

C^{+2},	C^{+4},	C^{-4};
CO,	CO_2,	CH_4.

Оксиди неметалів – кислотні оксиди: CO_2 - кислотний оксид.

Оксиди металів – основні оксиди, за винятком сполук *Be, Zn, Al, Cr,* які мають амфотерний характер.

Основні, кислотні та амфотерні оксиди є солетворними, тобто здатні утворювати солі. Є невелика група оксидів, які не виявляють ні кислотних, ні основних властивостей і не утворюють солей. Такі оксиди називаються байдужими або індиферентними. До них належать *CO, SO, NO.*

Властивості сполук *d*-елементів залежать від ступеня окиснення:

Ступень окиснення:	+1, +2, +3	+4	+5, +6, +7
Властивості:	основні, крім сполук *Be, Zn, Al, Cr*	амфотерні, та сполуки *Be, Zn, Al, Cr*	кислотні

Гідроксиди неметалів та металів зі ступеню окиснення +5, +6, +7 мають кислотні властивості – кислоти, а гідроксиди металів – основні властивості – основи.

Наприклад: Які властивості оксидів та гідроксидів сірки та марганцю?

$S^0 \ldots 3s^2 3p^4$	$S^{+4} \ldots 3s^2 3p^0$	$S^{+6} \ldots 3s^0 3p^0$
Оксиди,	SO_2	SO_3
характер	кислотний	кислотний
Гідроксиди,	H_2SO_3	H_2SO_4
характер	кислота	кислота

$Mn^0 \ldots 4s^2 3d^5$	$Mn^{+2} \ldots 4s^0 3d^5$	$Mn^{+4} \ldots 4s^0 3d^3$	$Mn^{+7} \ldots 4s^0 3d^0$
Оксиди,	MnO	MnO_2	Mn_2O_7
характер	основний	амфотерний	кислотний
Гідроксиди,	$Mn(OH)_2$	$Mn(OH)_4 = H_2MnO_3$	$HMnO_4$
характер	основа	основа - кислота	кислота

3.5 Енергія йонізації. Енергія спорідненості з електроном. Електронегативність

Найхарактернішою хімічною властивістю металів є здатність їхніх атомів легко віддавати зовнішні електрони і перетворюватися в позитивно заряджені йони; а неметали, навпаки, характеризуються здатністю приєднувати електрони з утворенням негативних йонів. Робота, яка необхідна для того, щоб від нейтрального в газоподібному стані атома елемента в його основному стані повністю відірвати електрон і перетворити його в позитивний йон, називається ***енергією йонізації J або потенціалом йонізації (йонізаційним потенціалом)***, який виражають в електрон-вольтах (еВ) або у вольтах (В).

У кожному з періодів потенціал йонізації зростає зі збільшенням порядкового номера від лужного металу до інертного газу. Найвищі йонізаційні потенціали мають благородні гази, що, природно, характеризує їх інертність. Чим менший потенціал йонізації, чим легше відірвати електрон від атома, тим більше мають бути металічні (відновні) властивості елемента. При розгляді величин потенціалів йонізації із збільшенням заряду ядра в атомах однієї й тієї ж самої підгрупи періодичної системи (наприклад, другої групи головної підгрупи) бачимо, що йонізаційні потенціали зменшуються. Це свідчить про посилення металічних (відновних) і, відповідно, послаблення неметалічних (окисних) властивостей у ряді

$$Be - Mg - Ca - Sr - Ba - Ra \longrightarrow$$

Атоми можуть не тільки віддавати, а й приєднувати електрони. Енергія, що виділяється у разі приєднання електрона до вільного атома, називається ***спорідненістю атома з електроном (E)*** і звичайно виражається в електрон-вольтах (еВ).

Так, наприклад, E_H = 0,75 еВ, E_O = 1,47 еВ, E_F = 3,52 еВ.

Спорідненість з електроном атомів металів, як правило, близька до нуля або негативна. З цього виходить, що для атомів більшості металів приєднання електронів є енергетично невигідним. Спорідненість же з електроном атомів неметалів завжди позитивна і тим більша, чим ближче до інертного газу розміщено неметал у періодичній системі. Це свідчить про посилення неметалічних (окисних) властивостей по мірі наближення до кінця періоду.

Для оцінки здатності атома даного елемента відтягувати до себе спільну електронну пару, тобто виявляти окисні властивості, користуються величиною ***електронегативності*** (E_H), яка дорівнює напівсумі енергії йонізації та спорідненості з електроном:

$$E_H = \frac{1}{2}(J+E).$$

На практиці зручно користуватись відносним значенням електронегативності, а саме по відношенню до літію. Шкала відносної електронегативності елементів (*E*) має діапазон від 0,8 у *Cs* до 4 у *F*. Електронегативність закономірно змінюється залежно від положення елемента в періодичній системі. На початку кожного періоду розміщені елементи з найнижчою електронегативністю – типові метали; наприкінці періоду – елементи з найвищою електронегативністю, тобто типові неметали. У елементів однієї й тієї ж самої підгрупи електронегативність із зростанням заряду ядра виявляє тенденцію до зменшення. Отже, чим типовішим металом є елемент, тим нижча його електронегативність; чим типовішим неметалом є елемент, тим вища його електронегативність.

3.6 Контрольні питання

1. Занотуйте формулювання періодичного закону Д.І. Менделєєва в сучасній редакції та редакції Д.І. Менделєєва.
2. Вкажіть фізичний зміст номера періоду.
3. Що таке група, чому вона поділяється на підгрупи?
4. Вкажіть фізичний зміст номера групи.
5. Який фізичний зміст порядкового номера елемента?
6. Як змінюються металеві та неметалеві властивості елементів у групах?
7. Чим відрізняються елементи головних та побічних підгруп?
8. Де розміщуються валентні електрони у елементів головних підгруп та елементів побічних підгруп? Що об’єднує елементи головних та побічних підгруп?

3.7 Приклади розв’язання завдань

Приклад 1. Визначити до якої родини належить елемент, якщо його електронна формула закінчується так …$3p^6 3d^5 4s^2$. Пояснити які властивості він має: металеві чи неметалеві.

Розв’язок 1. Порядок заповнення електронами рівнів та підрівнів за правилами Клечковського становить: …$3p^6 4s^2 3d^5$. Тобто останній електрон заповнює *d*–підрівень. Тому цей елемент відноситься до *d*–родини. Якщо елемент належить до *s-,d, f*–родин, то цей елемент завжди метал. Тобто для цього елементу характерні металеві властивості.

Приклад 2. Визначити родину, до якої належить елемент, якщо його електронна формула – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. Вказати які властивості для нього характерні: металеві чи неметалеві.

Розв'язок 2. Валентні електрони атома – це електрони, які знаходяться на останньому рівні та попередньому підрівні, якщо він не заповнений.

Останній електронний рівень у цього атома – $3s^2 3p^3$; попередній підрівень – $2p^6$ – заповнений. Тому валентні електрони: …$3s^2 3p^3$. Останній електрон заповнює третій *p*-підрівень. Елемент належить до *p*-сімейства. Що до його властивостей, то насамперед треба визначити де знаходиться цей елемент у *p*-сімействі: вище діагоналі для *p*-елементів *B-At*, чи нижче. Якщо *p*-елемент знаходиться на діагоналі *B-At* або лежить вище її, то йому притаманні неметалеві властивості. Якщо нижче – металеві. Цей елемент лежить вище діагоналі *B-At*, тому він неметал.

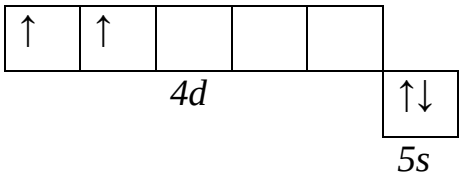
Приклад 3. Визначити положення елементу в періодичній системі Д.І. Менделєєва по його електронній формулі $...4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^6$.

Розв'язок 3. Валентні електрони елементу: …$5s^2 4d^6$. Цифра 5 вказує на зовнішній енергетичний рівень, тобто на номер періоду – 5. Кількість валентних електронів: 2 + 6 = 8 позначає номер групи – 8. Елемент належить до *d*-родини. Елементи *s*- і *p*-родин належать до головних підгруп, а елементи *d*- і *f*-родин – до побічних підгруп.

Відповідь: елемент, який має …$5s^2 4d^6$ валентні електрони знаходиться у 5 періоді, 8 групі, побічній підгрупі періодичної системи Д.І. Менделєєва. Цей елемент - *Ru* - рутеній.

Приклад 4. Визначити, які ступені окиснення характерні для елемента цирконію, та ***характер його сполук***, які відповідають ступеням окиснення.

Розв'язок 4. Валентні електрони цирконію – …$5s^2 4d^2$. Графічне розташування електронів по енергетичним коміркам відповідає:



Електрони приймати не може, бо це *d*-метал. Він їх тільки віддає, звільняючи повністю комірки.

$$Zr^0 \ldots 4d^2 5s^2 - 2e^- \rightarrow Zr^{+2} \ldots 4d^2 5s^0$$
$$\ldots 4d^2 5s^2 - 3e^- \rightarrow Zr^{+3} \ldots 4d^1 5s^0$$
$$\ldots 4d^2 5s^2 - 4e^- \rightarrow Zr^{+4} \ldots 4d^0 5s^0$$

Характер сполук *d*-елементів за ступенем окиснення:

+1, +2, +3	+4	+5, +6, +7
основний	амфотерний	кислотний

Тому сполуки:

ZrO, $Zr(OH)_2$
Zr_2O_3, $Zr(OH)_3$ } мають основний характер

ZrO_2, $Zr(OH)_4=H_2ZrO_3$ - мають амфотерний характер

Таблиця 3.1 – Електронегативність елементів (за Полінгом) .

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
1	***H*** 2.1										***He*** -
2	***Li*** 1.0	***Be*** 1.5	***B*** 2.0	***C*** 2.5	***N*** 3.0	***O*** 3.5	***F*** 4.0				***Ne*** -
3	***Na*** 0.9	***Mg*** 1.2	***Al*** 1.5	***Si*** 1.8	***P*** 2.1	***S*** 2.6	***Cl*** 3.0				***Ar*** -
4	***K*** 0.8	***Ca*** 1.0	***Sc*** 1.3	***Ti*** 1.5	***V*** 1.6	***Cr*** 1.6	***Mn*** 1.5	***Fe*** 1.8	***Co*** 1.9	***Ni*** 1.9	
	Cu 1.9	***Zn*** 1.6	***Ga*** 1.6	***Ge*** 1.8	***As*** 2.0	***Se*** 2.4	***Br*** 2.8				***Kr*** -
5	***Rb*** 0.8	***Sr*** 1.0	***Y*** 1.2	***Zr*** 1.4	***Nb*** 1.6	***Mo*** 1.8	***Tc*** 1.9	***Ru*** 2.2	***Rh*** 2.2	***Pd*** 2.2	
	Ag 1.9	***Cd*** 1.7	***In*** 1.7	***Sn*** 1.8	***Sb*** 1.9	***Te*** 2.1	***I*** 2.5				***Xe*** -
6	***Cs*** 0.7	***Ba*** 0.9	***La**** 1.08	***Hf*** 1.3	***Ta*** 1.5	***W*** 1.7	***Re*** 1.9	***Os*** 2.2	***Ir*** 2.2	***Pt*** 2.2	
	Au 2.4	***Hg*** 1.9	***Tl*** 1.8	***Pb*** 1.9	***Bi*** 2.0	***Po*** 2.0	***At*** 2.2				***Rn*** -
7	***Fr*** 0.7	***Ra*** 0.9	***Ac**** 1.1								

*Лантаноїди 1.08-1.14
**Актиноїди 1.11-1.2

3.8 Індивідуальні завдання

Варіант	**Завдання 1.** Визначити валентні електрони атомів, вказати до якої родини належить елемент, його властивості (*Ме* чи *неМе*)	**Завдання 2.** За електронною формулою визначити місце елемента в періодичній системі (період, група, підгрупа, порядковий номер)	**Завдання 3.** Записати валентні електрони елементів, їх ступені окиснення, відповідні оксиди та гідроксиди, вказати характер сполук
1	2	3	4
1	$\ldots 1s^2 2s^2 2p^3$	$\ldots 5p^6 6s^2 5d^1$	*As*
2	$\ldots 2p^6 3s^2 3p^5$	$\ldots 4s^2 3d^{10} 4p^3$	*Zn*
3	$\ldots 4p^6 5s^2 4d^3$	$\ldots 6s^2 5d^{10} 6p^2$	*Ga*
4	$\ldots 4s^2 3d^{10} 4p^1$	$\ldots 4p^6 5s^2 4d^{10}$	*Ti*
5	$\ldots 2p^6 3s^2 3p^6$	$\ldots 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$	*Br*
6	$\ldots 4p^6 5s^2 4d^4$	$\ldots 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^3$	*Mn*
7	$\ldots 3p^6 4s^2 3d^2$	$\ldots 4s^2 3d^3$	*Hg*
8	$\ldots 4s^2 4p^6 5s^2 4d^1$	$\ldots 3p^6 4s^2 3d^1$	*Ag*
9	$\ldots 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$	$\ldots 6s^2 5d^{10} 6p^1$	*Se*
10	$\ldots 2p^6 3s^2 3p^3$	$\ldots 2p^6 3s^2 3p^1$	*Bi*
11	$\ldots 4s^2 3d^{10} 4p^2$	$\ldots 3p^6 4s^2 3d^4$	*Mo*
12	$\ldots 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1$	$\ldots 6s^2 5d^{10}$	*Tc*
13	$\ldots 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$	$\ldots 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^1$	*Sn*
14	$\ldots 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^2$	$\ldots 2p^6 3s^2 3p^4$	*Cu*
15	$\ldots 3p^6 4s^2 3d^3$	$\ldots 5p^6 6s^2 5d^{10} 6p^3$	*Y*
16	$\ldots 1s^2 2s^2 2p^4$	$\ldots 3p^6 4s^2 3d^5$	*In*
17	$\ldots 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3$	$\ldots 4s^2 3d^{10} 4p^2$	*Sn*
18	$\ldots 5s^2 4d^{10} 5p^5$	$\ldots 2s^2 2p^3$	*V*
19	$\ldots 4d^{10} 5s^2$	$\ldots 6s^2 4f^{14} 5d^2$	*Ge*
20	$\ldots 3p^6 4s^2 3d^4$	$\ldots 5s^2 4d^{10} 5p^2$	*S*
21	$\ldots 4s^2 3d^{10} 4p^5$	$\ldots 4p^6 5s^2 4d^1$	*Br*
22	$\ldots 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^3$	$\ldots 4p^6 5s^2 4d^4$	*Fe*
23	$\ldots 4s^2 3d^{10} 4p^3$	$\ldots 2p^6 3s^2 3p^2$	*Al*
24	$\ldots 2p^6 3s^2 3p^1$	$\ldots 3p^6 4s^2 3d^6$	*Pb*
25	$\ldots 5s^2 4d^{10} 5p^1$	$\ldots 4s^2 3d^{10} 4p^1$	*In*
26	$\ldots 3p^6 4s^2 3d^5$	$\ldots 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$	*I*
27	$\ldots 3s^2 3p^6$	$\ldots 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^3$	*P*
28	$\ldots 5s^2 4d^5$	$\ldots 6s^2 4f^{14} 5d^4$	*Cd*
29	$\ldots 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$	$\ldots 4p^6 5s^2 4d^{10}$	*Sc*
30	$\ldots 4p^6 5s^2 4d^{10}$	$\ldots 4s^1 3d^5$	*Te*

4. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК ТА БУДОВА МОЛЕКУЛ

4.1 Умови виникнення хімічного зв'язку

Під *хімічним зв'язком* розуміють сили тяжіння між атомами, які виникають через різну структуру їх електронних рівнів.

Причиною утворення хімічного зв'язку є взаємодія електронів зовнішніх електронних орбіталей – валентних електронів. Внутрішні електрони впливають лише на міцність і характер хімічного зв'язку.

Зв'язок між атомами виникає тому, що енергія двох атомів, зв'язаних між собою хімічним зв'язком, менша ніж енергія кожного з цих атомів зокрема.

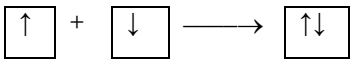
Природа хімічного зв'язку електрична.

Типи хімічних зв'язків можуть бути описані двома методами: методом валентних зв'язків (**ВЗ**); методом молекулярних орбіталей (**МО**).

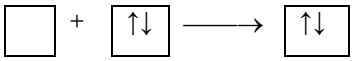
У методі **ВЗ** механізм виникнення зв'язку полягає у спарюванні електронів, що призводять до злиття електронних хмар під час зближення атомів.

Хімічний зв'язок виникає, коли атоми мають:

1. Неспарені електрони з різними спінами



2. Вакантну орбіталь у одного атома та спарені електрони у іншого атома



3. Позитивний заряд у однієї із взаємодіючих частинок та негативний у іншої «+» + «–» (йонний кристал або полярна молекула)

4. Несиметричні електронні хмари, у яких електрони одного атома притягуються до ядра іншого атома.

Механізм утворення хімічного зв'язку розглянемо на прикладі молекули водню:

$$H + H = H_2 \qquad \Delta H = -436 \text{ кДж/моль}$$

Ядро вільного атома водню оточено сферичною симетричною електронною хмарою, утвореною **1*s*** – електроном. Під час наближення атомів до певної віддалі між ними виникають як сили тяжіння, так і сили відштовхування. Сила відштовхування буде виникати лише за наявності електронів з паралельними спінами ↑↑, тобто в цьому випадку хімічний зв'язок не утворюється.

Під час утворення хімічного зв'язку електронами з антипаралельними спінами відбувається часткове перекриття їхніх електронних хмар. Внаслідок цього між центрами обох ядер виникає молекулярна двоелектронна хмара, що має максимальну електронну густину у просторі між ядрами; збільшення ж густини негативного заряду сприяє сильному зростанню сил тяжіння між ядрами і молекулярною хмарою.

Взаємодія двох ядер з двома електронами призводить до виділення енергії: система стає більш стійкою (ΔH = -436 кДж/моль) і має мінімальну енергію на деякій відстані між ядрами – ***d***.

Довжина хімічного зв'язку (відстань між ядрами атомів у молекулі) у молекулі водню дорівнює 74 пм (1пм = $1 \cdot 10^{-12}$ м). Довжина зв'язку залежить від розмірів атомів та ступеню перекриття їх хмар

$H - F$	H - Cl	$H - Br$	$H - I$
d = 92 пм	128 пм	142 пм	162 пм

Довжина зв'язку зростає із збільшенням атомного номера галогенів. Хімічний зв'язок тим міцніший, чим більше перекриття електронних орбіталей.

Кількість енергії, яка виділяється при утворенні 1 моль хімічного зв'язку, називається енергією зв'язку (***Е зв.***, кДж/моль).

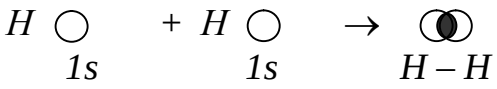
4.2 Типи та характеристики хімічного зв'язку

Природа хімічного зв'язку – єдина, електронна, але в різних випадках вона здійснюється по-різному. Тому говорять про різні типи хімічного зв'язку. Розрізняють основні типи хімічного зв'язку: ковалентний, йонний, металевий, водневий. Характер зв'язку можна визначити за різницею елетронегавностей атомів, так, якщо $\Delta EH = 0$, зв'язок між атомами ковалентний неполярний. Значення $0 < \Delta EH \leq 1{,}7$ вказує на ковалентний полярний зв'язок, та якщо $\Delta EH > 1{,}7$, то характер зв'язку між атомами йонний.

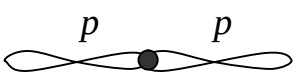
4.2.1 Ковалентний зв'язок та його властивості

К о в а л е н т н и й з в ' я з о к здійснюється за допомогою двох спільних електронів або електронної пари.

У молекулі водню хімічний зв'язок виникає за рахунок неспарених 1*s* – електронів в кожного атома

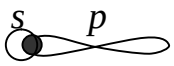


Ковалентний зв’язок у молекулі хлору здійснюється за рахунком неспарених *p – p* – електронів



Cl – Cl

у молекулі хлороводню *HCl* за допомогою *s*- і *p*-електронів



H – Cl

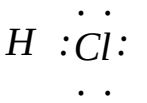
Якщо між атомами виникає один ковалентний зв’язок (одна спільна електронна пара), то він називається одинарним, якщо більше, то кратним: подвійним, потрійним.

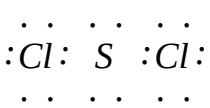
Розрізнюють два види ковалентного зв’язку: *неполярний* і *полярний*.

У разі ***неполярного ковалентного зв’язку*** електронна пара, утворена спільною парою електронів, розподіляється в просторі симетрично відносно ядер обох атомів, Прикладом є двоатомні молекули, які складаються з атомів одного елемента

H_2	Cl_2	O_2	N_2
$H:H$	$Cl:Cl$	$O::O$	$N\vdots\vdots N$

У разі полярного ковалентного зв’язку електронна хмара зсунута в бік атома з більшою відносною електронегативністю





Дипольний момент характеризує відтягування електронної хмари в бік одного з атомів, що беруть участь в утворенні хімічного зв’язку. Дипольний момент вимірюється в дебаях.

$$1\ \boldsymbol{D} = 3{,}33\cdot10^{-30}\ \text{Кл}\cdot\text{м}.$$

Крім полярності, довжини та енергії зв’язку ковалентний зв’язок характеризується насиченістю та напрямком.

Під насиченістю розуміють здатність атомів утворювати обмежену кількість ковалентних зв'язків.

Наприклад, один атом водню утворює один зв'язок, атом вуглецю – чотири зв'язки (чотири непарних електрони).

Напрям ковалентного зв'язку зумовлений розміщенням орбіталей у просторі. Це зумовлює просторову структуру молекул, тобто їхню геометричну форму. Найбільш міцні хімічні зв'язки виникають у напрямі максимального перекривання атомних орбіталей.

У залежності від напряму перекриття атомних орбіталей розрізняють **σ-, π** і **δ-зв'язки**.

σ-зв'язок виникає при перекриванні атомних орбіталей уздовж осі *X*. Це найбільш міцний зв'язок.

Перекриття атомних орбіталей по обидва боки від осі *X*, що з'єднує ядра, обумовлює появу **π-зв'язку**.

δ-зв'язок виникає при перекриванні двох *d-d-* орбіталей усіма чотирма пелюстками.

π- та **δ-зв'язки**, накладаючись на **σ-зв'язок**, дають подвійні та потрійні зв'язки.

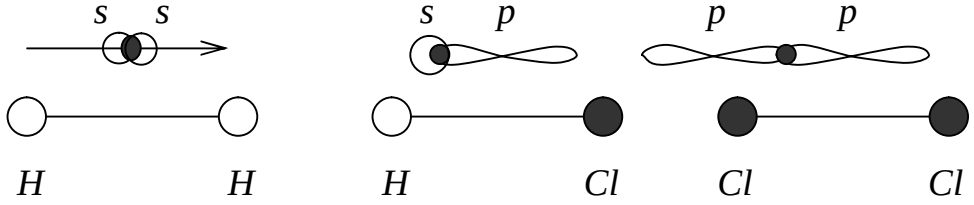
4.2.2 Гібридизація орбіталей та просторова конфігурація молекул

Електрони, що беруть участь в утворенні ковалентного зв'язку, перебувають у різних станах, тобто перебувають на різних атомних орбіталях. Здавалось б, що й зв'язки в молекулі за міцністю повинні бути нерівноцінними. Однак досвід показує, що вони рівноцінні.

Рівноцінність їх пояснює ***теорія гібридизації атомних орбіталей***, згідно якої при утворенні молекул відбуваються зміни форм і енергій електронних хмар і утворюються рівноцінні гібридні хмари однакової формі, які мають симетричне положення у просторі.

Напрямок ковалентного зв'язку обумовлює просторову конфігурацію молекул, тобто їх геометричну форму.

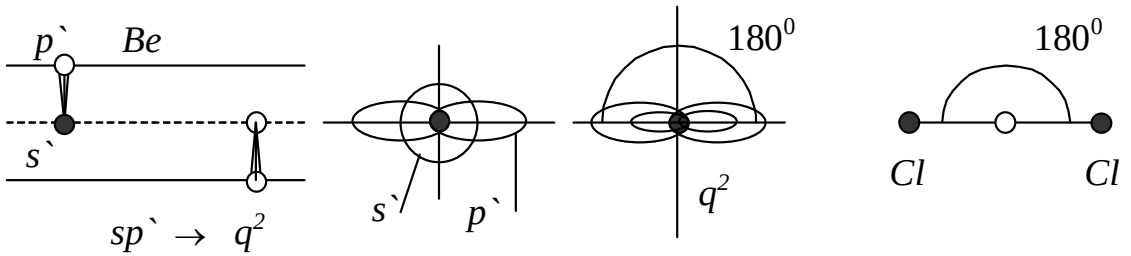
Якщо у перекритті електронних хмар приймає участь s^1 – s^1 – валентні електрони (наприклад, молекула H_2) або електрони s^1 – p^1 підрівней (наприклад, молекула *HCl*) чи електрони p^1– та p^1– підрівней (молекула Cl_2), то молекули мають лінійну форму.



Тип гібридизації обумовлено характером електронів, які беруть участь в гібридизації. Розглянемо утворення молекули $BeCl_2$. Ступень окиснення берилію в молекулі +2, хлору –1. У стаціонарному стані берилію (*Be* $1s^2 2s^2$) валентність атому дорівнює нулю, в молекулі берилій – двохвалентен. Тобто для утворення двох зв'язків атому берилію необхідно збудження.

$$Be + h\nu \rightarrow Be^*$$
$$1s^2 2s^2 \qquad 1s^2 2s^1 2p^1 \qquad \underline{\text{гібридні…}}\ 2q^2 \text{ орбіталі}$$

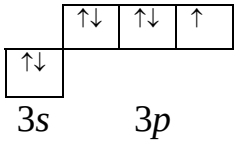
Внаслідок цього утворюються дві рівноцінні sp^1 – гібридні орбіталі, які знаходяться в просторі під кутом 180^0. ***sp – гібридизація*** характерна для елементів II групи, а їхні молекули мають лінійну форму.



Для елементів III групи характерна ***sp^2 – гібридизація***. Молекули – плоскої трикутної форми, кут між напрямком зв'язку – 120 °.

У молекулі хлориду алюмінію $AlCl_3$ у атома хлору один неспарений *p*- електрон

$$Cl \ldots 3s^2 3p^5$$

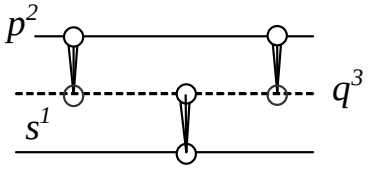


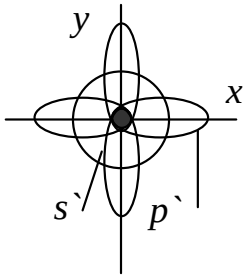
приймає участь в утворенні хімічного зв'язку. У атома алюмінію в утворенні зв'язку приймають участь три електрони. Таким чином, з атомом алюмінію взаємодіють три атоми хлору. Якщо об'єднати ядра атомів, які утворюють зв'язки, то одержимо плоский трикутник.

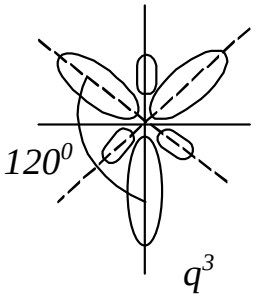
$Al + h\nu \longrightarrow Al^*$

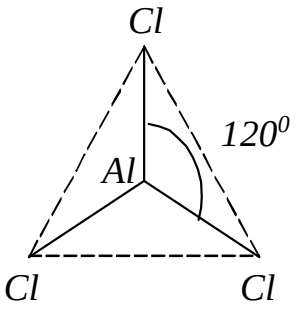
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ … $3s^1 3p^2$ *гібридні* …$3q^3$ *орбіталі.*

Три sp^2 – гібридні орбіталі розташовані під кутом 120°







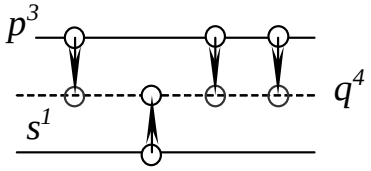


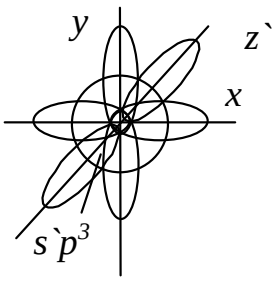
У молекулі метану CH_4 в утворенні зв'язку беруть участь чотири рівноцінних гібридних орбіталі – ***sp^3- гібридизація***.

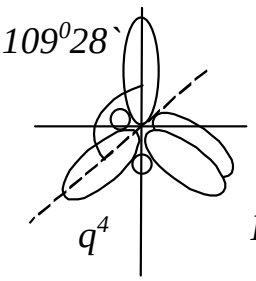
$C + h\nu \longrightarrow C^*$

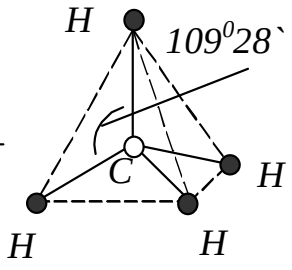
$1s^2 2s^2 2p^2$ $1s^2 2s^1 2p^3$ *гібридні* …$2q^4$ *орбіталі*

4 зв'язка sp^3- гібридних хмар утворюють неправильний тетраедр з кутом 109°28`,

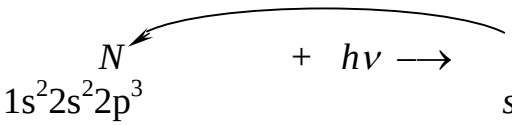






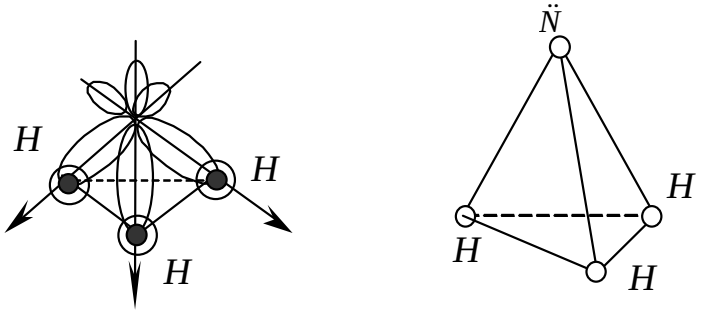


СПОЛУКИ АЗОТУ ТА КИСНЮ. У молекулі амоніаку NH_3 в утворенні зв'язку приймають участь 3 орбіталі із чотирьох. У атома азоту нема збудженого стану.



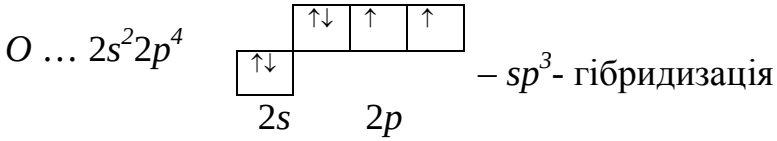
та 2*s*- орбіталь зайнята парою електронів.

Через слабке відштовхування, яке існує між орбіталями, які беруть участь в утворенні зв'язку, та зайнятою *2s*- орбіталлю, валентний кут змінюється до 107°18′. При взаємодії трьох атомів утворюється пірамідальна молекула. Такі молекули характерні для елементів VA групи. У молекулі амоніаку три *p*-електронні хмари розподіляються по координатним вісям і перекриваються з *s*- електронами атомів водню. У вершині піраміди знаходиться атом азоту, а в кутах її трикутної основи – атоми водню.

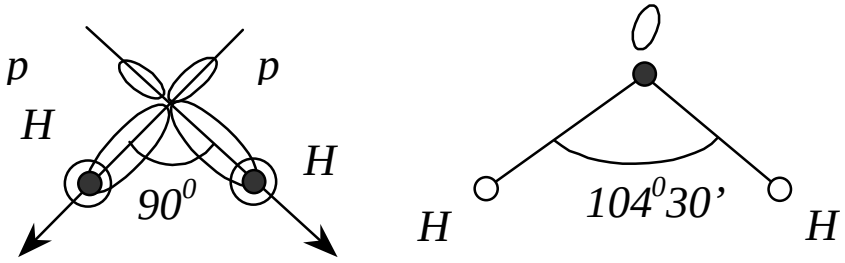


При утворенні молекули води H_2O у перекритті електронних хмар приймають участь 2 електрони *p*-підрівня атома кисню /$1s^2 2s^2 2p^4$/ та

s-електрони двох атомів водню



При перекритті *p*-електронів з *s*-електронами, завдяки взаємному відштовхуванню кут між напрямком зв'язку досягає 104°30′. Таку форму молекул утворюють атоми елементів VIA групи.



4.2.3 Донорно-акцепторний зв'язок

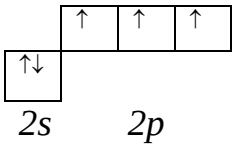
Механізм утворення ковалентного зв'язку за рахунок двоелектронної хмари одного атома і вільної орбіталі іншого атома називається донорно-акцепторним.

Атом, що надає неподілену електронну пару, називається донором, а атом, що приймає її, тобто надає вільну орбіталь – акцептором.

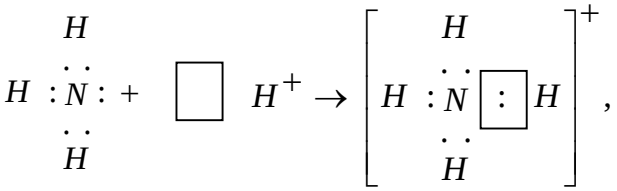
Утворений таким шляхом ковалентний зв'язок називається донорно-акцепторним або координаційним зв'язком.

Розглянемо як приклад механізм утворення йона амонію NH_4^+ :

$N - 1s^2 2s^2 2p^3$



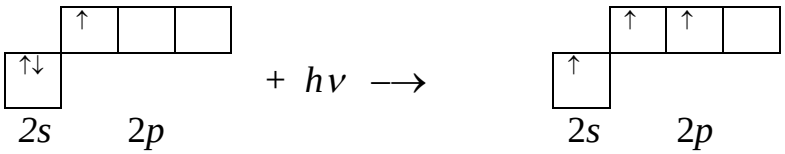
$NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$



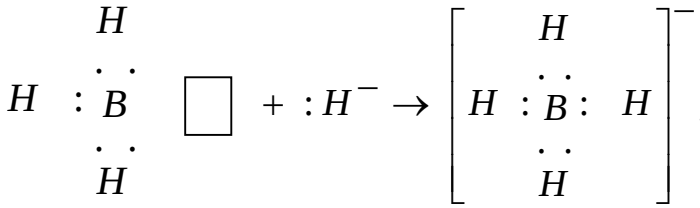
де N – донор; H^+ – акцептор.

Аналогічні властивості виявляє молекула BH_3:

$B - 1s^2 2s^2 2p^1 + h\nu \longrightarrow B^* - 1s^2 2s^1 2p^2$



У молекулі BH_3 (борана) є вільна орбіталь у бора. Бор є акцептором, а йон H^- донором.



$$BH_3 + H^- \longrightarrow BH_4^-$$

4.2.4 Йонний зв'язок

Якщо електронні хмари спарених електронів у молекулі майже повністю зсунуті в бік одного з атомів, то виникає хімічний йонний зв'язок. Такий зв'язок можна вважати чисто кулонівським, бо переважають сили електростатичного тяжіння протилежно заряджених йонів, перебіг електронів від одного атома до іншого і їх спарювання. Такі сполуки утворюють галогеніди лужних та лужноземельних металів, наприклад *NaCl, LiF*.

Йонний зв'язок можна розглядати як крайній випадок полярного ковалентного хімічного зв'язку з максимально можливою асиметрією зарядів у реальних хімічних сполуках.

На відміну від ковалентного зв'язку йонний зв'язок не має напряму, В йонному зв'язку завжди є ковалентна частина хімічного зв'язку, яка обумовлює кристалізацію сполук у певній послідовності.

4.2.5 Металевий зв'язок

Атоми більшості металів на зовнішньому енергетичному рівні мають невелику кількість електронів та надлишок валентних орбіталей.

При зближенні атомів унаслідок утворення кристалічної ґратки валентні орбіталі сусідніх атомів перекриваються, завдяки чому електрони вільно переміщуються з однієї орбіталі на іншу, здійснюючи зв'язок між усіма атомами кристала. Таким тип хімічного зв'язку називається ***металевим***.

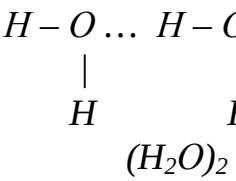
Металевий зв'язок характерний для металів у твердому та рідкому стані. У пароподібному стані атоми металів з'єднані між собою ковалентними зв'язками.

4.2.6 Водневий зв'язок

Водневий зв'язок виникає між молекулами, до складу яких входить водень і дуже електронегативний елемент – фтор, кисень, азот, рідше – хлор, сірка. У такій молекулі спільна електронна пара надто зміщена від атома водню до атома електронегативного елемента, а позитивний заряд водню сконцентрований у малому об'ємі. Протон однієї молекули взаємодіє з неподіленою електронною парою атома іншої молекули, усуспільнюючи її. У результаті утворюється інший, слабший зв'язок, що дістав назву водневого.

В утворення водневого зв'язку, крім електростатичного тяжіння між протоном та полярною групою, робить внесок і донорно-акцепторна взаємодія. Для цього зв'язку характерні напрям у просторі і насиченість.

Водневий зв’язок набагато слабший ніж ковалентний. Але він відповідає за асоціацію молекул



$F^- + HF \rightarrow F^- \ldots HF \rightarrow HF_2^-$

$H_2F_2 \rightarrow H_6F_6$

Наявністю водневих зв’язків пояснюються більш висока температура кипіння води 100 °С порівняно з водневими сполуками підгрупи кисню (H_2S, H_2Se, H_2Te). Потрібно витратити додаткову енергію для руйнування водневих зв’язків.

Завдяки водневому зв’язку фтороводень за звичайних умов існує в рідкому стані (нижче 19,5 °С) і містить молекули складу від H_2F_2 до H_6F_6. Цим же пояснюється утворення гідродифторидйона HF_2^-.

4.3 Типи взаємодії молекул

Взаємодія між молекулами може здійснюватися за донорно-акцепторним механізмом, за допомогою металевого або водневого зв’язків, а також Ван-дер-Ваальсовськими силами.

Металевий та водневий зв’язки ми розглянули раніше.

Донорно-акцепторна взаємодія може виникнути як між однаковими молекулами, так і між різними.

У першому випадку виникають полімерні молекули типу $(AlCl_3)_n$, $(BeF_2)_n$, $(BeCl_2)_n$ і т.ін. Донорно-акцепторна взаємодія між різними молекулами призводить до утворення комплексних сполук. Зв’язок у цих сполуках може коливатись в значному інтервалі значень: від Ван-дер-Ваальсових до міцного міжатомного ковалентного зв’язку.

На відстані одного або декількох нанометрів (10^{-9} м) між сусідніми молекулами виникають сили тяжіння (міжмолекулярна взаємодія). За цих обставин електронні хмари не перекриваються і хімічний зв’язок не виникає. Сили, що викликають таку взаємодію, називають Ван-дер-Ваальсовими.

Якщо взаємодіють полярні молекули між собою, то відбувається їх дипольна орієнтація. Такий тип взаємодії – орієнтаційна диполь-дипольна взаємодія – збільшується зі збільшенням дипольного моменту й різко падає зі збільшенням відстані між центрами диполів. Це чисто електростатичний характер міжмолекулярної взаємодії, який називають *орієнтаційно-міжмолекулярною взаємодією* (наприклад HF, HCl, H_2O).

Коли речовина складається з неполярних молекул, наприклад CO_2, виникають наведені диполі, взаємодія яких досить слабка. Безупинна зміна

коливання ядер та розміщення електронних хмар сприяє появі миттєвих диполів, що викликають *дисперсну взаємодію*. Енергія, зумовлена дисперсійними силами між молекулами, значно збільшується зі зменшенням відстані між центрами диполів.

Третій тип молекулярної взаємодії виникає між полярними й неполярними молекулами. Полярні молекули індикують виникнення диполів у неполярних молекулах, тобто виникає наведений дипольний момент за рахунок дії електричних полів диполів. Цей тип взаємодії є складовою частиною сил Ван-дер-Ваальса, які називають *індукційними*.

4.4 Будова речовини в конденсованому стані

Речовини, залежно від умов, можуть перебувати в одному з чотирьох агрегатних станів: газоподібному, рідкому, твердому чи стані плазми. Рідкий та твердий стани речовини називають конденсованими.

Для твердих тіл характерні два основних стани – аморфний і кристалічний. Аморфними називають тіла, в яких відсутнє чітке розміщення частинок. Аморфні тіла не мають постійної температури плавлення, при нагріванні вони розм'якшуються, поступово зменшуючи свою в'язкість, і переходять у рідкий стан. Аморфні тіла ізотропні, тобто їхні властивості (механічні, електричні, магнітні та інші) однакові в будь-якому напрямі.

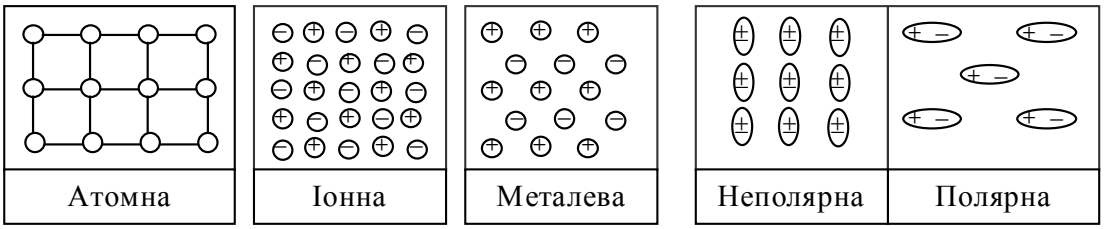
Для кристалічного стану характерне дуже чітке розміщення частинок (атомів, йонів, молекул) у всьому об'ємі твердого тіла. Це призводить до анізотропії кристалічних речовин, через те їх фізичні властивості виявляються неоднаковими у різних напрямках, що зумовлено внутрішньою будовою кристалів.

Інша особливість кристалів, що відрізняє їх від аморфних тіл, – це наявність певної температури плавлення, при якій в'язкість речовини зменшується стрибкоподібно.

Розміщуючись у кристалі строго впорядковано, частинки утворюють кристалічну ґратку, в вузлах якої вони й розміщуються. Кристалічна ґратка – це характерне для кристала розміщення атомів, йонів або молекул, яке регулярно повторюється у трьох вимірах. В точках перетину – вузлах ґратки – розміщуються центри частинок.

Залежно від природи частинок, що утворюють кристал, та характеру зв'язку між ними розрізняють чотири типи структур кристалічних граток: атомну, йонну, металеву та молекулярну. У вузлах атомної кристалічної ґратки розташовані атоми однакових (алмаз *C*) або різних елементів (карбід кремнію *SiC*), які сполучені між собою ковалентними зв'язками (рис. 4.1.а).

Йонні кристалічні гратки побудовані з позитивних та негативних йонів, між якими діють електростатичні кулонівські сили тяжіння. Йони можуть бути простими *NaCl* та складними NH_4Cl (рис. 4.1.б).



а б в г

Рис. 4.1. Типи кристалічних граток: а – атомна; б – йонна; в – металева; г – молекулярна.

Для атомних та йонних (меншою мірою) кристалів характерні високі температури плавлення, твердість, низькі електро- та теплопровідність. Такі властивості зумовлені особливо міцними зв'язками між атомами або йонами. Але речовини, які мають атомну або йонну структуру, відрізняються крихкістю.

Металева кристалічна ґратка складається з катіонів металу, між якими досить вільно переміщуються валентні електрони. Негативний заряд цих електронів (електронний газ) компенсує позитивні заряди катіонів металу і затримує їх у вузлах кристалічної ґратки. Будова кристалічних ґраток металів відповідає принципу щільного пакування куль, при якому кожний катіон оточений 12, а іноді 8 суміжними катіонами (див. рис. 4.1 в.).

У вузлах молекулярної кристалічної гратки розташовані молекули, між якими існують слабкі міжмолекулярні зв'язки, причому між неполярними молекулами діють дисперсійні сили, а енергія взаємодії між полярними молекулами складається з дисперсійних, орієнтаційних та індукційних сил (рис. 4.1.г).

Якщо молекули містять зв'язки *N – H, O – H, F – H,* (H_2O, NH_3, *HF*, CH_3OH, CH_3COH), то значний вклад в енергію взаємодії між такими молекулами вносить водневий зв'язок. Будова молекулярних кристалів залежить від природи молекул. Кристали, збудовані з неполярних молекул ($\boldsymbol{I_2}$), характеризуються високими координаційними числами (к.ч.) – 12. Якщо між молекулами діють водневі зв'язки (лід), к.ч. знижується до 4. Енергія взаємодії між молекулами в молекулярних кристалах невелика, тому для речовин з такою структурою характерні низькі температури плавлення, леткість та невелика твердість.

Найважливішою характеристикою будь-якої кристалічної гратки є її енергія. Енергія кристалічної гратки - це енергія, яку необхідно витратити для віддалення складових частинок кристалічної гратки на нескінченно

велику відстань, тобто на перехід речовини з кристалічного до газоподібного стану.

4.5 Контрольні питання

1. Що називається хімічним зв’язком?
2. Яка причина утворення хімічного зв’язку?
3. Який різновид хімічного зв’язку називають ковалентним?
4. Чим визначається тип хімічного зв’язку? Які його різновиди?
5. Які основні характеристики ковалентного хімічного зв’язку і в чому їх сутність?
6. Що таке полярний і неполярний ковалентний зв’язок?
7. Який механізм утворення ковалентного зв’язку називають обмінним, а який донорно-акцепторним?
8. Чим визначається валентність елементів?
9. Якими властивостями характеризують ковалентний зв’язок і в чому їхня сутність?
10. Який ковалентний зв’язок називають σ-, а який π-зв'язком?
11. Який хімічний зв’язок називають йонним і які його властивості?
12. Що таке металевий зв’язок і де він реалізується?
13. Що таке водневий зв’язок і які його різновиди? В чому схожість механізмів утворення водневого та ковалентного зв'язків?

4.6 Приклади розв’язання завдань

Завдання 1. Визначити міру полярності хімічного зв’язку в молекулах AlI_3, H_2S, PH_3, використовуючи таблицю відносних електронегативностей.

Розв’язання. Міру полярності хімічного зв’язку визначають за різницею значень відносних електронегативностей атомів, що утворюють зв’язок. Для цього необхідно скористатися даними таблиці електронегативності атомів елементів.

Йодид алюмінію AlI_3	$EH_{A1} = 1.6$	$EH_1 = 2.6$	$\Delta EH = 1.0$
Сірководень H_2S	$EH_H = 2.1$	$EH_S = 2.6$	$\Delta EH = 0.5$
Фосфін PH_3	$EH_H = 2.1$	$EH_P = 2.2$	$\Delta EH = 0.1$

Бачимо, що максимальне значення ΔEH у $AlI_3 = 1$, цей зв’язок є найполярнішим.

Завдання 2. Визначити геометричну форму молекул AlI_3, H_2S, PH_3.

Розв’язання. Для визначення геометричної форми молекули необхідно встановити, до якого типу молекул A_2, AB, B_2, A_2B, A_3B, AB_2, AB_3

чи AB_4 належать молекули заданих речовин (*A* - атом менш електронегативного елементу, *B* – атом більш електронегативного елементу). Якщо це молекули типу A_2, AB чи B_2, то вони двоатомні, а всі двоатомні молекули мають лінійну форму.

Якщо молекули складаються з більш ніж двох атомів, то для визначення їх геометричної форми необхідно:

1. Знайти центральний атом і його валентність:

AlI_3, центральний атом *Al*, валентність III;

H_2S, центральний атом *S*, валентність II;

PH_3, центральний атом *P*, валентність III.

2. Скласти електронну і електронно-графічну формули тих енергетичних рівнів, електрони яких беруть участь в утворенні хімічних зв'язків з центральним атомом.

Оскільки *Al, S, P* – елементи головних підгруп, то їх валентні електрони розміщені тільки на зовнішньому енергетичному рівні.

$$_{13}Al\ldots 3s^2 3p^1, \quad _{16}S\ldots 3s^2 3p^4, \quad _{15}P\ldots 3s^2 3p^3$$

3. Порівняти валентність центрального атома в молекулі з кількістю його неспарених електронів у нормальному стані. Якщо ж кількість неспарених електронів центрального атома в нормальному стані не збігається з його валентністю в молекулі, то спостерігається гібридизація його валентних орбіталей, якщо ж збігається, – то гібридизація відсутня.

AlI_3. Для атома *Al* кількість неспарених електронів у нормальному стані дорівнює одиниці, а валентність його – III. Атом *Al* повинен перейти у збуджений стан: $_{13}Al^*\ldots 3s^1 3p^2$

У такому випадку в утворенні зв'язку повинні брати участь один *s*- і два *p*-електрони, тобто орбіталей різної форми і різної енергії. Слід припустити гібридизацію одного *s*- і двох *p*-електронів, тобто sp^2-гібридизацію атомних орбіталей центрального атома *Al*. Остання призводить до утворення молекул плоскотрикутної форми з валентним кутом 120°.

H_2S. Для атома сірки кількість неспарених електронів у нормальному стані збігається з його валентними в H_2S. Оскільки обидва неспарених електрона орієнтовані по двох взаємно перпендикулярних осях *x* і *y*, молекули H_2S матимуть кутову форму з валентним кутом 90°.

Атом фосфору в молекулі PH_3, має три неспарених електрони та для нього не потрібно збудженого стану. Тому 3 ковалентні зв'язки розташуються під кутом до атома фосфору, який знаходиться у вершині тригональної піраміди.

4.7 Індивідуальні завдання

№ варіанту	Записати валентні електрони атомів, які входять до сполуки, по енергетичним коміркам у стаціонарному та збудженому стані, якщо потрібно, та визначити тип гібридизації	Визначити тип гібридизації атомних орбіталей у сполуці, її геометричну форму та кут зв'язку між атомами.	Визначити характер зв'язку в молекулі за допомогою електронегативностей атомів
1	PH_3	NH_3	GeH_4
2	BCl_3	H_2O	$BeCl_2$
3	SiH_4	$BeCl_2$	GeI_4
4	$BeBr_2$	$SiCl_4$	$AlCl_3$
5	H_2Te	PH_3	$CaCl_2$
6	MgF_2	CO_2	CH_4
7	H_2O	$A1F_3$	BI_3
8	Cl_2	NO	$CoCl_2$
9	SbH_3	$SiBr_4$	P_2O_5
10	HBr	Cl_2	H_2Se
11	SCl_4	SO_2	$MgCl_2$
12	CCl_4	Br_2	BF_3
13	BeI_2	AsH_3	SiO_2
14	CF_4	$CoBr_2$	H_2O
15	$GaCl_3$	N_2	CO_2
16	AlF_3	NO_2	PH_3
17	$SiBr_4$	H_2S	$SnCl_2$
18	$BaCl_2$	SiO_2	H_2S
19	FeO	$AlCl_3$	SCl_4
20	BeF_2	CuI_2	NO
21	Br_2	CCl_4	H_2Te
22	GeF_4	BCl_3	O_2
23	BI_3	$MgCl_2$	SO_2
24	CO_2	$CaBr_2$	FeO
25	$AlCl_3$	O_2	CuI_2
26	CuI_2	CaF_2	HBr
27	P_2O_5	F_2	MgF_2
28	H_2Se	Cl_2	AsH_3
29	N_2	P_2O_5	$AlCl_3$
30	AsH_3	CaI_2	HCl

5 ОСНОВНІ КЛАСИ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

5.1. Оксиди – бінарні сполуки кисню

З усього переліку бінарних сполук найбільшої уваги приділяють оксидам, тому розглянемо їх докладніше.

Назва оксиду складається зі слів «оксид» та назви елементу в родовому відмінку. Якщо елемент утворює декілька оксидів, то в їх назвах вказують ступені окиснення елементу римською цифрою у дужках після назви. Наприклад: FeO – оксид заліза (II), Fe_2O_3 – оксид заліза (III).

Одержання. Оксиди можна отримати:

1) під час взаємодії простих або складних речовин з киснем.

$$4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$$
$$S + O_2 = SO_2$$
$$2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3$$
$$2H_2S + 3O_2 = 2\,SO_2 + 2H_2O$$

2) під час термічного розкладу речовин, до складу яких входить кисень:

а) оксидів $2Mn_2O_7 \xrightarrow{t} 4MnO_2 + 3O_2$

б) основ $2Al(OH)_3 \xrightarrow{t} Al_2O_3 + 2H_2O$

в) кислот $H_2SiO_3 \xrightarrow{t} SiO_2 + H_2O$

г) солей $NH_4NO_3 \xrightarrow{t} N_2O + 2H_2O$

д) пероксидів $2BaO_2 \xrightarrow{t} 2BaO + O_2$

3) під час деяких інших реакцій

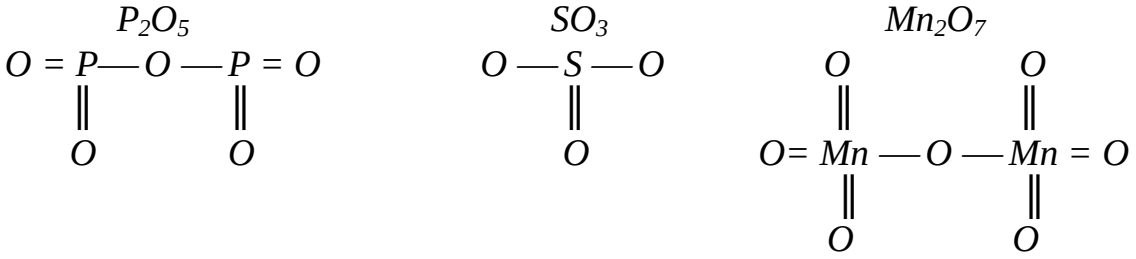
$$Cu + 4HNO_3 \xrightarrow{t} Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$
$$CO_2 + C \xrightarrow{t} 2CO$$

Графічні формули оксидів (хоча вони вказують лише порядок з'єднання атомів у молекулі) слід вміти записувати.

$$\overset{Na_2O}{Na — O — Na} \qquad \overset{Cr_2O_3}{O = Cr — O — Cr = O}$$

Одиниця валентності у графічної формулі позначається рискою. При складанні формул (можна писати в одну лінію) чергують елемент з киснем. Чергування елементів починають з того з них, кількість якого більша. Ще слід пам'ятати про валентність кисню (вона дорівнює двом). Якщо

кількість атомів кисню значно більша ніж елементу, то після чергування елементів, атоми кисню записують знизу і зверху над елементом.



За функціональними властивостями неорганічні сполуки поділяються на класи, залежно від тих функцій, які виконуються у хімічних реакціях. Так оксиди поділяються на солетворні та несолетворні (байдужі). Останніх дуже мало, вони не реагують з кислотами чи основами. Це такі, як: оксид азоту (I) N_2O, оксид азоту (II) NO, оксид вуглецю (II) CO.

Солетворних оксидів більшість, їх поділяють на основні, кислотні, амфотерні.

Основні оксиди.

Основні оксиди – це такі, гідрати яких є основами. До них належать оксиди лужних, лужноземельних (це елементи головної підгрупи I та II груп періодичної системи), та всіх інших металів у їх нижчих ступенях окиснення. Всі ці сполуки в звичайному стані – тверді. Тип хімічного зв'язку цих сполук переважно йонний.

Хімічні властивості основних оксидів.

1. ***Взаємодія з водою.***

молекулярні рівняння: $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$ $BaO + H_2O \rightarrow Ba(OH)_2$

йонні рівняння: $CaO + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$ $BaO + H_2O \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^-$

$Ca(OH)_2$ – малорозчинне при значній кількості. Основи, які розчиняються у воді мають назву – ***луги***. Однак оксиди більшості металів з водою не реагують. Для визначення можливості взаємодії з водою необхідно користуватись таблицею розчинності. Якщо гідроксид, який може бути отриманим за реакцією, розчинний у воді, то розчинний і цей оксид.

2. ***Взаємодія з кислотами.*** За реакцією утворюються солі та вода.

$$CaO + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O$$
$$CaO + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + H_2O$$

$$CuO + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O$$
$$CuO + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_2O$$

3. ***Взаємодія з кислотними оксидами.*** Утворюються солі.

$$CaO + CO_2 = CaCO_3$$

4. ***Взаємодія з амфотерними оксидами.*** Оксиди лужних та лужноземельних металів взаємодіють з амфотерними оксидами під час спікання. Також утворюються солі.

$$CaO + Al_2O_3 \xrightarrow{t} Ca(AlO_2)_2$$
$$CaO + ZnO \xrightarrow{t} CaZnO_2$$

Амфотерні оксиди.

Оксиди Al_2O_3 та ZnO виявляють кислотні і основні властивості. Для амфотерних оксидів та їх гідроксидів маємо записати перебіг:

$$Al(OH)_3 \leftarrow \mathbf{Al_2O_3} \rightarrow H_3AlO_3 \rightarrow HAlO_2 + H_2O$$
основа оксид кислота мета-кислота

$$Zn(OH)_2 \leftarrow \mathbf{ZnO} \rightarrow H_2ZnO_2$$
основа оксид кислота

Таким чином, при взаємодії Al_2O_3 з більш основними оксидами утворюватимуться солі метаалюмінієвої кислоти (метаалюмінат кальцію $Ca(AlO_2)_2$).

При взаємодії ZnO утворюватимуться солі цинкової кислоти (цинкат кальцію $CaZnO_2$).

Кислотні оксиди.

Кислотні оксиди – це такі, гідрати яких є кислотами, ще вони мають назву – ангідриди кислот. До них належать оксиди неметалів, а також деяких металів (тих, що мають змінні ступені окиснення) у їх можливих вищих та високих ступенях окиснення. Не утворюють кислотних оксидів благородні гази та галоген фтор.

Типом хімічного зв'язку є ковалентний полярний. Різні кислотні оксиди за звичайних умов мають неоднаковий агрегатний стан. Тверді: P_2O_5, CrO_3, Mn_2O_7; рідкі: N_2O_5; газоподібні: SO_2, CO_2.

Хімічні властивості кислотних оксидів

1. Взаємодія з водою.

$$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$$
$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

Більшість кислотних оксидів взаємодіють з водою з утворенням кислот. Але не всі кислотні оксиди розчинні у воді. Використовуючи таблицю розчинності, маємо визначити, якщо кислота, яка може бути отримана за реакцією, нерозчинна, то і кислотний оксид не реагує з водою.

Наприклад: SiO_2. За таблицею кремнієва кислота, яка має утворитися, нерозчинна, тому кислотний оксид кремнію SiO_2 з водою не реагує : $SiO_2 + H_2O \neq$.

Деякі утворюють дві кислоти:

$$NO_2 + H_2O \rightarrow \underset{\text{азотна}}{HNO_3} + \underset{\text{азотиста}}{HNO_2}$$

2. Взаємодія з основами (лугами). За реакціями утворюються солі та вода.

$$SO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$$
$$SO_3 + 2OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O$$

$$SO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$$
$$SO_2 + 2OH^- \rightarrow SO_3^{2-} + H_2O$$

$$P_2O_5 + 3Ca(OH)_2 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2O$$
$$P_2O_5 + 3Ca^{2+} + 6OH^- \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2O$$

3. ***Взаємодія з основними та амфотерними оксидами.***

$P_2O_5 + 3CaO \rightarrow Ca_3(PO_4)_2$ – фосфат кальцію
$P_2O_5 + Al_2O_3 \rightarrow 2AlPO_4$ – фосфат алюмінію (III)

4. Взаємодія з карбонатами (гідрокарбонатами) натрію під час спікання.

$$2NaHCO_3 + SiO_2 \xrightarrow{t} Na_2SiO_3 + 2CO_2 + H_2O$$
$$2NaHCO_3 + P_2O_5 \xrightarrow{t} 2NaPO_3 + 2CO_2 + H_2O$$

За реакцією більш леткий оксид CO_2 замінюється нелетким SiO_2 – утворюється сіль кремнієвої кислоти (силікат натрію); нелетким P_2O_5 – утворюється сіль метафосфат натрію.

5. Взаємодія з нормальними (середніми) солями.

Кислотні оксиди, які утворюють багатоосновні кислоти, реагують із нормальними (середніми) солями цих самих кислот у присутності води. За реакцією утворюються кислі солі.

$P_2O_5 + 4Na_3PO_4 + 3H_2O \rightarrow 6Na_2HPO_4$ – гідрофосфат натрію
$P_2O_5 + Na_3PO_4 + 3H_2O \rightarrow 3NaH_2PO_4$ – дигідрофосфат натрію

Амфотерні оксиди.

Амфотерні оксиди – це такі, які залежно від умов виявляють властивості основних чи кислотних оксидів. Це оксиди деяких металів головних підгруп (берилій, алюміній) та багатьох металів побічних підгруп періодичної системи елементів у проміжних ступенях окиснення. Тип зв'язку – йонно-ковалентний. Всі амфотерні оксиди є твердими речовинами.

Хімічні властивості амфотерних оксидів

1. ***Не реагують з водою***, їх гідроксиди нерозчинні у воді.

2. ***Здатність до взаємодії з кислотами*** (як основні оксиди). За реакціями утворюються солі та вода.

$$Al_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2AlCl_3 + 3H_2O$$
$$Al_2O_3 + 6H^+ \rightarrow 2Al^{3+} + 3H_2O$$

$$ZnO + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2O$$
$$ZnO + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2O$$

3. ***Здатність до взаємодії з основами*** (як кислотні оксиди). Під час спікання

$$ZnO + 2NaOH \xrightarrow{t} Na_2ZnO_2 + H_2O.$$

Замість лугів можна використовувати і солі летких кислот. За реакціями утворюються солі:

$$Al_2O_3 + Na_2CO_3 \xrightarrow{t} 2NaAlO_2 + CO_2$$
$$Cr_2O_3 + 2NaHCO_3 \xrightarrow{t} 2NaCrO_2 + H_2O + 2CO_2$$

5.1.1 Приклади розв'язання завдань

Задача 1. ***Скласти графічні формули***.

Приклад. Скласти графічні формули оксидів Na_2O, Al_2O_3, нітридів Li_3N, AlN.

Розв'язок. Записати елементи в одну лінію, чергуючи елемент з киснем, чергування починають з того елемента, кількість якого більша. Слід пам'ятати про двовалентність кисню (одиниця валентності умовно позначається рискою).

$$Na\ \ O\ \ Na \qquad\qquad O\ \ Al\ \ O\ \ Al\ \ O$$

Поєднують елементи рисками

$$Na–O–Na \qquad\qquad O=Al–O–Al=O$$

Також записуємо формули нітридів, пам'ятаючи що азот має валентність три.

$$\begin{array}{c} Li-N-Li \\ | \\ Li \end{array} \qquad Al \equiv N$$

Задача 2. ***Визначити міру полярності хімічного зв'язку в молекулах*** H_2S, PH_3, H_2O, використовуючи таблицю відносних величин електронегативності.

Розв'язання. Міру полярності хімічного зв'язку визначають за різницею значень відносних електронегативностей (ΔEH) атомів, що утворюють зв'язок. Електронегативність позначають EH, а різницю ΔEH.

Сірководень	H_2S	$EH(H) = 2{,}1$	$EH(S) = 2{,}6$	$\Delta EH = 2{,}6 - 2{,}1 = 0{,}5$
Фосфін	PH_3	$EH(H) = 2{,}1$	$EH(P) = 2{,}1$	$\Delta EH = 2{,}1 - 2{,}1 = 0$
Вода	H_2O	$EH(H) = 2{,}1$	$EH(O) = 3{,}5$	$\Delta EH = 3{,}5 - 2{,}1 = 1{,}4$

$\Delta EH(H_2S)=0{,}5$ – зв'язок малополярний ковалентний; $\Delta EH(PH_3) = 0$ – зв'язок неполярний ковалентний; $\Delta EH(H_2O) = 1{,}4$ – більше 0,7, але менш 1,7 – це полярний ковалентний зв'язок .

Задача 3. ***Визначити до якого типу (за зв'язками) відносяться сполуки*** LiH, CaH_2, NH_3, PH_3***, та вказати їхні хімічні властивості***.

Розв'язання. Виберемо значення відносних електронегативностей всіх необхідних елементів (EH)

$$EH(H) = 2{,}1 \qquad EH(Li) = 1 \qquad EH(Ca) = 1{,}04$$
$$EH(N) = 3{,}07 \qquad EH(P) = 2{,}2$$

Розрахуємо різницю ΔEH (від більшого значення відняти менше).

LiH	$\Delta EH(Li - H) = 2{,}1 - 1 = 1{,}1$
CaH_2	$\Delta EH(Ca - H) = 2{,}1 - 1{,}04 = 1{,}06$
NH_3	$\Delta EH(N - H) = 3{,}07 - 2{,}1 = 0{,}97$
PH_3	$\Delta EH(P - H) = 2{,}2 - 2{,}1 = 0{,}1$

Значення ΔEH для LiH, CaH_2, NH_3 перебувають у інтервалі між 0,7–1,4 – це ковалентний полярний зв'язок та ΔEH для PH_3 менш 0,7 – малополярний ковалентний зв'язок.

Гідриди металів – йонні кристалічні сполуки типу солей. Вони легко розкладаються під дією води або кислоти.

$2LiH + 2H_2O = 2LiOH + 2H_2\uparrow$ $\qquad$ $LiOH$, $Ca(OH)_2$*–луги.*

$CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2\uparrow$

$$LiH + HCl = LiCl + H_2\uparrow$$
$$CaH_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2H_2$$

Амоніак NH_3 легко розчинний у воді, встановлюється рівновага

$$NH_3 + H_2O = NH_3 \cdot HOH = NH_4^+ + OH^-.$$

Константа дисоціації $NH_3 \cdot HOH$ дорівнює $1{,}76 \cdot 10^5$, водний розчин амоніаку проводить електричний струм, має слабколужну реакцію, забарвлює фенолфталеїн у малиновий колір.

Водний розчин амоніаку виявляє властивості характерні для основ: Взаємодіє з кислотами, утворюючи солі амонію та воду:

$$NH_3 \cdot H_2O + HNO_3 = NH_4NO_3 + H_2O$$

Амоніак безпосередньо взаємодіє з кислотами.

$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$ – сульфат амонію.

Фосфін PH_3 дуже мало розчиняється у воді (зв'язок неполярний). Водний розчин фосфіну не виявляє основних і кислотних властивостей.

Основні властивості фосфіну слабші за властивості амоніаку. PH_3 утворює солі тільки з найбільш сильними кислотами ($HClO_4$, HI, HCl)

$PH_3 + HI = PH_4I$ – йодид фосфонію.

Солі фосфонію розкладаються водою з утворенням фосфіну

$$PH_4I + H_2O = PH_3 + I^- + H_3O^+$$

Солі амонію за своїми властивостями дуже подібні до солей лужних металів. Ці сполуки – кристалічні речовини з йонним типом зв'язку. Це сильні електроліти, які у водних розчинах практично повністю дисоціюють на йони:

$$NH_4NO_3 = NH_4^+ + NO_3^- \qquad (NH_4)_2HPO_4 = 2NH_4^+ + HPO_4^{2-}$$
$$(NH_4)_3PO_4 = 3NH_4^+ + PO_4^{3-}$$

Відповідь: гідриди LiH, CaH_2, NH_3 – йонні сполуки, PH_3 – ковалентна сполука.

5.1.2 Індивідуальні завдання
Гідриди, оксиди, сульфіди

1. Скласти формули можливих сполук (гідридів, оксидів, сульфідів).
2. Дати назву сполукам та вказати ступені окиснення елементів.
3. Розрахувати склад сполук (ω, %) та записати їх графічні формули.
4. Вказати тип зв'язку в сполуках (за допомогою електронегативностей елементів).

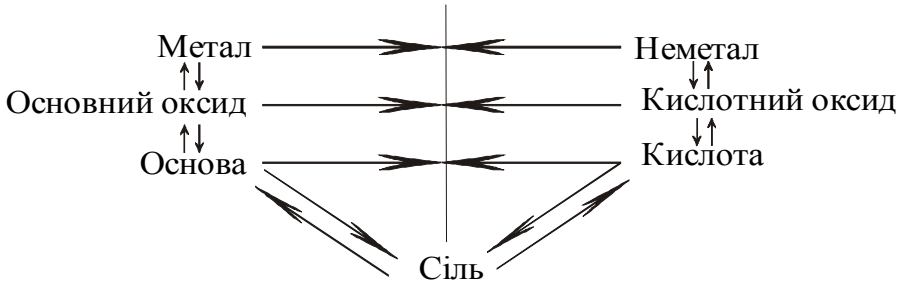
5. Визначити до якого типу (за зв’язками) відносяться ці сполуки, та вказати їхні хімічні властивості.

Варіант	Елементи	Варіант	Елемент	Варіант	Елементи
1	*F Ca*	11	*Se Mg*	21	*Ca P*
2	*Na P*	12	*Li Zn*	22	*Te Be*
3	*Cs S*	13	*Be P*	23	*B P*
4	*B Br*	14	*Te Sr*	24	*Si Cl*
5	*Ba Te*	15	*W Na*	25	*Ge F*
6	*K N*	16	*P Sr*	26	*Sn I*
7	*Sn Cl*	17	*S Be*	27	*C Na*
8	*Rb Si*	18	*Mg F*	28	*K S*
9	*I Al*	19	*Br Ca*	29	*As Cl*
10	*Ga S*	20	*Cs Si*	30	*Sb Br*

5.2 Багатоелементні сполуки

Генетичний зв’язок між основними класами неорганічних сполук.

Неорганічні сполуки пов’язані між собою: з простих речовин внаслідок перетворень можна одержати більш складні речовини, які в свою чергу, можна перетворити на вихідні прості. Цей зв’язок можна зобразити у вигляді схеми:



5.2.1 Гідроксиди

Серед багатоелементних сполук, віднесених до основних класів неорганічних сполук, слід виділяти групу гідроксидів, тобто таких сполук, до складу яких входять гідроксогрупа і які можна уявляти собі як з’єднання оксидів з водою. До них належать основи (це основні гідроксиди), кислоти (кислотні гідроксиди) та ще такі сполуки, які можуть виявляти і основні і кислотні властивості – амфотерні гідроксиди.

5.2.1.1 Гідроксиди – основи

Основами називають сполуки, які складаються з атома металу та гідроксогруп OH^-. Це класичне визначення є точкою зору атомно-молекулярного вчення. З точки зору теорії електролітичної дисоціації основи – це такі електроліти, при дисоціації яких утворюються тільки аніони: гідроксид -йони OH^- (інших аніонів не утворюють).

Число гідроксид-йонів у основі визначається ступенем окиснення металу та вказує на кислотність основи.

Назва основи складається зі слів гідроксид та назви металу в родовому відмінку. Якщо метал утворює декілька гідроксидів, ступінь його окиснення вказують римською цифрою в дужках або до слова гідроксид додають префікс, залежно від числа гідроксогруп в основі. Число гідроксогруп, зв'язаних з атомом металу, визначає кислотність основи. Наприклад: *NaOH, KOH, LiOH* – однокислотні основи; $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ – двокислотні; $Bi(OH)_3$, $La(OH)_3$ – трикислотні; $Sn(OH)_4$ – чоторикислотна. П'яти- та шестикислотні основи невідомі.

Основи є твердими речовинами. За розчинністю у воді вони поділяються на дві групи: розчинні (луги) та нерозчинні.

Лугами є гідроксиди лужних металів (елементів головної підгрупи I групи) і лужноземельних (елементів головної підгрупи II групи, за винятком берилію та магнію). Луги – це йонні сполуки. У вузлах кристалічних граток твердих лугів знаходяться йони металів і гідроксид-йони. В інших основах хімічний зв'язок має йонно-ковалентний характер.

Хімічні властивості лугів

1. Луги як ***сильні електроліти*** у водних розчинах практично повністю дисоціюють:

$$NaOH \leftrightarrow Na^+ + OH^-$$

$$Ba(OH)_2 \leftrightarrow BaOH^+ + OH^-; \quad Ba(OH)^+ \leftrightarrow Ba^{2+} + OH^-$$

Тому луги мають деякі загальні властивості, обумовлені наявністю гідроксид-йонів.

2. ***Взаємодія з кислотами та амфотерними гідроксидами***

$$Ca(OH)_2 + HCl = \underset{\text{хлорид гідроксикальцію}}{CaOHCl} + H_2O$$

$$Ca^{2+} + 2OH^- + H^+ = CaOH^+ + H_2O$$

$$Ca(OH)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2H_2O$$

$$OH^- + H^+ = H_2O$$

$$NaOH + Al(OH)_3 = \underset{\text{тетрагідроксиалюмінат натрію}}{Na[Al(OH)_4]}$$

$$OH^- + Al(OH)_3 = [Al(OH)_4]^-$$

Під час спікання:

$$NaOH + Al(OH)_3 \xrightarrow{t} NaAlO_2 + 2H_2O$$

Утворення мета- або ортоалюмінату натрію визначається молярними співвідношенням реагентів.

$$3NaOH + Al(OH)_3 \xrightarrow{t} \underset{\text{ортоалюмінат натрію}}{Na_3AlO_3} + 3H_2O$$

За реакцією нейтралізації утворюються солі та вода. При взаємодії багатокислотних основ, багатоосновних кислот утворюються як середні так і основні та кислі солі, залежно від молярних співвідношень реагентів. Наявність OH^--йонів впливає на колір багатьох кислотно-основних індикаторів: фенолфталеїн у лужному середовищі має малиновий колір, у нейтральному – не має кольору.

3. ***Взаємодія з кислотними оксидами.***

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$
$$Ca^{2+} + 2OH^- + CO_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$$

$$Ca(OH)_2 + N_2O_5 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + H_2O$$
$$2OH^- + N_2O_5 \rightarrow 2NO_3^- + H_2O$$

$$2Ba(OH)_2 + 4NO_2 \rightarrow Ba(NO_3)_2 + Ba(NO_2)_2 + 2H_2O$$
$$4OH^- + 4NO_2 \rightarrow 2NO_3^- + 2\,NO_2^- + 2H_2O$$

4. ***Взаємодія з амфотерними оксидами під час спікання:***

$$2NaOH + Cr_2O_3 \rightarrow \underset{\text{метахроміт натрію}}{2NaCrO_2} + H_2O$$
$$6NaOH + Cr_2O_3 \rightarrow \underset{\text{ортохромат натрію}}{2Na_3CrO_3} + 3H_2O$$

5. ***Взаємодія з середніми солями, якщо утворюваний гідроксид або основна сіль нерозчинні у воді.***

$$Fe_2(SO_4)_3 + 2KOH \rightarrow \underset{\text{сульфат гідроксизаліза(III)}}{2FeOHSO_4}\downarrow + K_2SO_4$$
$$SO_4^{2-} + Fe^{3+} + OH^- \rightarrow FeOHSO_4$$
$$Fe_2(SO_4)_3 + 4KOH \rightarrow \underset{\text{сульфат дигідроксизаліза(III)}}{[Fe(OH)_2]_2SO_4}\downarrow + 2K_2SO_4$$
$$2Fe^{3+} + 4OH^- + SO_4^{2-} \rightarrow [Fe(OH)_2]_2SO_4\downarrow$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6KOH \rightarrow \underset{\text{гідроксид заліза (III)}}{2Fe(OH)_3}\downarrow + 3K_2SO_4$$
$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow$$

6. ***Взаємодія з кислими солями.***

$$NaOH + NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$
$$OH^- + HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$

$$NaOH + NaH_2PO_4 \rightarrow Na_2HPO_4 + H_2O$$
$$OH^- + H_2PO_4^- \rightarrow HPO_4^{2-} + H_2O$$

$$NaOH + Na_2HPO_4 \rightarrow Na_3PO_4 + H_2O$$
$$OH^- + HPO_4^{2-} \rightarrow PO_4^{3-} + H_2O$$

$$2NaOH + NaH_2PO_4 \rightarrow Na_3PO_4 + 2H_2O$$
$$2OH^- + H_2PO_4^- \rightarrow PO_4^{3-} + 2H_2O$$

В цих реакціях гідроксид-йони лугу забирають водень-йони кислих солей, утворюючи воду.

7. *Під час нагрівання* гідроксиди натрію, калію, рубідію та цезію не розкладаються, усі інші гідроксиди розкладаються. За реакцією утворюються відповідний основний оксид і вода:

$$Ca(OH)_2 \xrightarrow{t} CaO + H_2O$$
$$Ba(OH)_2 \xrightarrow{t} BaO + H_2O$$

Нерозчинні у воді основи не змінюють колір індикаторів, не взаємодіють з кислотними та амфотерними оксидами, а також солями внаслідок того, що вони як слабкі електроліти нерозчинні у воді, дуже слабо дисоціюють на йони. Невеликої кількості гідроксид-йонів, яка міститься в їх насичених розчинах, недостатньо для забезпечення перебігу зазначених реакцій.

Нерозчинні у воді основи дають такі реакції:

1. ***Нейтралізація кислотами***

$$La(OH)_3 + 3HCl \rightarrow LaCl_3 + 3H_2O$$
$$La(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow La^{3+} + 3H_2O$$

2. ***Розклад під час нагрівання***. За реакціями утворюються оксиди та вода.

$$Mg(OH)_2 \xrightarrow{t} MgO + H_2O$$
$$2La(OH)_3 \xrightarrow{t} La_2O_3 + 3H_2O$$

Способи добування основ теж залежать від їх розчинності у воді. Луги (розчинні у воді основи) утворюються таким чином:

а) при взаємодії лужних і лужноземельних металів з водою:

$$2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2\uparrow$$
$$Ba + 2H_2O \rightarrow Ba(OH)_2 + H_2\uparrow$$

б) при взаємодії оксидів лужних і лужноземельних металів з водою:

$$K_2O + H_2O \rightarrow 2KOH$$
$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$

Нерозчинні у воді основи одержують внаслідок взаємодії водного розчину солі з лугом – непрямий спосіб:

а) спочатку треба розчинить оксид у сильній кислоті та одержати сіль

$$Bi_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2BiCl_3 + 3H_2O$$
$$Bi_2O_3 + 6H^+ \rightarrow 2Bi^{3+} + 3H_2O$$

$$NiO + H_2SO_4 \rightarrow NiSO_4 + H_2O$$
$$NiO + 2H^+ \rightarrow Ni^{2+} + H_2O$$

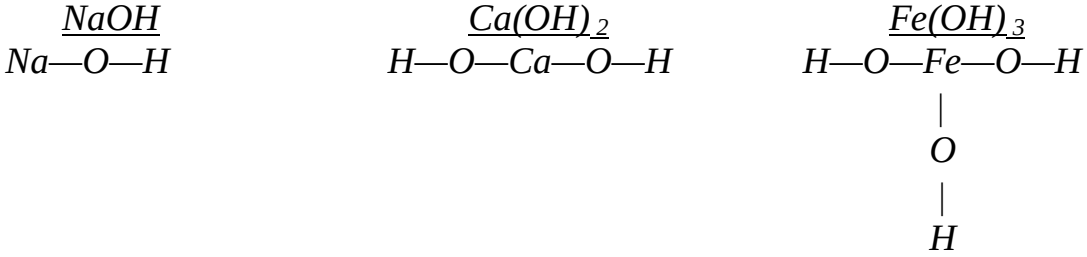
б) далі, розчин солі, що утворився, взаємодіє з лугом:

$$BiCl_3 + 3KOH \rightarrow Bi(OH)_3\downarrow + 3KCl$$
$$Bi^{3+} + 3OH^- \rightarrow Bi(OH)_3$$

$$NiSO_4 + 2NaOH \rightarrow Ni(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$
$$Ni^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ni(OH)_2$$

При складанні графічних формул основ:

а) починають з запису металу; б) з'єднують водень з металом через кисень



Пам'ятають про одновалентність водню, двовалентність кисню.

5.2.1.2 Гідроксиди – кислоти

Кислотами називають сполуки, до складу яких входять атоми водню, здатні заміщуватися атомами металів (класичне визначення) – точка зору атомно-молекулярного вчення, а з точки зору теорії електролітичної дисоціації – це електроліти, при дисоціації яких у вигляді катіонів утворюються катіони водню H^+:

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

Кислоти класифікують:

1. *За складом* – за наявністю в молекулі кисню:

а) безкисневі, це водні розчини водневих сполук неметалів шостої та сьомої груп періодичної системи елементів: H_2S, H_2Se, H_2Te, $HГ$ (Г = *F ,Cl, Br, I*), а також *HCN і HSCN;*

б) кисневі кислоти є гідратами (продукти сполучення з водою) оксидів-неметалів, а також деяких металів у вищих ступенях окиснення (+5, +6, +7)

$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$ – вугільна кислота

$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$ – сірчана кислота

$CrO_3 + H_2O \rightarrow H_2CrO_4$ – хромова кислота.

2. *За основністю*. Число атомів водню кислоти, здатних заміщуватися атомами металу з утворенням солі, визначає основність кислоти.

HCl, HNO_3, CH_3COOH – одноосновні;

H_2SO_4, H_2SO_3 – двохосновні;

H_3PO_4; H_3AsO_4 – триосновні або багатоосновні.

3. *За окислювальними властивостями*:

а) кислоти окислювачі – окислюють кислотоутворюючими елементами: сіркою, азотом, які перебувають у високому та вищому ступені окиснення: HNO_3 – концентрована, розведена; H_2SO_4 – концентрована;

б) кислоти-неокислювачі – окислюють в основному метали катіонами водню: H_2SO_3, H_2CO_3, HCl, H_2SO_4 розведена.

Назви кисневих кислот складаються від назви елементу з додаванням закінчення „**ва**”, „**на**”, при вищому ступені окиснення елементу (відповідає номеру групи у періодичній системі елементів). З пониженням ступеня окиснення суфікси змінюються відповідно „**увата**”, „**иста**”, „**уватиста**”.

Наприклад: $H\overset{+7}{Cl}O_4$ – хлорна, $H\overset{+5}{Cl}O_3$ – хлорнувата,

$H\overset{+3}{Cl}O_2$ – хлориста, $H\overset{+1}{Cl}O$ хлорнуватиста;

$H_3\overset{+5}{As}O_4$ – миш’якова, $H_3\overset{+3}{As}O_3$ – миш’яковиста.

Якщо елемент в одному ступені окиснення утворює кілька кисневих кислот, то до назви кислоти з меншим вмістом кисню додають префікс „**мета-**“, при більшій кількості кисню – „**орто-**“.

Наприклад: H_3PO_4 – ортофосфорна кислота, HPO_3 – метафосфорна кислота.

Якщо молекула кислоти містить два або більше елементів, що утворюють кислоту, то перед назвою кислоти ставлять числовий префікс: $H_2Cr_2O_7$ – дихромова кислота, $H_2B_4O_7$ – тетраборна кислота.

Назви безкисневих кислот складаються з назви неметалу з закінченням „**о**” та словом „**воднева**”, *наприклад*: *HCl* – хлороводнева кислота, *HCN* – ціановоднева кислота.

Кислоти можуть бути *твердими* (борна H_3BO_3, кремнієва H_2SiO_3) або *рідкими* (сірчана H_2SO_4, азотна HNO_3). Більшість з них добре розчиняються у воді. Кислотами є також водні розчини газоподібних водневих сполук деяких неметалів (*HCl*, H_2S). У молекулах кислот атоми водню зв’язані з кислотними залишками ковалентним полярним зв’язком. Кислотні залишки – це негативні йони, які утворюються внаслідок відриву від молекули кислоти одного або кількох атомів водню. Значення негативного заряду йону кислотного залишку визначається числом йонів водню, що відірвалися.

Хімічні властивості кислот

1. ***Кислоти*** у водних розчинах ***дисоціюють*** на йони – сильні кислоти (сильні електроліти) повністю, слабкі – мало

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$
$$H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-; \quad HSO_4^- \rightarrow H^+ + SO_4^{2-};$$
$$H_3PO_4 \rightarrow H^+ + H_2PO_4^-; \quad H_2PO_4^- \rightarrow H^+ + HPO_4^{2-}; \quad HPO_4^{2-} \rightarrow H^+ + PO_4^{3-}$$

Тому кислоти мають деякі загальні властивості, обумовлені наявністю H^+, тобто водень-йонів.

2. ***Кислоти реагують з основами***

$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$$
$$OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$$

Взаємодія кислоти з основою в результаті якої утворюється сіль і вода називається ***реакцією нейтралізації***. Значення її полягає в йонному рівнянні

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O.$$

Якщо основа нерозчинна у воді йонне рівняння набуває дещо іншого вигляду, але зміст його не змінюється:

$$Ni(OH)_2 + 2HCl \rightarrow NiCl_2 + 2H_2O$$
$$Ni(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Ni^{2+} + 2H_2O$$

Реакція між амфотерним гідроксидом і кислотою теж є реакцією нейтралізації, амфотерний гідроксид виявляє основні властивості:

$$Zn(OH)_2 + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + 2H_2O$$

Якщо в реакції беруть участь багатокислотні гідроксиди або багатоосновні кислоти, можуть утворюватися середні, кислі та основні солі.

$$Ga(OH)_3 + HCl \rightarrow Ga(OH)_2Cl + H_2O$$
$$Ga(OH)_3 + H^+ \rightarrow [Ga(OH)_2]^+ + H_2O$$

Основна сіль

$$Ga(OH)_3 + 2HCl \rightarrow GaOHCl_2 + H_2O$$
$$Ga(OH)_3 + 2H^+ \rightarrow [(GaOH)]^{2+} + 2H_2O$$

Основна сіль

$$Ga(OH)_3 + 3HCl \rightarrow GaCl_3 + 3H_2O$$

середня сіль

$$Ga(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Ga^{3+} + 3H_2O$$

$$Ga(OH)_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Ga(HSO_4)_3 + 3H_2O$$

кисла сіль

$$Ga(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Ga^{3+} + 3H_2O$$

Наявність H^+-протонів водню зумовлює зміну кольору індикаторів: метилоранж – червоний, лакмус – рожевий

3. ***Взаємодіють з основними та амфотерними оксидами***

$$BaO + 2HCl \rightarrow BaCl_2 + H_2O$$
$$BaO + 2H^+ \rightarrow Ba^{2+} + H_2O$$

$$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + H_2O$$
$$Al_2O_3 + 6H^+ \rightarrow 2Al^{3+} + 3H_2O$$

4. ***Взаємодіють з металами***

$$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow$$
$$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2\uparrow$$

Кислоти-неокислювачі утворюють солі та водень, тобто такі кислоти взаємодіють тільки з металами, що стоять у ряду стандартних електродних потенціалів до водню (ліворуч), а ті метали, що стоять праворуч від водню (*Cu, Hg, Ag, Au, Pt*) не реагують з цими кислотами.

Кислоти-окисники: H_2SO_4 (концентрована), HNO_3 при взаємодії з металами (виняток *Au, Pt*) водень не виділяють, тому що вони окиснюють метали атомами кислотоутворюючих елементів (сіркою, азотом).

$$Cu + 4HNO_{3конц.} \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$
$$Cu + 4H^+ + 2NO_3^- \rightarrow Cu^{2+} + 2NO_2 + 2H_2O$$

$$Cu + 2H_2SO_{4конц.} \rightarrow CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$
$$Cu + 4H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow Cu^{2+} + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

5. ***Взаємодіють з солями***

а) утворюється нова кислота та сіль (середня або кисла)

$$NaCl_{кр.} + H_2SO_4\,конц. \rightarrow NaHSO_4 + HCl$$
$$2NaCl_{кр.} + H_2SO_4\,конц. \rightarrow Na_2SO_4 + 2HCl\uparrow$$
$$2KNO_{3кр.} + H_2SO_4\,конц. \rightarrow K_2SO_4 + 2HNO_3\uparrow$$

За цими реакціями одержують леткі кислоти. Самі реакції відбуваються при відсутності води та при нагріванні.

Якщо кислота, яка утворюється, є нестійкою, вона розкладається з утворенням кислотних оксидів:

$$Na_2CO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2CO_3 \begin{cases} \nearrow H_2O \\ \searrow CO_2\uparrow \end{cases}$$

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O$$

$$NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$$
$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O$$

б) утворюються тільки кислі солі

$$Na_2S + H_2S \rightarrow NaHS$$
$$S^{2-} + H_2S \rightarrow 2HS^-$$

$$CaCO_3 + H_2CO_3 \rightarrow Ca(HCO_3)_2$$
$$CaCO_3 + H_2CO_3 \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + H_3PO_4 \rightarrow 3CaHPO_4$$
$$Ca_3(PO_4)_2 + H_3PO_4 \rightarrow 3Ca^{2+} + 3HPO_4^{2-}$$

в) утворюються кілька солей та вода

$$2NaAlO_2 + 4H_2SO_4 = Na_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 4H_2O$$
$$Na[Al(OH)_4] + 4HCl = NaCl + AlCl_3 + 4H_2O$$
$$[Al(OH)_4]^- + 4H^+ \rightarrow Al^{3+} + 4H_2O$$

6. ***Розкладаються під час нагрівання***

За реакцією утворюються вода та кислотний оксид.

Способи одержання кислот

1. Кисневі кислоти утворюються при взаємодії кислотних оксидів з водою

$$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$$
$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$
$$2NO_2 + H_2O \rightarrow H\overset{+5}{N}O_3 + H\overset{+3}{N}O_2$$

При цьому можуть утворитися дві кислоти елемента кислотоутворювача, але ступені окиснення елементу в кислотах будуть нижче та вище, ніж в оксиді (азотна (V) та азотиста (III)). Якщо оксид

нерозчинний у воді, то кислоту одержують непрямим способом. З оксиду слід отримати сіль, наприклад, розчинивши його у лузі, далі на нову сіль подіяти сильною кислотою.

$$SiO_2 + 2KOH \rightarrow K_2SiO_3 + H_2O$$
$$SiO_2 + 2OH^- \rightarrow SiO_3^{2-} + H_2O$$

$$K_2SiO_3 + 2HCl = H_2SiO_3\downarrow + 2KCl$$
$$SiO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2SiO_3$$

2. Кисневі та безкисневі кислоти можна одночасно одержувати гідролізом галогенангідридів кислот

$$PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl$$
$$2H_2O + SO_2Cl_2 \rightarrow H_2SO_4 + 2HCl$$

PCl_5 – пентахлорид фосфору – хлорангідрид фосфорної кислоти.
SO_2Cl_2 – хлорид діоксосірки (VI) – хлорангідрид сірчаної кислоти.

3. Безкисневі кислоти можна одержати при розчиненні у воді водневих сполук неметалів. Водневі сполуки утворюються внаслідок взаємодії водню та неметалу

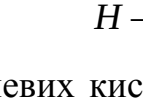
$$H_2 + Cl_2 \rightarrow \underset{\text{хлороводень}}{2HCl} \qquad H_2 + Br_2 \rightarrow \underset{\text{бромоводень}}{2HBr}$$

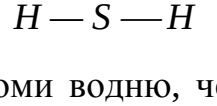
4. Кисневі та безкисневі кислоти можна отримати дією на сухі солі інших кислот, які повинні бути більш сильними або менш леткими.

$$2CH_3COONa + H_2SO_{4\text{конц.}} \rightarrow 2CH_3COOH\uparrow + Na_2SO_4$$
$$FeS + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S\uparrow$$
$$Na_2SiO_3 + 2HCl \rightarrow H_2SiO_3\downarrow + 2NaCl$$

При побудові графічних формул потрібно записати елемент кислотоутворювач, від нього записувати атоми водню у різні боки (там де їх багато) для безкисневих кислот:

$$\underline{HCl} \qquad\qquad \underline{H_2S}$$
$$H - Cl \qquad\qquad H - S - H$$

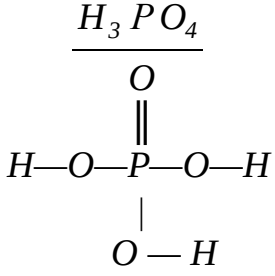


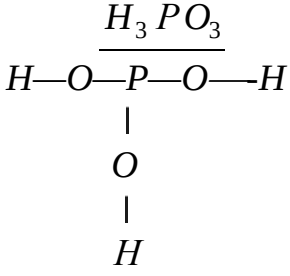


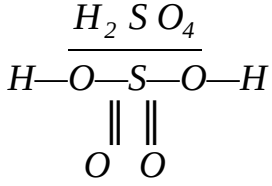
Для кисневих кислот записують атоми водню, чергуючи с атомами кисню, тобто гідроксогрупу у різні боки від елементу кислотоутворювача;

$$\underline{H_3\overset{+5}{P}O_4} \qquad \underline{H_3\overset{+3}{P}O_3} \qquad \underline{H_2\overset{+6}{S}O_4}$$

$$\begin{array}{c} O \\ \| \\ H-O-P-O-H \\ | \\ O-H \end{array} \qquad \begin{array}{c} H-O-P-O-H \\ | \\ O \\ | \\ H \end{array} \qquad \begin{array}{c} H-O-S-O-H \\ \| \quad \| \\ O \quad O \end{array}$$

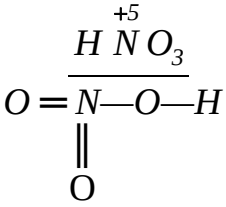


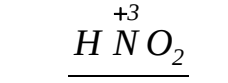




та додаючи «вільні» атоми кисню через повний зв'язок до того ж самого елементу кислотоутворювача.

Елемент кислотоутворювача буде мати відповідну ступені окиснення кількість зв'язків.



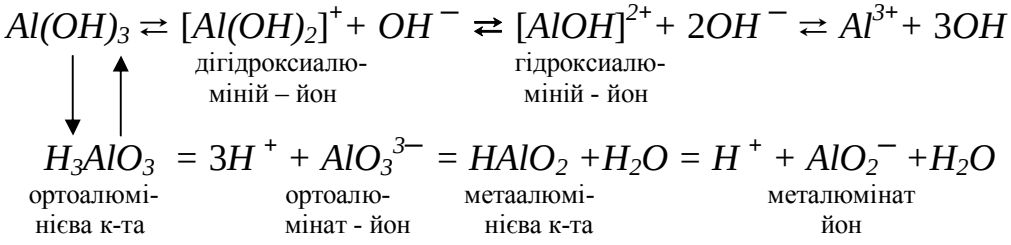


5.2.1.3 Амфотерні гідроксиди

Амфотерні гідроксиди – це гідроксиди, які виявляють основні чи кислотні властивості залежно від умов – тобто від природи другого компоненту, який може приймати участь у кислотно-основній взаємодії. Це гідроксиди деяких металів головних підгруп (берилію, алюмінію), багатьох металів побічних підгруп періодичної системи елементів у проміжних ступенях окиснення. Амфотерні гідроксиди мають таку ж номенклатуру як основи. Тип зв'язку між атомами металу та гідроксогрупами – ковалентний. Усі амфотерні гідроксиди є твердими речовинами нерозчинними у воді.

Хімічні властивості

1. Амфотерні гідроксиди – ***слабкі електроліти.*** Полярність ковалентних зв'язків *Me - O* та *O - H* у їх молекулах близькі, тому вони можуть дисоціювати з утворенням незначних кількостей йонів H^+ та OH^-



Амфотерні гідроксиди не змінюють забарвлення індикаторів.

2. Під дією кислот виявляють основні властивості. Відповідно до молярних співвідношень реагентів утворюються середні, основні або кислі солі.

$$Al(OH)_3 + HCl = Al(OH)_2Cl + H_2O$$
$$Al(OH)_3 + H^+ = [Al(OH)_2]^+ + H_2O$$

$$Al(OH)_3 + 2HCl = AlOHCl_2 + 2H_2O$$
$$Al(OH)_3 + 2H^+ = AlOH^{2+} + 2H_2O$$

$$Al(OH)_3 + 3HCl = AlCl_3 + 3H_2O$$
$$Al(OH)_3 + 3H^+ = Al^{3+} + 3H_2O$$

$$Zn(OH)_2 + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2H_2O$$
$$Zn(OH)_2 + 2H^+ = Zn^{2+} + 2H_2O$$

Під дією сильних основ – лугів, амфотерні гідроксиди виявляють кислотні властивості. Внаслідок спікання лугів та залежно від молярних співвідношень утворюються солі: мета- та ортоалюмінати.

$$Al(OH)_3 + NaOH \xrightarrow{t} \underset{\text{мета-}}{NaAlO_2} + H_2O$$

$$Al(OH)_3 + 3NaOH \xrightarrow{t} \underset{\text{орто-}}{Na_3AlO_3} + 3H_2O$$

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH \xrightarrow{t} \underset{\text{цинкат натрію}}{Na_2ZnO_2} + H_2O$$

Під дією водних розчинів лугів виникають додаткові ковалентні зв'язки (за донорно-акцепторним механізмом) та між атомами металу та йонами OH^- утворюються комплексні гідроксосолі.

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4]$$
$$Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$$

$$Al(OH)_3 + KOH \rightarrow K[Al(OH)_4]$$
$$Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow [Al(OH)_4]^-$$

$$Al(OH)_3 + 3KOH \rightarrow K_3[Al(OH)_6]$$
$$Al(OH)_3 + 3OH^- \rightarrow [Al(OH)_6]^{3-}$$

Амфотерні гідроксиди, як і нерозчинні у воді основи, можна одержати взаємодією солей з лугами. При цьому слід дотримуватись молярних співвідношень реагентів, тому що у надлишку лугів амфотерні гідроксиди розчиняються.

$$Zn(NO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow Zn(OH)_2 + 2NaNO_3$$
$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2\downarrow$$

$$2CrCl_3 + 3Ba(OH)_2 \rightarrow 2Cr(OH)_3 + 3BaCl_2$$
$$Cr^{3+} + 3OH^- \rightarrow Cr(OH)_3\downarrow$$

$$AlCl_3 + 3KOH \rightarrow Al(OH)_3 + KCl$$
$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3\downarrow$$

5.2.2 Солі

Серед багатоелементних сполук слід виділяти клас солей. Солі – це продукти заміщення водню кислоти металом або продукти обміну гідроксогрупи гідроксидів металів на кислотні залишки кислот (класичне визначення) – точка зору атомно-молекулярного вчення. З точки зору теорії електролітичної дисоціації солі є електролітами, при дисоціації яких утворюються катіони металів або ще катіон амонію та аніони кислотних залишків.

Солі бувають середні, кислі, основні.

Середні солі – це продукт повного заміщення водню кислоти металом або повного обміну гідроксогрупи на кислотні залишки.

$$2Na + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2\uparrow$$
$$Fe + 2CH_2COOH \rightarrow Fe(CH_3COO)_2 + H_2\uparrow$$
$$Ca(OH)_2 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O$$
$$Fe(OH)_3 + 3HClO_4 \rightarrow Fe(ClO_4)_3 + 3H_2O$$

Середні солі бувають ***прості, подвійні, змішані*** та ***комплексні***.

Прості солі – це $NaCl$, Na_2CO_3 тощо. До них належать і нітриди (Na_3N), фосфіди (Ba_3P_2), карбіди (CaC_2) металів. Змішані оксиди металів (Fe_3O_4, Pb_3O_4) – складаються з оксидів одного і того ж металу у різних ступенях окиснення.

$Fe_3O_4 \leftrightarrow \overset{+2}{Fe}O \cdot \overset{+3}{Fe_2}O_3$

$Pb_3O_4 \leftrightarrow 2\overset{+2}{Pb}O \cdot \overset{+4}{Pb}O_2$

$Pb_2O_3 \leftrightarrow \overset{+2}{Pb}O \cdot \overset{+4}{Pb}O_2$

Їх можна розглядати як солі кислот, що відповідають оксидам у вищих ступенях окиснення

$Fe_2O_3 \rightarrow HFeO_2$ – метаферітна, або метафератна (III) кислота

$PbO_2 \rightarrow H_2PbO_3$ – метасвинцева, або мета-плюмбатна (IV) кислота (аналогічна H_2SiO_3 метакремнієвій кислоті).

$PbO_2 \rightarrow H_4PbO_4$ – ортосвинцева, або ортоплюмбатна (IV) кислота (аналогічна H_4SiO_4 ортокремнієвій кислоті).

До цих солей належать також пероксиди металів (солі кислоти H_2O_2 – пероксиду водню), це BaO_2, CaO_2 та інші.

Якщо атоми водню в кислоті заміщуються атомами різних металів або гідроксогрупи основ обмінюються на різні кислотні залишки, то утворюються ***подвійні*** солі – $KAl(SO_4)_2$, а також ***змішані*** солі – $Ca(OCl)Cl$. При розчинені у воді дисоціюють:

$KAl(SO_4)_2 = K^+ + Al^{3+} + 2SO_4^{2-}$ $Ca(OCl)Cl = Ca^{2+} + OCl^- + Cl^-$

Комплексні солі – це такі, до складу яких входять комплексні йони. $K_4[Fe(CN)_6]$ містить йон $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $Na_3[Al(OH)_6] \rightarrow [Al(OH)_6]^{3-}$, $Na_3[Co(NO_2)_6] \rightarrow [Co(NO_2)_6]^{3-}$.

Основні солі – це продукти неповного обміну гідроксогруп багатокислотної основи на кислотні залишки

$$Al(OH)_3 + HCl \rightarrow Al(OH)_2Cl + H_2O$$
$$Al(OH)_3 + 2HCl \rightarrow AlOHCl_2 + 2H_2O$$
$$Cr(OH)_3 + H_2SO_4 \rightarrow CrOHSO_4 + 2H_2O$$
$$3Ca(OH)_2 + H_3PO_4 \rightarrow (CaOH)_3PO_4 + 3H_2O$$

Кислі солі – це продукти неповного заміщення водню багатоосновної кислоти металом.

$2Na + 2H_2CO_3 \rightarrow 2NaHCO_3 + H_2\uparrow$ $NaHCO_3$ – питна сода.

Складання формул. Можна вважати, що солі утворені із залишків основ і залишків кислот. При складанні формул додержуються правила: абсолютне значення добутку заряду та числа залишків основи дорівнює абсолютному значенню добутку заряду та числа кислотних залишків.

Для $K_x^{+m}A_y^{-n}$ $(m \cdot x) = (n \cdot y)$

K – залишок основи, ***A*** – кислотний залишок, ***m, n*** – заряди, ***x, y*** – кількості.

$Ba_x(PO_4)_y$ $Ba \rightarrow Ba^{2+}$, $PO_4 \rightarrow PO_4^{3-}$ $2x = 3y$, звідки $x = 3$, $y = 2$

$Ca_x(H_2PO_4)_y$ $Ca \rightarrow Ca^{2+}$, $H_2PO_4 \rightarrow H_2PO_4^-$ $2x = 1y$, $x = 1$, $y = 2$

$Ba_3(PO_4)_2$; $Ca(H_2PO_4)_2$

Назви солей складаються з назв кислотного залишку в називному відмінку і залишку основи в родовому відмінку.

Наприклад: $MgCl_2$ – хлорид магнію, Na_2S – сульфід натрію, $Ca(HS)_2$ – гідросульфід кальцію, $(MgOH)_2SO_4$ – сульфат гідроксимагнію, $Fe(OH)_2CH_3COO$ – ацетат дигідроксизаліза (III) (дивись таблицю). Назви катіонів або аніонів подвійних чи змішаних солей вживаються в алфавітному порядку: $KAl(SO_4)_2$ – сульфат алюмінію-калію, $CaCl(OCl)$ – гіпохлорит-хлорид кальцію або хлорит (I)-хлорид кальцію.

Солі – це тверді кристалічні речовини. Залишки основ і кислот у солях зв’язані між собою, як правило, йонними зв’язком. Солі мають різноманітні кольори і неоднакову розчинність у воді. Маємо користуватися таблицею розчинності солей у воді.

Хімічні властивості солей

1. Взаємодія з лугами або з гідроксидом амонію.

$$CaCl_2 + NaOH \rightarrow CaOHCl + NaCl$$
$$Ca^{2+} + OH^- \rightarrow CaOH^+$$

$$CaCl_2 + 2NaOH \rightarrow Ca(OH)_2 + 2NaCl$$
$$Ca^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ca(OH)_2$$

$$NaHCO_3 + NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$
$$HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$

За реакцією утворюються нові солі (середні, кислі, основні) та гідроксид або основна сіль (залежно від молярних співвідношень реагентів).

2. *Взаємодія з кислотами.* При цьому утворюються різні сполуки (залежно від молярних співвідношень).

а) утворюються нова кислота та середня сіль:

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S$$
$$FeS + 2H^+ = Fe^{2+} + H_2S$$
$$Ba(NO_3)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2HNO_3$$
$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow$$

$$CuOHCl + H_2SO_4 = CuSO_4 + HCl + H_2O$$
$$(CuOH)^+ + H^+ = Cu^{2+} + H_2O$$

$$NaHCO_3 + HCl = NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$$
$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O$$

б) утворюється кисла сіль:

$$CaCO_3 + H_2CO_3 \rightarrow Ca(HCO_3)_2$$
$$CaCO_3 + H_2CO_3 \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-$$

$$K_2S + H_2S \rightarrow 2KHS$$
$$S^{2-} + H_2S \rightarrow 2HS^-$$

в) утворюється одна чи дві середні солі або основна сіль:

$$CuOHCl + HCl \rightarrow CuCl_2 + H_2O$$
$$[CuOH]^+ + H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_2O$$

$$2Na[Al(OH)_4] + 4H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 8H_2O$$
$$[Al(OH)_4]^- + 4H^+ \rightarrow Al^{3+} + 4H_2O$$

У разі відсутності надлишку кислоти в реакції з $Na[Al(OH)_4]$ може утворитися амфотерний гідроксид:

$$2Na[Al(OH)_4] + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2Al(OH)_3 + 2H_2O$$
$$[Al(OH)_4]^- + 4H^+ \rightarrow Al(OH)_3 + H_2O$$

3. *Взаємодія солей між собою:*

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 \downarrow + 2NaCl$$
$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4 \downarrow$$

$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3$$
$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl \downarrow$$

Утворюються нові солі. Реакції обміну між розчинами солей протікають до кінця, якщо утворюється нерозчинна сіль.

Середня сіль може реагувати з кислотою або основною сіллю того ж металу, якщо між реагентами існує проміжна за складом кисла чи основна сіль, яка і буде продуктом реакції:

$$Na_3PO_4 + NaH_2PO_4 = 2Na_2HPO_4$$
$$PO_4^{3-} + H_2PO_4^- \rightarrow 2HPO_4^{2-}$$

$Na_3PO_4 + Na_2HPO_4 \neq$ не відбувається
$PO_4^{3-} + HPO_4^{2-} \neq$

$$FeCl_3 + Fe(OH)_2Cl \rightarrow 2FeOHCl_2$$
$$Fe^{3+} + [Fe(OH)_2]^+ \rightarrow 2(FeOH)^{2+}$$

$FeCl_3 + Fe(OH)Cl_2 \neq$ не відбувається
$Fe^{3+} + (FeOH)^{2+} \neq$

4. *Взаємодія з металами.*

$$CuSO_4 + Fe \rightarrow FeSO_4 + Cu$$
$$Cu^{2+} + Fe \rightarrow Fe^{2+} + Cu$$

Кожен метал може витіснити з розчинів солей метали, які знаходяться в ряду стандартних електричних потенціалів після нього і не витісняє метали, що стоять перед ним:

$FeSO_4 + Cu \neq$ реакція не відбувається.

Метали, які розташовані зліва від магнію (*K, Ba, Ca, Na,* та інші), не використовують для витискання металів з розчинів їх солей, оскільки вони реагують з водою з утворенням лугу, який далі взаємодіє з сіллю з утворенням нерозчинного гідроксиду.

$$CuSO_4 + Ca + 2H_2O \rightarrow Cu(OH)_2 + CaSO_4 + H_2\uparrow$$
$$Cu^{2+} + Ca + 2H_2O \rightarrow Ca^{2+} + H_2\uparrow + Cu(OH)_2$$

5. *Взаємодія з оксидами* (кислотними або амфотерними) при нагріванні.

$$Na_2CO_3 + SiO_2 \xrightarrow{t} Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow$$
$$4NaNO_3 + 2Al_2O_3 \xrightarrow{t} 4NaAlO_2 + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

За реакцією утворюється нова сіль та кислотний оксид, якщо він (новий оксид) легше ніж реагент-оксид.

6. Розкладання під час нагрівання. Залежно від природи металу та кислотного залишку утворюються різні продукти:

$$CaCO_3 \xrightarrow{t} CaO + CO_2\uparrow$$
$$Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{t} CaCO_3 + CO_2\uparrow + H_2O$$
$$2NaHCO_3 \xrightarrow{t} Na_2CO_3 + CO_2\uparrow + H_2O$$
$$Ca(H_2PO_4)_2 \xrightarrow{t} Ca(PO_3)_2 + 2H_2O$$

Не розкладаються Na_2CO_3, $Ca_3(PO_4)$.

Способи одержання солей

При взаємодії:

1) метала з неметалом

$$3Ca + 2P \rightarrow Ca_3P_2$$
$$2Fe + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$$

2) неметалу з основою

$$Cl_2 + 2KOH \rightarrow KCl + KClO + H_2O$$
$$Cl_2 + 2OH^- \rightarrow Cl^- + ClO^- + H_2O$$
$$Si + 2NaOH + H_2O \rightarrow Na_2SiO_3 + 2H_2\uparrow$$
$$Si + 2OH^- + H_2O \rightarrow SiO_3^{2-} + 2H_2\uparrow$$

3) неметалу з сіллю-галогенідом

$$Cl_2 + 2KI \rightarrow 2KCl + I_2$$
$$Cl_2 + 2I^- \rightarrow 2Cl^- + I_2$$

4) основного оксиду з кислотним оксидом

$$CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$$
$$3CaO + P_2O_5 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2$$

5) кислотного оксиду з основою

$$Cl_2O_7 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(ClO_4)_2 + H_2O$$
$$Cl_2O_7 + 2OH^- \rightarrow 2ClO_4^- + H_2O$$

$$CO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$
$$CO_2 + 2OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$

6) солі з кислотним оксидом

$$Na_2CO_3 + SiO_2 \xrightarrow{t} Na_2SiO_3 + H_2O$$
$$CO_3^{2-} + SiO_2 \rightarrow SiO_3^{2-} + CO_2$$

7) метала з кислотою

$$Fe + H_2SO_{4(розв.)} \rightarrow FeSO_4 + H_2\uparrow$$
$$Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2\uparrow$$

$$4Zn + 10HNO_{3(розв.)} \rightarrow 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$
$$Zn + 10H^+ + NO_3^- \rightarrow Zn^{2+} + NH_4^+ + 3H_2O$$

8) основного оксиду з кислотою

$$CaO + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O$$
$$CaO + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + H_2O$$

$$3Na_2O + 2H_3PO_4 \rightarrow 2Na_3PO_4 + 2H_2O$$
$$Na_2O + 2H^+ \rightarrow 2Na^+ + H_2O$$

9) основи з кислотою – реакція нейтралізації

$$2Ca(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow (CaOH)_2SO_4 + 2H_2O$$
$$Ca(OH)_2 + H^+ \rightarrow (CaOH)^+ + H_2O$$

$$Al(OH)_3 + 3HCl \rightarrow AlCl_3 + 3H_2O$$
$$Al(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Al^{3+} + 3H_2O$$

10) солі з кислотою

$$CH_3COONa + HCl \rightarrow CH_3COOH\uparrow + NaCl$$
$$CH_3COO^- + H^+ \rightarrow CH_3COOH\uparrow$$

11) солі з металом

$$Hg(NO_3)_2 + Cu \rightarrow Cu(NO_3)_2 + Hg$$
$$Hg^{2+} + Cu \rightarrow Cu^{2+} + Hg$$

12) солі з основою

$$CuSO_4 + 2KOH \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + K_2SO_4$$
$$Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow$$

13) солей між собою

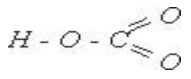
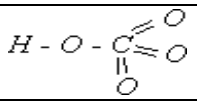
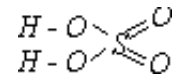
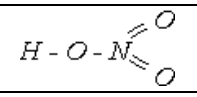
$$Ba(NO_3)_2 + Na_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2NaNO_3$$
$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$$

14) метала з основою

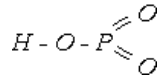
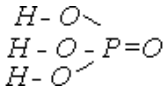
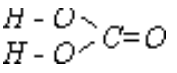
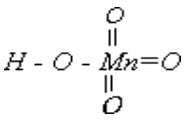
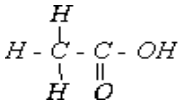
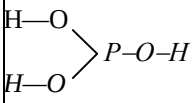
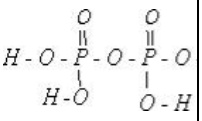
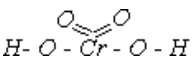
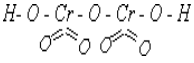
$$Zn + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow$$
$$Zn + 2OH^- + 2H_2O \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-} + H_2\uparrow$$

$$2Al + 2NaOH + 6H_2O \rightarrow 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow$$
$$2Al + 2OH^- + 6H_2O \rightarrow 2[Al(OH)_4]^- + 3H_2\uparrow$$

Таблиця 5.1 - **Кислоти та їх залишки**

Кислота				Аніон	
1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
Молекулярна формула	Назва	Структур. формула	Основність	Формула	Назва
HCl	Хлороводнева, хлоридна, соляна	$H-Cl$	1	Cl^-	Хлорид-йон
HBr	Бромоводнева, бромідна	$H-Br$	1	Br^-	Бромід-йон
HI	Йодоводнева, йодидна	$H-I$	1	I^-	Йодид-йон
H_2S	Сірководнева, сульфідна	$H-S-H$	2	HS^-	Гідросульфід-йон
$HClO$	Хлорнуватиста, гіпохлоритна, хлоратна (I)	$H-O-Cl$	1	ClO^-	Гіпохлорит-йон, хлорат (I)-йон
$HClO_2$	Хлориста, хлоратна (III)	$H–O–Cl=O$	1	ClO_2^-	Хлорит-йон, хлорат (III)-йон
$HClO_3$	Хлорнувата, хлоратна (V)		1	ClO_3^-	Хлорат-йон, хлорат (V)-йон
$HClO_4$	Хлорна, хлоратна (VII)		1	ClO_4^-	Перхлорат-йон, хлорат(VII)-йон
H_2SO_3	Сірчиста, сульфатна (IV)		2	HSO_3^- SO_3^{2-}	Гідросульфіт-йон, гідросульфат (IV)-йон сульфіт-йон, сульфат(IV)-йон
H_2SO_4	Сірчана, сульфатна		2	HSO_4^- SO_4^{2-}	Гідросульфат-йон Сульфат-йон
HNO_2	Азотиста, нітритна, нітратна (III)	$H–O–N=O$	1	NO_2^-	Нітрит-йон, нітрат (III)-йон
HNO_3	Азотна, нітратна		1	NO_3^-	Нітрат-йон

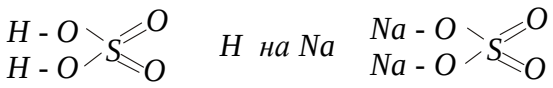
Продовження таблиці 5.1

1	2	3	4	5	6
HPO_3	Мета фосфатна		1	PO_3^-	Метафосфат-йон
H_3PO_4	Ортофосфорна, ортофосфатна, фосфорна, фосфатна		3	$H_2PO_4^-$ HPO_4^{2-} PO_4^{3-}	Дигідрофосфат-йон Гідрофосфат-йон Ортофосфат-йон, фосфат-йон
H_2CO_3	Вугільна, карбонатна		2	HCO_3^- CO_3^{2-}	Гідрокарбонат-йон Карбонат-йон
$HMnO_4$	Марганцева, перманганатна, манганатна (VII)		1	MnO_4^-	Перманганат-йон, манганат (VII)-йон
CH_3COOH	Оцтова, етанова		1	CH_3COO^-	Ацетат-йон, етанат-йон
H_3PO_3	Ортофосфориста ортофосфатна (III)		2	$H_2PO_3^-$ HPO_3^{2-}	Дигідроорто-фосфіт-йон Гідроорто-фосфіт-йон
$H_4P_2O_7$	Дифосфорна, дифосфатна		4	$H_3P_2O_7^-$ $H_2P_2O_7^{2-}$ $HP_2O_7^{3-}$ $P_2O_7^{4-}$	Тригідроди-фосфат-йон Дигідроди-фосфат-йон Гідродифосфат-йон Дифосфат-йон
H_2CrO_4	Хромова		2	CrO_4^{2-}	Хромат-йон
$H_2Cr_2O_7$	Дихромова		2	$Cr_2O_7^{2-}$	Дихромат-йон

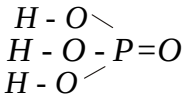
Графічні формули солей

При записі графічних формул солей починають з кислоти, де атоми водню замінюють на метал: Na_2SO_4

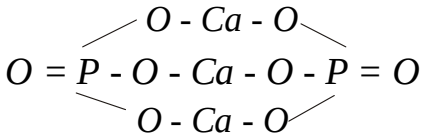
Кислота H_2SO_4



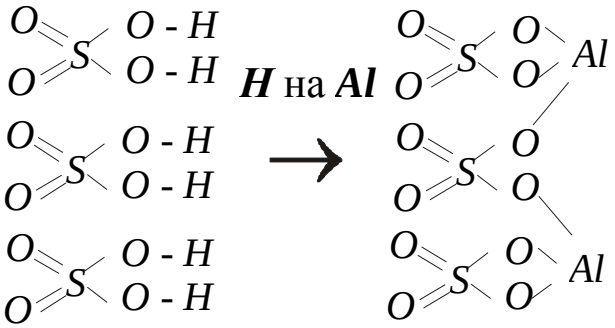
$Ca_3(PO_4)_2$, кислота H_3PO_4 графічна формула



Записують дві формули кислоти в дзеркальному відображенні та водневі пари замінюють на метал *Ca*.

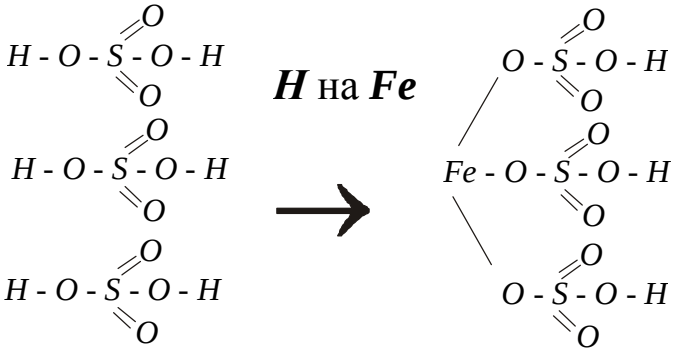


$\boldsymbol{Al_2(SO_4)_3}$ кислота $\boldsymbol{H_2SO_4}$



Три кислоти

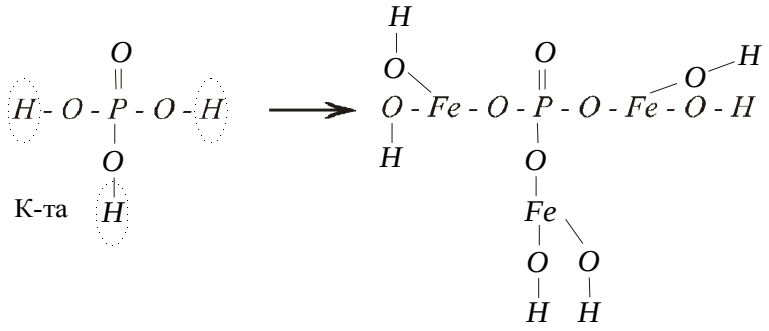
Кислі солі:
$\boldsymbol{Fe(HSO_4)_3}$



Три кислоти

Основні солі:

$[Fe(OH)_2]_3PO_4$ H кислоти заміщують на $Fe-O-H$ / $O-H$



5.3 Приклади розв'язання завдань

Завдання 1. ***Виконати схему перетворення***.

Приклад. Виконати схему перетворення:

$$Ni \rightarrow NiCl_2 \rightarrow Ni(OH)_2 \rightarrow (NiOH)_2SO_4 \rightarrow Ni(NO_3)_2 \rightarrow NiO.$$

Розв'язання. Щоб здійснити перетворення $Ni \rightarrow NiCl_2$, слід пам'ятати засоби добування солей, де метал взаємодіє з кислотами. Вибираємо HCl:

$$Ni + 2HCl \rightarrow NiCl_2 + H_2\uparrow$$
$$Ni + 2H^+ \rightarrow Ni^{2+} + H_2\uparrow$$

Перетворення солі $NiCl_2$ у гідроксид $Ni(OH)_2$ слід виконувати при взаємодії з лугами:

$$NiCl_2 + 2NaOH \rightarrow Ni(OH)_2 + 2NaCl$$
$$Ni^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ni(OH)_2\downarrow$$

Перетворення $Ni(OH)_2$ у основну сіль $(NiOH)_2SO_4$ можна здійснити при взаємодії з кислотою H_2SO_4 але додержуючи співвідношення: 2 молекули $Ni(OH)_2$, та 1 молекула H_2SO_4:

$$2Ni(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow (NiOH)_2SO_4 + 2H_2O$$
$$Ni(OH)_2 + H^+ \rightarrow NiOH^+ + H_2O$$

При більшої кількості кислоти отримаємо:

$$(NiOH)_2SO_4 + H_2SO_4 \rightarrow 2NiSO_4 + 2H_2O$$
$$NiOH^+ + H^+ \rightarrow Ni^{2+} + H_2O$$

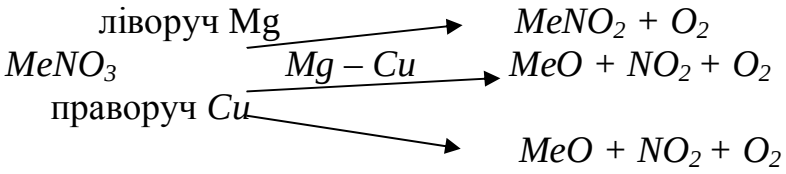
або

$$Ni(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow NiSO_4 + 2H_2O$$
$$Ni(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Ni^{2+} + 2H_2O$$

Ці перетворення слід виконувати при переході від основної солі $(NiOH)_2SO_4$ до середньої $Ni(NO_3)_2$ за допомогою нітрату срібла $AgNO_3$. Утворення солі $Ni(NO_3)_2$ можливе, оскільки друга сполука Ag_2SO_4- нерозчинна у воді.

$$(NiOH)_2SO_4 + H_2SO_4 \rightarrow 2NiSO_4 + 2H_2O$$
$$NiSO_4 + 2AgNO_3. \rightarrow Ni(NO_3)_2 + Ag_2SO_4\downarrow$$
$$2Ag^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow Ag_2SO_4\downarrow$$

Перетворення до оксиду виконується за схемою:



Солі азотної кислоти утворюють різні продукти (залежно від металу в ряду стандартних потенціалів). Оскільки *Ni* перебуває в ряду стандартних електродних потенціалів між *Mg* та *Cu* розклад піде з утворенням оксиду.

$$2Ni(NO_3)_2 \xrightarrow{t} 2NiO + 4NO_2 + O_2$$

Це термічний розклад (під дією високої температури).

Завдання 2. ***Вказати до якого класу неорганічних сполук відноситься речовина.***

Приклад. Вказати, до якого класу неорганічних сполук відносяться речовини в схемі

$$Ni \rightarrow NiCl_2 \rightarrow Ni(OH)_2 \rightarrow (NiOH)_2SO_4 \rightarrow Ni(NO_3)_2 \rightarrow NiO.$$

Розв'язання. В схемі маємо такі речовини: прості та складні. Прості – це метал *Ni (*нікель*).*

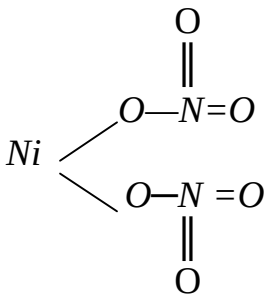
Складні – оксид, гідроксид, солі. *NiO* – оксид нікелю; $Ni(OH)_2$ – гідроксид нікелю – основа нерозчинна у воді; $(NiOH)_2SO_4$ – основна сіль, гідроксисульфат нікелю; $NiCl_2$ та $Ni(NO_3)_2$ – середні солі: хлорид та нітрат нікелю.

Завдання 3. ***Дати назви речовинам, скласти графічні формули***.

Приклад. Дати назви речовинам, скласти графічні формули $NiCl_2$, $Ni(OH)_2$, $(NiOH)_2SO_4$, $Ni(NO_3)_2$, *NiO.*

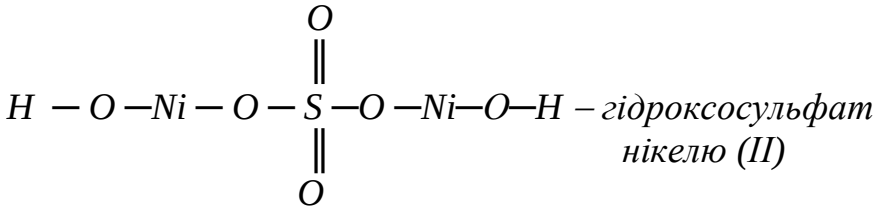
Розв'язання.

Cl — Ni — Cl - хлорид нікелю (II) *Ni = O* – оксид нікелю



$H-O-Ni-O-H$ – гідроксид нікелю

– нітрат нікелю



– *гідроксосульфат нікелю (II)*

Завдання 4. ***Вказати гідроксиди. дати їм характеристику.***

Приклад. Вказати гідроксиди у схемі

$$Ni \rightarrow NiCl_2 \rightarrow Ni(OH)_2 \rightarrow (NiOH)_2SO_4 \rightarrow Ni(NO_3)_2 \rightarrow NiO.$$

Розв'язання. Відповідно до варіантів такою речовиною є $Ni(OH)_2$ – гідроксид нікелю (II), нерозчинний у воді, має світло-зелений колір. Ступінь окиснення нікелю дорівнює +2, нижча з можливих, це вказує на більш основний характер сполуки. Нерозчинна у воді основа є слабким електролітом, дуже слабо дисоціює на йони, тому не змінює колір індикаторів, не взаємодіє з кислотними та амфотерними оксидами, а також солями. Взаємодіє з кислотами, розкладається під час нагрівання.

$$Ni(OH)_2 \xrightarrow{t} NiO + H_2O$$

$Ni(OH)_2$ – не взаємодіє з киснем повітря.

$Ni(OH)_2$ – двокислотна основа – число гідроксигруп, зв'язаних з атомом металу, визначає кислотність основи.

5.4 Індивідуальні завдання

5.4.1 Індивідуальне завдання «Багатоелементні сполуки»

1. Складіть схему перетворень в молекулярному, йонному виді.

2. Вказати до якого класу неорганічних сполук відносяться речовини.

3. Дати назви речовинам, скласти графічні формули сполук кожного класу (за вибором), якщо таких представників одного класу багато.

4. Вказати гідроксиди, дати їм характеристику.

Варіант	Схема перетворень
1	$CdO \rightarrow Cd \rightarrow Cd(NO_3)_2 \rightarrow Cd(OH)_2 \rightarrow [Cd(NH_3)_6](OH)_2$
2	$B \rightarrow H_3BO_3 \rightarrow Na_2B_4O_7 \rightarrow H_3BO_3$
3	$Mg_2Si \rightarrow SiH_4 \rightarrow SiO_2 \rightarrow K_2SiO_3 \rightarrow H_2SiO_3$
4	$Cu \rightarrow CuCl_2 \rightarrow CuO \rightarrow Cu(OH)_2 \rightarrow (CuOH)_2SO_4$
5	$Al \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow Na_3[Al(OH)_6]$
6	$ZnO \rightarrow Zn \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4] \rightarrow ZnSO_4 \rightarrow [Zn(NH_3)_4]SO_4$
7	$HgS \rightarrow Hg \rightarrow Hg(NO_3)_2 \rightarrow HgI_2 \rightarrow K_2[HgI_4]$
8	$CuSO_4 \rightarrow Cu \rightarrow CuCl_2 \rightarrow CuCl$
9	$AgNO_3 \rightarrow Ag \rightarrow AgNO_3 \rightarrow Ag_2S \rightarrow Ag \rightarrow Ag_2SO_4$
10	$Co_2O_3 \rightarrow Co \rightarrow Co(NO_3)_2 \rightarrow Co(OH)_2 \rightarrow Co(OH)_3 \rightarrow CoCl_2$
11	$FeS \rightarrow Fe_2O_3 \rightarrow Fe \rightarrow FeCl_2 \rightarrow Fe(CN)_2$
12	$NiO \rightarrow Ni \rightarrow Ni(NO_3)_2 \rightarrow Ni(OH)_2 \rightarrow Ni(OH)_3$
13	$H_3PO_4 \rightarrow (CaOH)_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 \rightarrow H_3PO_4 \rightarrow P_2O_5$
14	$P_2O_3 \rightarrow Na_3PO_4 \rightarrow Ba_3(PO_4)_2 \rightarrow Ba(H_2PO_4)_2$
15	$Zn(OH)_2 \rightarrow ZnOHNO_3 \rightarrow Zn(NO_3)_2 \rightarrow ZnSO_4 \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow Na_2ZnO_2$
16	$Al_2O_3 \rightarrow NaAlO_2 \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow AlOHCl_2 \rightarrow AlCl_3$
17	$SO_3 \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 \rightarrow Cu(HSO_4)_2 \rightarrow CuSO_4 \rightarrow (CuOH)_2SO_4$
18	$SO_2 \rightarrow K_2SO_3 \rightarrow KHSO_3 \rightarrow SO_2 \rightarrow CaSO_3 \rightarrow Ca(HSO_3)_2$
19	$Sn(OH)_2 \rightarrow Na_2SnO_2 \rightarrow SnSO_4 \rightarrow Sn(HSO_4)_2 \rightarrow SnS$
20	$Be \rightarrow BeO \rightarrow BeSO_4 \rightarrow Be(HSO_4)_2 \rightarrow BeSO_4$
21	$Be(OH)_2 \rightarrow BeOHNO_3 \rightarrow Be(NO_3)_2 \rightarrow BeO$
22	$C \rightarrow CO_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow CaO \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow CaOHNO_3$
23	$Cu \rightarrow CuSO_4 \rightarrow (CuOH)_2SO_4 \rightarrow Cu(OH)_2 \rightarrow CuO$
24	$CaO \rightarrow Ca \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow CaOHCl \rightarrow CaCl_2$
25	$FeS \rightarrow Fe(HS)_2 \rightarrow Fe(OH)_2 \rightarrow FeO \rightarrow Fe_2O_3$
26	$N_2 \rightarrow NO \rightarrow HNO_3 \rightarrow Pb(NO_3)_2 \rightarrow Pb\,SO_4 \rightarrow Pb(HSO_4)_2$
27	$CuS \rightarrow CuO \rightarrow CuSO_4 \rightarrow Cu(HSO_4)_2 \rightarrow Cu(OH)_2$
28	$KHCO_3 \rightarrow K_2CO_3 \rightarrow KOH \rightarrow KH\,SO_4 \rightarrow K_2\,SO_4$
29	$Mg(NO_3)_2 \rightarrow MgOHNO_3 \rightarrow Mg(OH)_2 \rightarrow MgO \rightarrow Mg(HCO_3)_2$
30	$Zn(OH)_2 \rightarrow ZnSO_4 \rightarrow Zn(HSO_4)_2 \rightarrow ZnSO_4 \rightarrow Na_2ZnO_2$

5.4.2 Індивідуальні завдання «Гідроксиди»

1. Скласти формули можливих гідроксидів, дати назву сполукам.
2. Записати графічні формули гідроксидів, вказати ступені окиснення елементів.
3. Визначити, які це гідроксиди, вказати їх основність чи кислотність, відношення до води.
4. За допомогою рівнянь реакцій довести хімічні властивості гідроксидів.
5. Вказати способи отримання гідроксидів, розрахувати їх склад (%).

Варіант	**Елементи**			**Варіант**	**Елементи**		
1	*Li*	*Mn*	S	16	*Fe*	*Be*	*Br*
2	*Be*	*P*	*Co*	17	*Hf*	*I*	*C*
3	*B*	*Fe*	*As*	18	*Bi*	*Cr*	*Cs*
4	*Na*	*N*	*F*	19	*Ba*	*F*	*Cl*
5	*K*	*V*	*Si*	20	*Zn*	*V*	*Ni*
6	*Cu*	*C*	*Co*	21	*Pt*	*Al*	*Ge*
7	*Zn*	*Se*	*Al*	22	*Sb*	*I*	*Ni*
8	*Sn*	*Mg*	*Cl*	23	*Mg*	*Se*	*Cl*
9	*Cu*	*S*	*Sr*	24	*Na*	*Ge*	*Tc*
10	*Ge*	*As*	*Ni*	25	*Zn*	*B*	*Br*
11	*Ag*	*C*	*Te*	26	*Pb*	*Cu*	*Cl*
12	*Cd*	*Rb*	*P*	27	*Sn*	*Ca*	*Br*
13	*Te*	*W*	*Co*	28	*Te*	*I*	*Rb*
14	*B*	*Hg*	*Cl*	29	*Co*	*Re*	*S*
15	*Al*	*N*	*Fe*	30	*Ba*	*Sn*	*S*

5.4.3 Індивідуальні завдання «Солі»

1. Скласти формули середніх, кислих, основних солей.
2. Записати графічні формули та дати назви.
3. Вказати способи отримання цих солей (рівняння хімічних реакцій писати у молекулярній, йонній формі).
4. Обчислити масову частку елемента у цих солях.

Варіант	**Елементи**		**Варіант**	**Елементи**	
1	*Al*	*Mn*	16	*N*	*Ba*
2	*Mg*	*Sb*	17	*Ge*	*S*
3	*Ag*	*V*	18	*Au*	*As*
4	*Be*	*Cl*	19	*Cr*	*Mg*
5	*I*	*Zn*	20	*Fe*	*Cu*
6	*Cd*	*Co*	21	*Co*	*Sb*
7	*Sn*	*Br*	22	*Ni*	*Cs*
8	*F*	*La*	23	*As*	*Na*
9	*Li*	*W*	24	*Ba*	*Ge*
10	*K*	*S*	25	*Pb*	*Hg*
11	*Si*	*Rb*	26	*Bi*	*S*
12	*C*	*Mg*	27	*Ag*	*Ca*
13	*Hg*	*F*	28	*Tc*	*Sn*
14	*P*	*Zn*	29	*Al*	*Tl*
15	*Ti*	*I*	30	*Sc*	*Se*

6 ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕБІГУ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

6.1 Енергетика хімічних реакцій

Хімічними реакціями називаються процеси перетворення речовини, під час яких відбувається розрив старих та утворення нових зв'язків у молекулах. Хімія вивчає реакції, виходячи з макроскопічних явищ, на основі уявлення про властивості молекул, атомів, електронів та ядер. Всі ці частинки певним чином перебігають. Цей перебіг складає основу кінетики хімічних реакцій. Одні реакції відбуваються самочинно з виділенням значної кількості енергії, інші реакції – з поглинанням енергії. Хімічні реакції супроводжуються зміною різних видів енергії:

Виділенням теплоти	-	$C + O_2 = CO_2 + \boldsymbol{Q}$.
Поглинанням теплоти	-	$CaCO_3 = CaO + CO_2 - \boldsymbol{Q}$.
Виділенням УФ-світла	-	$2Mg + O_2 = 2MgO + \boldsymbol{h\nu}$.
Поглинанням УФ-світла	-	$2AgBr + \boldsymbol{h\nu} = 2Ag + Br_2$.
Виділенням електрики	-	$Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$ (у гальванічному елементі).
Поглинанням електрики	-	$2H_2O = 2H_2 + O_2$ (при електролізі).

Під час хімічних реакцій енергія вилучається або поглинається в різних формах, але обов'язково в еквівалентних кількостях.

Згідно з законом збереження енергії домовились всі види енергії, яка виділяється чи поглинається, перераховувати в теплову енергію.

Термодинаміка вивчає різні процеси через дослідження змін енергетичного стану тіл. Ці зміни можна охарактеризувати кількістю теплоти ***Q*** та роботи ***A***. Відповідно назва склалася від грецьких слів «*terme*» – теплота та «*dinamic*» – сила, робота.

Наука о взаємних перетвореннях різних видів енергії при хімічних та фізико-хімічних процесах, в яких мають місце зміни хімічного складу або структури, називається ***хімічною термодинамікою***. Хімічна термодинаміка встановлює напрямок та межі самочинного перебігу реакцій.

Задачі хімічної термодинаміки:

- визначення теплових ефектів реакцій.
- визначення можливості або неможливості перебігу хімічної реакції за даних умов.
- визначення умов, при яких окремі компоненти системи можуть знаходитися у стані рівноваги.

6.1.1 Основні поняття

Термодинамічна система – це тіло або група тіл, що перебувають у тепловій та механічній взаємодії і відокремлені від зовнішнього середовища межею розподілу.

Відкрита система обмінюється масою та енергією з навколишнім середовищем, ***закрита система*** – тільки енергією. В ***ізольованих системах*** потік енергії середовища відсутній.

Системи можуть бути ***гомогенними*** (однорідними) та ***гетерогенними*** (різнорідними).

Сукупність гомогенних частин системи, однакових за складом, хімічними і фізичними властивостями та відокремлених від інших частин системи фізичною поверхнею розподілу, називається ***фазою***.

Система, що складається з кількох фаз, є ***гетерогенною***.

Кожна система характеризується рядом *властивостей*. Такі властивості, які можна вимірювати приладами – *об'єм, температура, тиск, маса, хімічний склад* - називаються ***параметрами стану***.

Властивості, які вимірювати неможливо, але зміни яких в процесі важливо знати, – *внутрішня енергія* (***U***), *ентальпія* (***H***), *ентропія* (***S***), *термодинамічні потенціали* (***G, F***) – називають ***функціями стану***. Це означає, що чисельне значення будь-якої з них для даної системи однозначно визначається чисельними значеннями параметрів системи ***p, T, V (C)***.

У термодинаміці виділяють 4 типа процесів залежно від умов їх перебігу:

1. ***Ізобарний процес*** – зміна стану системи відбувається при сталому тиску ($p = const$, $\Delta p = 0$).

2. ***Ізохорний процес*** йде при сталому об'ємі ($V = const$, $\Delta V = 0$).

3. ***Ізотермічний процес*** протікає при сталій температурі ($T = const$, $\Delta T = 0$).

4. ***Адіабатичний*** – процес, при якому відсутній теплообмін з оточуючим середовищем ($Q = const$, $\Delta Q = 0$).

6.1.2 Теплові ефекти реакцій

При хімічних реакціях йде виділення або поглинання теплоти. Це відбувається за рахунок утворення і розриву зв'язків між атомами, що призводить до утворення нових хімічних сполук, які перебувають у вигідному енергетичному стані. Таким чином, утворення теплоти пов'язано з перебігом реальних процесів в тих чи інших системах.

Кількість теплоти, яка виділяється або поглинається в результаті реакції, називається тепловим ефектом даної хімічної реакції

Кількість теплоти визначається за зміною температури та характеризується в калоріях або в джоулях. ***Калорія*** (кал) – це кількість теплоти, яка необхідна для нагрівання одного граму води на один градус Цельсія. В системі СІ кількість теплоти визначається в джоулях (Дж). Одна калорія еквівалентна 4,18 Дж (1 кал ≈ 4,18 Дж).

За тепловим ефектом хімічної реакції поділяються на 2 групи: ***екзотермічні*** та ***ендотермічні***.

Екзотермічними *називаються реакції, які відбуваються з виділенням теплоти*

Наприклад:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl + 184{,}6 \text{ кДж}$$

Ендотермічними *називаються реакції, які відбуваються з вбиранням теплоти*

Наприклад:

$$1/2N_2 + 1/2O_2 = NO - 90{,}4 \text{ кДж}$$

Хімічні рівняння, в яких зазначається кількість виділеної або ввібраної теплоти називаються ***термохімічними***

Знак **„+”** перед значенням теплового ефекту в правій частини рівняння показує, що теплота виділяється, тобто є продуктом реакції.

Знак **„–”** в правій частини реакції вказує, що реакція йде з поглинанням теплоти, тобто ендотермічна.

Значення теплового ефекту в термохімічному рівнянні відповідає такій кількості реагентів та продуктів, що визначаються стехіометричними коефіцієнтами. Якщо для рівняння

$$1/2N_2 + 1/2O_2 = NO - 90{,}4 \text{ кДж},$$

кількість теплоти, що поглинається, дорівнює 90,4 кДж, то взаємодію азоту з киснем можна записати таким чином

$$N_2 + O_2 = 2NO - 180{,}8 \text{ кДж}.$$

В термохімічних рівняннях крім символів хімічних елементів та теплового ефекту вказують також агрегатний стан речовин

$$H_{2\,(г)} + 1/2O_{2\,(г)} = H_2O_{\,(г)} + 246 \text{ кДж}.$$
$$H_{2\,(г)} + 1/2O_{2\,(г)} = H_2O_{\,(р)} + 286 \text{ кДж}.$$

Різниця теплових ефектів цих рівнянь дорівнює теплоті, яка виділяється при конденсації 1 моль води:

$$286 - 246 = 40 \text{ (кДж)}.$$

В енергетичному спектрі природних явищ теплові ефекти можуть змінюватися від $\mathbf{10^{-23}}$ кДж (рух молекул газу при кімнатній температурі) до $\mathbf{10^{10}}$ кДж (космічне випромінювання).

При хімічних реакціях ці зміни відбуваються в вузькому інтервалі: від **10** до $\mathbf{10^3}$ кДж/моль.

В практиці користуються поняттями «теплота утворення» і «теплота згоряння».

> ***Теплота утворення*** *– це кількість теплоти, яка виділяється або поглинається під час утворення одного моль сполуки з простих речовин*

Наприклад, теплота утворення 1 моль рідкої води з 1 моль (2 г) водню і 0,5 моль (16 г) кисню дорівнює 286 кДж:

$$H_{2\,(г)} + 1/2O_{2\,(г)} = H_2O_{\,(р)} + 286 \text{ кДж}.$$

> ***Теплотою згоряння*** *називається кількість теплоти, яка виділяється під час згоряння* 1 *моль речовини*

Наприклад, теплота згоряння ацетилену дорівнює 1300 кДж

$$C_2H_{2\,(г)} + 2{,}5O_{2\,(г)} = H_2O_{(г)} + 2CO_{2\,(г)} + 1300 \text{ кДж}.$$

Теплоти утворення і згоряння – важливі фізичні величини, і їх чисельні значення можна знайти у відповідних довідниках.

6.1.3 Внутрішня енергія

Кожна система має певний запас енергії, яку називають *внутрішньою енергією* (***U***).

Під ***внутрішньою енергією*** розуміють повний запас енергії системи (без гравітаційної енергії). Вона складається з енергії поступного, коливного і обертального руху частинок, тобто з кінетичної енергії частинок, а також потенційної, зумовленою силами тяжіння, відштовхування і ядерними силами, які діють у ядрах атомів.

Внутрішня енергія залежить від *маси* і *стану* системи, який визначається за допомогою трьох параметрів: ***V*** – об'єму, ***p*** – тиску і ***T*** – температури:

$$\boldsymbol{U = f\,(V, p, T)}$$

Абсолютне значення внутрішньої енергії визначити неможливо, тому що енергія і маса складають єдність вічно рухомої матерії, з якої неможливо вичерпати всю енергію. Однак, можна визначити зміну внутрішньої енергії, якщо система переходить з одного стану в інший

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Внутрішня енергія є ***термодинамічною функцією стану*** системи. Це означає, що зміна внутрішньої енергії ΔU залежить лише від кінцевого і початкового станів системи і не залежить від шляху проходження цього процесу.

Джоуль (1845) експериментально довів, що внутрішня енергія ідеальних газів при сталій температурі не залежить ні від тиску, ні від об'єму (закон Джоуля).

Основні форми енергії – *теплота* і *робота*. Ці поняття стосуються не систем, а процесів.

Робота A є кількісною мірою передачі впорядкованого руху. Для хімічних реакцій найбільш характерна робота розширення.

$$A = p \cdot \Delta V \qquad (p = const),$$

де ΔV – зміна об'єму системи.

При ізохорному процесі ($V = const$), коли $\Delta V = 0$, тоді $A = 0$ робота дорівнює нулю.

Теплота Q – це кількісна міра передачі безладного руху, яка здійснюється хаотичним рухом молекул і відбувається при контакті двох тіл з різною температурою.

Значення теплоти і роботи залежать від ходу процесу, тобто Q і A не є функціями стану.

6.1.4 Перший закон термодинаміки. Термохімічні закони

Перший закон термодинаміки є законом збереження енергії. Різні види енергії, які характеризують рух матерії, взаємно перетворюються в еквівалентних кількостях. Перший закон термодинаміки встановлює зв'язок між кількістю теплоти Q, яка виділяється чи поглинається в процесі роботи системи, і кількістю виконаної роботи A, що призводить до зміни внутрішньої енергії U системи. Аналітичний вираз першого закону термодинаміки має вигляд

$$Q = \Delta U + A$$

Теплота, яка витрачається чи накопичується системою, йде на зміну внутрішньої енергії та виконання роботи

Для ізобарного процесу перший закон термодинаміки можна записати

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

Суму $U + p \cdot V$ називають ентальпією H (тепловмістом) системи:

$$H = U + p \cdot V$$

Величина H є функцією змінних U, V і T. $H = f(U, V, T)$. Зміна ентальпії ΔH визначає тепловий ефект хімічної реакції в ізобарних умовах.

Ентальпія – енерговміст системи, така сама властивість, як тиск p, об'єм V, температура T. Вона відображає взаємний вплив атомів в молекулі. Ентальпія є функцією стану системи:

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

Згідно закону термодинаміки, зміна ентальпії дорівнює тепловому ефекту реакції в ізобарних умовах, але із зворотнім знаком:

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

Для ізохорного процесу $A = 0$ $(p \cdot \Delta V)$ і тоді згідно з першим законом:

$$Q_V = \Delta U.$$

Тобто теплота реакції в ізохорно-ізотермічному процесі дорівнює зміні внутрішньої енергії системи.

Існує залежність між тепловими ефектами при ізобарних та ізохорних умовах:

$$Q_p = Q_V - RT(n_2 - n_1),$$

де n_2 і n_1 – кількість моль газоподібних речовин після і до реакції.

Отже співвідношення між тепловими ефектами при сталому об'ємі Q_V і при сталому тиску Q_p залежить від різниці Δn.

Термохімічні закони є окремою формою закону збереження енергії.

Закони термохімії

Закон Лавуазьє-Лапласса (1784 р):

Якщо при утворенні складної сполуки з простих речовин виділяється певна кількість теплоти (енергії), то така сама кількість енергії поглинається при її розкладі на прості речовини

$$\Delta H^0_{298\ утв} = -\Delta H^0_{298\ розкл.}$$

Закон Гесса (1840 р):

Тепловий ефект хімічної реакції (тобто зміна ентальпій або внутрішньої енергії) системи залежить лише від початкового та кінцевого станів реагуючих речовин та продуктів реакцій, але не залежить від шляху перетворення речовин, тобто не залежить від проміжних стадій реакцій

Оскільки ΔU та ΔH не залежать від шляху переходу системи з одного стану в інший, то закон Гесса є наслідком першого закону термодинаміки.

Значення закону Гесса полягає в тому, що за його допомогою можна розрахувати теплові ефекти, які неможливо визначити експериментально.

<u>Наслідки з закону Гесса</u>:

1. ***Закон Лавуазьє-Лапласса*** є першим наслідком закону Гесса: *ентальпія утворення речовини дорівнює ентальпії її розкладу з протилежним знаком:*

$$\Delta H^0_{298\ утв} = -\Delta H^0_{298\ розкл.}$$

2. ***Правило Гесса***

Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці між сумою теплот утворення всіх продуктів реакції, помножених на відповідні стехіометричні коефіцієнти, та сумою теплот утворення вихідних речовин з урахуванням їх стехіометричних коефіцієнтів:

$$\Delta H_{х.р} = \sum n\Delta H_{утв\ (кінц.)} - \sum n\Delta H_{утв\ (вихідн.)}$$

Для термохімічних обчислень часто використовують наслідки із закону Гесса. Але для початку треба визначити основні поняття термохімії: ентальпія утворення хімічної сполуки, ентальпія хімічної реакції, термохімічні рівняння.

Ентальпія утворення хімічної сполуки – це кількість теплоти, яка виділяється чи поглинається при утворенні 1 моль складної речовини з простих речовин стійких за даних умовах при сталому тиску ($p = const$).

Зміна ентальпії при стандартних умовах (p = 101325 Па, T = 298 К) на 1 моль речовини називається ***стандартною ентальпією утворення*** хімічної речовини та позначається ΔH^0_{298}, кДж/моль або $\Delta H^0_{утв}$.

Чим менша стандартна ентальпія утворення речовини, тим більш стійка речовина. ΔH^0_{298} − *характеризує термічну стійкість сполуки*.

Стандартні ентальпії утворення простих речовин дорівнюють нулю, а складних речовин – довідкові величини.

Ентальпія характеризує прагнення частинок до укрупнення та є *мірою впорядкованості системи*. Ентальпія є мірою енергії, яку накопичила речовина.

Ентальпія залежить від температури, тиску, агрегатного стану, природи речовини.

Ентальпія хімічної реакції – кількість теплоти, яка виділяється чи поглинається при хімічній реакції при умовах, що реакція йде по заданому рівнянню та відноситься до кількості речовин, що приймають участь в реакції.

Вона позначається $\Delta H_{хім.р.}$ та вимірюється в кДж (Дж). Теплові ефекти хімічних реакцій змінюються в достатньо широких межах залежно від природи процесів. В енергетичному спектрі природних явищ теплові ефекти хімічних реакцій займають вузький інтервал від **10** до $\mathbf{10^3}$ кДж.

Хімічні рівняння, в яких наводяться значення теплових ефектів реакції, називають ***термохімічними***.

В термохімічних рівняннях символи хімічних елементів означають мольні кількості речовин, які вступають в реакцію без залишку та утворюються в результаті неї. Тому в таких рівняннях можуть бути дрібні коефіцієнти. Наприклад:

В термохімії записують рівняння:

$$H_{2\,(г)} + 1/2O_{2\,(г)} = H_2O_{\,(р)} + 286 \text{ кДж}.$$

В термодинаміці записують

$$H_{2\,(г)} + 1/2O_{2\,(г)} = H_2O_{\,(р)},\ \Delta H = -286 \text{ кДж}.$$

В термохімічних рівняннях біля формул сполук та простих речовин вказується агрегатний стан: *г* – газоподібний; *р* – рідина; *кр. (тв.)* – кристалічний (твердий).

Наприклад:

$$CH_{4\,(г)} + 2O_{2\,(г)} = 2H_2O_{(р)} + CO_{2\,(г)};\ \Delta H = -890 \text{ кДж}.$$

З термохімічними рівняннями можна поводитися як з алгебраїчними рівняннями – складати, вилучати, помножувати.

Теплота згоряння $\Delta H_{зг.}$ − це тепловий ефект реакції окиснення даної сполуки киснем й утворенням вищих оксидів відповідних елементів або сполук цих оксидів.

Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці між сумою теплот згоряння початкових речовин та сумою теплот згоряння продуктів реакції з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів

Якщо здійснюються дві реакції, що приводять із різних початкових до однакових кінцевих станів, то різниця між їх тепловими ефектами являє собою тепловий ефект переходу з одного початкового стану в інший. Це дозволяє обчислити процеси, які неможливо практично здійснити. Наприклад, перетворення графіту в алмаз:

$$C_{(графіт)} + O_{2\,(г)} = CO_{2\,(г)} + 393{,}51 \text{ кДж},$$
$$C_{(алмаз)} + O_{2\,(г)} = CO_{2\,(г)} + 395{,}34 \text{ кДж},$$
$$C_{(графіт)} - C_{(алмаз)} = -1{,}83 \text{ кДж}.$$

6.1.5 Другий закон термодинаміки

Другий закон термодинаміки є постулатом. Історично його пов'язують з ім'ям Клаузіуса, який один з перших проаналізував праці Карно та сформулював його (1850 р):

Теплота не може спонтанно переходити від менш нагрітого тіла до більш нагрітого

$$\frac{A}{Q} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_2},$$

де Q_1 – кількість теплоти, яка взята у нагрівача з температурою T_1,

Q_2 – кількість теплоти, що віддається теплоприймачу з температурою T_2,

$Q_1 - Q_2 = A$ – робота, що здійснюється нагрітим тілом,

$\frac{A}{Q}$ – відношення, що показує, яка частина поглинутої енергії нагрівника виконала корисну роботу.

З аналітичного виразу другого закону отримуємо:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

Відношення кількості переданої теплоти до температури нагрівача має назву *приведеної теплоти*.

В 1865 р. Клаузіус вводить функцію ***„S”***, яка дістає назву ***ентропії*** (від грецького - перетворення). Ентропія не залежить від шляху, тобто має властивості функції стану. ΔS вимірюється в Дж/(моль·К)

$$\Delta S = \frac{Q}{T},$$

В ізольованій системі, тобто системі, яка не обмінюється з іншими системами ні речовиною, ні енергією, загальний запас енергії незмінний. Внутрішня енергія такої системи стала ($U = const$), сталий об'єм ($V = const$), тобто $\Delta U = 0$.

Весь запас внутрішньої енергії можна поділити на вільну та зв'язану енергію.

Вільна енергія – та, яка дорівнює роботі A при $T = const$.

Зв'язана енергія – та частина внутрішньої енергії U, приріст якої дорівнює теплоті. Зв'язану енергію можна представити як

$T \cdot \Delta S$, де S – ентропія.

Ентропія – кількісна міра невпорядкованості, міра ймовірності стану системи

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

− величина пропорційна логарифму рівноймовірних мікростанів (W), якими може бути реалізовано даний макростан. K – стала Больцмана

$$K = \frac{R}{N_A},$$

де R – універсальна газова стала,

N_A – число Авогадро.

Ентропія характеризує ймовірність стану системи, її рухливість. Чим більше S, тим більш хаотичне розташування структурних одиниць.

Макростан системи характеризується температурою T, об'ємом V, тиском p і т.ін.

Мікростан характеризується станом кожної частинки, її координатами, швидкістю.

Одному й тому же макростану відповідає велике число різних мікростанів.

Ентропія зростає при зміні агрегатного стану від твердого до газоподібного:

тверде $\rightarrow$ рідина $\rightarrow$ газ, тобто $S_m < S_p < S_г$.

Вона змінюється пропорційно зміні об'єму:

$$\Delta S \approx \Delta V$$

За зміною ентропії можна зробити висновок про те, чи буде процес самодовільним за адіабатичних (відсутній теплообмін) умов:

якщо $\Delta S > 0$, процес самовільний;

якщо $\Delta S < 0$, процес не йде;

якщо $\Delta S = 0$ – система в рівновазі, тобто процес оборотний.

Зміна ентропії хімічного процесу дорівнює різниці між сумою ентропій продуктів реакції та сумою ентропій початкових речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів

$$\Delta S_{х.р} = \sum n\Delta S_{прод.} - \sum n\Delta S_{поч.реч.}$$

6.1.6 Термодинамічні потенціали

Напрямок, в якому самодовільно перебігає реакція, визначається сумісною дією двох факторів:

− тенденцією до переходу системи в стан з найменшою внутрішньою енергією (з найменшою ентальпією);

− тенденцією досягнення найбільш ймовірного стану (к зростанню ентропії).

Найбільш стійкому рівноважному стану системи за даних умов (*p, T*) відповідає рівність:

$$\underset{\text{ентальпійний фактор}}{\Delta H} = \underset{\text{ентропійний фактор}}{T\Delta S},$$

Різниця між ними: $\Delta H - T\Delta S = \Delta G$

є критерієм напрямку та самовільного перебігу *ізобарно-ізотермічного* процесу.

Термодинамічна функція стану системи

$$G = H - T \cdot S; \qquad G = f(p, T)$$

називається енергією Гіббса або ізобарно-ізотермічним потенціалом. А зміна енергії Гіббса при хімічних реакціях ΔG – ***енергією Гіббса хімічної реакції.*** G – вільна частина внутрішньої енергії, запас вільної енергії системи.

Фізичний зміст енергії Гіббса – є максимально корисна робота при зворотному та ізотермічному процесі.

$$\Delta G_{p,\ T} = -A_{макс}$$

Рівність ентальпійного та ентропійного факторів

$$\Delta H = T\Delta S$$

можна записати як

$$\Delta U + p\Delta V = T\Delta S$$

Для ізохорно ($V = const$, $\Delta V = 0$) – ізотермічних ($T = const$) процесів рівняння приймає вигляд

$$\Delta U = T\Delta S$$

Різниця між ними:

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

є критерієм напрямку та межі самовільного перебігу процесів та називається ***ізохорно-ізотермічним потенціалом*** або „вільною" ***енергією Гельмгольца*** хімічної реакції, а термодинамічна функція стану системи:

$$F = U - T \cdot S; \qquad F = f(V, T)$$

енергією Гельмгольца.

Ці функції стану системи називаються *характеристичними*, оскільки вони визначають стан системи, напрямок та межі перебігу процесів, максимальну роботу системи.

Хімічна сполука поряд з ΔH^0_{298} утворення характеризується ***енергією Гіббса утворення***, яка дорівнює зміні енергії Гіббса при утворенні 1 моль сполуки із простих речовин та визначається у кДж/моль. Як і ентальпія, ізобарно-ізотермічні потенціали *простих речовин* у сталому стані прийнято за нуль ($\Delta G_{утв.} = 0$).

Енергія Гіббса утворення характеризує *хімічну стійкість (хімічну спорідненість) речовини.*

Оскільки вільна енергія є функцією стану системи, то її зміну можна визначити так само, як і зміну ентальпії та ентропії:

$$\Delta G_{х.р} = \sum n\Delta G_{прод.} - \sum n\Delta G_{поч.реч.}$$

З рівняння $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ випливає, що при сталих температурі та тиску реакція відбувається самовільно в бік зменшення енергії Гіббса.

Якщо $\Delta G < 0$, то реакція відбувається зліва направо (самовільно);

якщо $\Delta G > 0$, то процес зворотний або в прямому напрямку заборонений; якщо $\Delta G = 0$, тобто протилежні сили дорівнюватимуть

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

і система знаходиться в стані рівноваги

Це є термодинамічною умовою хімічної рівноваги. Тут чітко виражений закон діалектики «єдності і боротьби протилежностей». Якщо ентропія є мірою невпорядкованості системи, то ентальпія є мірою порядку.

Можливість чи неможливість перебігу хімічних реакцій можна визначити за знаком функцій ΔH та ΔS (перевагою ентальпійного чи ентропійного факторів).

Таблиця 6.1 - **Напрямок перебігу реакцій**

Знак функції			**Можливість процесу**
ΔH	ΔS	ΔG	
−	+	−	Можливо при будь-яких температурах
+	−	+	Неможливо при будь-яких температурах
−	−	±	Можливо при досить низьких температурах
+	+	±	Можливо при досить високих температурах

Таблиця 6.2. – Стандартні ентальпії утворення $\Delta H°_{298}$, ентропії $S°_{298}$ та вільна енергія утворення $\Delta G°_{298}$ деяких речовин та йонів при 298 К (25°С)

Речовина	ΔH^0_{298} кДж/моль	S^0_{298} Дж/(моль·К)	ΔG^0_{298} кДж/моль
1	**2**	**3**	**4**
$A1_2O_3$ (к.)	-1676,0	50,9	-1582,0
CH_4 (г.)	-74,9	186,2	-50,8
C_2H_4(г.)	52,3	219,4	68,1
C_2H_2 (г.)	+226,8	200,8	+209,2
C_2H_6 (г.)	-89,7	229,5	-167,9
C_6H_6 (р.)	82,9	269,2	129,7
C_2H_5OH (р.)	-277,6	160,7	-174,8
C_2H_5OH (г.)	-235,3	282,0	-168,62
CH_3OH (г.)	-201,2	237,7	-161,88
CH_3OH (р.)	-238,6	126,8	-166,1
CH_3COOH (р.)	-486,6	159,7	-392,1
CO (г.)	-110,5	197,5	-137,1
CO_2 (г.)	-393,5	213,7	-394,4
$CaCO_3$ (к.)	-1207,0	88,7	-1127,7
CaF_2 (к.)	-1214,6	68,9	-1161,9
CaO (к.)	-635,5	39,7	-604,2
$Ca(OH)_2$ (к.)	-986,6	76,1	-896,8

Продовження таблиці 6.2

Речовина	ΔH^0_{298} кДж/моль	S^0_{298} Дж/(моль·К)	ΔG^0_{298} кДж/моль
1	**2**	**3**	**4**
$CaC1_2$ (к)	-785,8	113,8	-750,2
CuO (к.)	-162,0	42,6	29,9
FeO (к.)	-264,8	60,8	-244,3
Fe_2O_3 (к.)	-322,2	87,4	-740,3
Fe_3O_4 (к.)	-1117,1	146,2	-1014,2
HBr (г.)	-36,3	198,6	-53,3
HCl (г.)	-92,3	186,8	-95,2
HF (г.)	-270,7	178,7	-272,8
HI (г.)	26,6	206,5	1,8
H_2O (г, п.)	-241,8	188,7	-228,6
H_2O (р)	-285,8	70,1	-237,3
H_2S (г.)	-21,0	205,7	-33,8
$MgCl_2$ (к.)	-641,1	89,9	-591,6
MgO (к.)	-601,8	26,9	-569,6
$MgCO_3$ (к)	-1096,2	65,7	-1029,0
NH_3 (г.)	-46,2	192,6	-16,7
NH_4NO_3 (к.)	-365,4	151,0	-183,8
NH_4Cl (к)	-314,2	95,8	-203,2
N_2O (г.)	82,0	219,9	104,1
NO (г.)	90,3	210,6	86,6
N_2O_3 (г.)	83,3	307,0	140,5
N_2O_4 (г.)	9,65	304,0	99,56
NO_2 (г.)	33,5	240,2	51,5
NiO (к.)	-239,7	38,0	-211,6
TiO_2 (к)	-943,9	50,3	-888,6
PbO (к.)	-219,3	66,1	-189,1
SO_2 (г.)	-296,9	248,1	-300,2
SO_3(г)	-394,8	256,0	-370,0
ZnO (к.)	-350,6	43,6	-320,7
AgCl (т.)	-126,9	96,0	-109,6
Ag^+	105,90	73,93	77,11
$A1^{3+}$	-524,7	-313,4	-481,2
AsO_4^{3-}	-870,3	-144,8	-636,0
CO_3^{2-}	-676,3	-53,1	-528,1
Ca^{2+}	-542,9	-55,2	-553,1
Cl^-	-167,46	55,1	-131,2
Cu^{2+}	64,4	-98,7	64,98

Продовження таблиці 6.2

Речовина	ΔH^0_{298} кДж/моль	S^0_{298} Дж/(моль·К)	ΔG^0_{298} кДж/моль
1	**2**	**3**	**4**
Fe^{2+}	-87,9	-113,4	-84,94
Fe^{3+}	-47,7	-293,3	-10,5
H^+	0	0	0
Hg_2^{2+}	168,2	74,2	154,2
K^+	-251,2	102,5	-282,3
Li^+	-278,4	14,2	-293,8
Mn^{2+}	-218,8	-79,9	-223,4
MnO_4^-	-518,4	190,0	-425,1
Ni^{2+}	-53,2	-1261	-45,6
NO_2^-	-106,3	125,1	-35,3
NO_3^-	-206,6	146,4	-110,5
Na^+	-239,66	60,2	-261,87
OH^-	-229,94	-10,54	-157,3
PO_4^{3-}	-1284,1	-218,0	-1025,5
SO_4^{2-}	-907,5	17,2	-743,0
HSO_3^-	-628,0	132,4	-527,3
PCl_5 (г)	-369,45	362,9	-324,55
PCl_3 (г)	-277,0	311,7	-286,27
Sn^{2+} (р)	-10,5	-22,7	-27,3
Sn^{4+} (р)	-2,43	-226,1	-2,4
$SnCl_4$ (р)	-528,9	299,6	-257,7
Zn^{2+}	-153,74	-110,67	-127,3
$PbCO_3$ (к)	-699,6	131,0	-625,9
$PbSO_4$ (к)	-920,6	148,7	-813,8

6.1.7 Термохімічні розрахунки

З використанням теплових ефектів реакцій:

1) розраховують стандартні молярні ентальпії утворення речовин;

2) порівнюють стандартні молярні ентальпії утворення подібних речовин та роблять висновок про їх термічну стійкість;

3) рахують тепловий баланс технологічних процесів;

4) роблять оцінку калорійності палива, визначають теплоту згоряння;

5) визначають тип хімічного зв'язку в молекулах:

6) встановлюють напрямок хімічних процесів.

Приклади розв'язання завдань

Приклад 1.

Користуючись даними табл. 6.2. ***розрахувати ентальпію хімічної реакції та зробити висновок який це процес***:

$$3Fe(NO_3)_{2\,(р)} + 4HNO_{3\,(р)} = 3Fe(NO_3)_{3\,(р)} + NO_{\,(г)} + 2H_2O_{(р)}$$

Розв'язок.

Доцільно використати для розрахунку $\Delta H_{х.р.}$ алгоритм-послідовність дій:

1. Записуємо молекулярне рівняння реакції, враховуючи агрегатний стан речовин:

$$3Fe(NO_3)_{2\,(р)} + 4HNO_{3\,(р)} = 3Fe(NO_3)_{3\,(р)} + NO_{\,(г)} + 2H_2O_{(р)}$$

2. Записуємо повне молекулярно-йонне рівняння:

$$3Fe^{2+} + 6NO_3^- + 4H^+ + 4NO_3^- = 3Fe^{3+} + 9NO_3^- + NO + 2H_2O$$

3. Далі пишемо скорочене рівняння:

$$3Fe^{2+} + NO_3^- + 4H^+ = 3Fe^{3+} + NO + 2H_2O$$
$$-87{,}9 \quad -206{,}6 \quad 0 \quad -47{,}7 \quad +90{,}4 \quad -286$$

4. Вказуємо ΔH^0_{298} під хімічними формулами речовин в кДж/моль, які знайшли в таблиці 6.2.

5. Записуємо правило Гесса в загальному вигляді:

$$\Delta H_{х.р} = \sum n\Delta H^0_{298\ кінц.прод.} - \sum n\Delta H^0_{298\ поч.реч.}$$

6. Записуємо правило Гесса для даного рівняння:

$$\Delta \mathrm{H}_{\mathrm{x.p}} = \left[3\Delta \mathrm{H}(Fe^{3+}) + \Delta \mathrm{H}(NO) + 2\Delta \mathrm{H}(H_2O)\right] -$$
$$- \left[3\Delta \mathrm{H}(Fe^{2+}) + 4\Delta \mathrm{H}(H^{+}) + \Delta \mathrm{H}(NO_3^{-})\right]$$

7. Підставимо чисельні значення $\Delta \boldsymbol{H}^{\boldsymbol{0}}_{\boldsymbol{298}}$ речовин і рахуємо $\boldsymbol{\Delta H_{x.p.}}$**:**

$$\Delta \boldsymbol{H}_{\boldsymbol{x.p.}} = \left[3 \cdot (-47{,}7) + 90{,}4 + 2 \cdot (-286)\right] - \left[3 \cdot (-87{,}9) + 4 \cdot 0 + (-206{,}5)\right] =$$
$$= -624{,}7 - (-470{,}3) = -154{,}4 \text{ кДж}$$

8. Формулюємо висновок: оскільки $\boldsymbol{\Delta H_{x.p.}} < 0$, то процес екзотермічний (так як $\Delta H_{x.p.} = -Q$).

Приклад 2.

Визначити зміну енергії Гіббса хімічної реакції та можливість самодовільного перебігу реакції при стандартних умовах:

$$CO_{(г)} + 3H_{2\,(г)} = CH_{4\,(г)} + H_2O_{\,(г)}$$

Розв'язок.

За правилом Гесса

$$\boldsymbol{\Delta G_{x.p}} = \sum \boldsymbol{n \Delta G_{прод.}} - \sum \boldsymbol{n \Delta G_{поч.реч.}}$$

Визначаємо $\boldsymbol{G_{x.p.}} = [\Delta G(CH_4) + \Delta G(H_2O)] - [\Delta G(CO) + 3\Delta G(H_2)]$

-50,8 -228,6 -137,1 0

Підставляємо значення ΔG^{0}_{298} речовин із табл. 6.2

$$\boldsymbol{G_{x.p.}} = [-50{,}8 + (-228{,}6)] - [-137{,}1 + 3 \cdot 0] =$$
$$= -279{,}4 - (-137{,}1) = -142{,}3 \text{ кДж}.$$

Висновок: оскільки $\boldsymbol{G_{x.p.}} < \boldsymbol{0}$**,** то процес при стандартних умовах можливий зліва направо (в прямому напрямку).

Приклад 3.

Використовуючи значення ентальпійних та ентропійних факторів у стандартних умовах, ***визначити температуру, при якій наступає хімічна рівновага*** для реакції:

$$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$$
червоно-бурий прозорий

Розв'язок.

Вираховуємо $\boldsymbol{\Delta H_{x.p}} = \boldsymbol{\Delta H}^{0}_{298}(\mathrm{N_2O_4}) - 2\boldsymbol{\Delta H}^{0}_{298}(\mathrm{NO_2})$;

$\boldsymbol{\Delta H_{x.p}} = (9650 - 2 \cdot 33820) = -57990$ Дж/моль.

Визначаємо $\boldsymbol{\Delta S_{x.p.}} = (304{,}01 - 2 \cdot 240{,}18) = -176{,}35$ Дж/моль·К.

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

ΔG = -57990 + 298·176,35 = −5437,5 Дж/моль.

Отже, $\Delta G < 0$ і реакція відбувається в прямому напрямку. Рівновага встановиться при$\Delta G = 0$, тобто $\Delta H = T\Delta S$ при температурі

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{-57990}{-176,35} = 328,8\ \text{K}$$

Висновок: Треба збільшити температуру на 30 °С (328 – 298), щоб енергія Гіббса зменшилась на 5,44 кДж/моль. Реакція за таких умов досягає рівноваги. Збільшення температури приведе до утворення значної кількості NO_2 ($\Delta G > 0$) і реакція середовища змінить забарвлення.

Приклад 4.

Визначити ентальпію утворення 4 кг Fe_2O_3.

Розв'язок.

Для визначення ентальпії утворення певної кількості речовини необхідно розрахувати число моль речовини:

$$n = \frac{m}{M} \quad або \quad n = \frac{V}{V_m}.$$

Знаючи, що стандартна ентальпія утворення речовини ΔH^0_{298} відноситься до 1 моль речовини, розрахуємо $\Delta H_{утв}$ за формулою

$$\Delta H_{утв} = n \cdot \Delta H^0_{298} = \frac{m}{M} \cdot \Delta H^0_{298}.$$

$\Delta H^0_{298}(Fe_2O_3)$ = − 322,2 кДж/моль

M (Fe_2O_3) = 160 г/моль

$$\Delta H_{утв} = \frac{4000}{160} \cdot (-822,2) = -20555\ \text{кДж}.$$

Відповідь: ентальпія утворення 4 кг Fe_2O_3 складає -20555 кДж.

Приклад 5.

Визначити ентальпію розкладу 112 л амоніаку.

Розв'язок.

Рахуємо кількість речовини амоніаку (див. прикл. 4)

$$n = \frac{V}{V_m} = \frac{112}{22,4} = 5\ моль.$$

Визначаємо ентальпію утворення 5 моль NH_3:

$$\Delta H^0_{298}(NH_3) = -46{,}2 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta H_{утв} = 5 \cdot (-46{,}2) = -231 \text{ кДж.}$$

Оскільки $\Delta H_{утв} = -\Delta H_{розкл.}$, то $\Delta H_{розкл.} = 231$ кДж.

Відповідь: ентальпія розкладу 112 л амоніаку становить 231 кДж.

Приклад 6.

Скласти термохімічне рівняння, якщо при взаємодії заліза масою 2,1 г з сіркою виділяється 3,77 кДж.

Розв'язок:

Записуємо хімічне рівняння

$$Fe + S \rightarrow FeS$$

M (*Fe*) = 56 г/моль.

Рахуємо кількість речовини заліза, що вступила в реакцію

$$n = \frac{m}{M} = \frac{2{,}1}{56} = 0{,}0375 \text{ моль}.$$

По реакції 1 моль заліза утворює 1 моль *FeS*.

Складаємо пропорцію:

при взаємодії 0,0375 моль *Fe* – виділилося 3,77 кДж теплоти

1 моль *Fe* – ***x*** кДж.

$$x = \frac{3{,}77}{0{,}0375} = 100{,}5 \text{ кДж.}$$

Записуємо термохімічне рівняння:

$$Fe + S \rightarrow FeS + 100{,}5 \text{ кДж,}$$

або $$Fe + S \rightarrow FeS; \quad \Delta H = -100{,}5 \text{ кДж,}$$

оскільки $\Delta H = -Q$.

Відповідь: термохімічне рівняння взаємодії заліза з сіркою має вигляд:

$$Fe + S \rightarrow FeS + 100{,}5 \text{ кДж.}$$

Приклад 7.

Термохімічне рівняння реакції розкладу карбонату кальцію:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2; \quad \Delta H = 157 \text{ кДж.}$$

Яка кількість теплоти витрачається на розклад 325 г $CaCO_3$?

Розв'язок.

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2;$$

M ($CaCO_3$) = 100 г/моль.

Визначаємо кількість речовини, що вступає в реакцію:

$$n = \frac{m(CaCO_3)}{M(CaCO_3)} = \frac{325}{100} = 3{,}25 \text{ моль.}$$

Рахуємо $\Delta H_{розкл} = n \cdot \Delta H^0_{розкл} = 3{,}25 \cdot 157 = 510{,}25$ кДж.

Відповідь: на розклад 325 г $CaCO_3$ витрачено 510,25 кДж теплоти.

Приклад 8.

Реакція згорання метану визначається термохімічним рівнянням:

$$CH_{4\,(г)} + 3O_{2\,(г)} = CO_2 + 2H_2O_{\,(р)}; \quad \Delta H_{х.р.} = -890{,}2 \text{ кДж.}$$

Визначити теплоту утворення метану, якщо відомі значення теплот утворення CO_2 та $H_2O_{(р)}$: $\Delta H^0_{298}(CO_2) = -393{,}5$ кДж/моль;

$$\Delta H^0_{298}(H_2O)_{(р)} = -285{,}8 \text{ кДж/моль.}$$

Розв'язок.

Треба визначити тепловий ефект реакції, термохімічне рівняння якої має вигляд:

$$C_{(графіт)} + 2H_{2\,(г)} = CH_{4\,(г)}; \qquad \Delta H = ?,$$

виходячи зі слідуючих даних:

1) $CH_{4\,(г)} + 2O_{2\,(г)} = CO_{2\,(г)} + 2H_2O_{(р)}$; $\Delta H_{х.р.} = -890{,}2$ кДж.
2) $C_{(графіт)} + O_{2\,(г)} = CO_{2\,(г)}$; $\Delta H_{х.р.} = -393{,}5$ кДж.
3) $H_{2\,(г)} + 1/2\ O_{2\,(г)} = H_2O_{(р)}$; $\Delta H_{х.р.} = -285{,}8$ кДж.

Виходячи з закону Гесса із термохімічними рівняннями можна поводитися як з алгебраїчними.

Для одержання результату треба рівняння (3) помножити на **2**, а потім суму (2) і (3) рівнянь вилучити з рівняння (1):

$$CH_{4\,(г)} + 2O_{2\,(г)} - C_{(графіт)} - 2\,H_{2\,(г)} - 2\,O_{2\,(г)} = CO_{2\,(г)} + 2H_2O_{(р)} - CO_{2\,(г)} - 2H_2O_{(р)}$$

$$\Delta H = -890{,}2 + 393{,}5 + 571{,}6.$$

$$CH_{4\,(г)} = C_{(графіт)} + 2\,H_{2\,(г)}; \Delta H = +74{,}9 \text{ кДж.}$$

Оскільки теплота утворення дорівнює теплоті розкладу з від'ємним знаком $\Delta H_{утв} = -\Delta H_{розкл.}$,

то $$\Delta H_{утв}(CH_4) = -74{,}9 \text{ кДж/моль.}$$

Такий самий результат можна отримати, виходячи з правила Гесса:

$$\Delta H_{х.р.} = \Delta H(CO_{2\,(г)}) + 2\Delta H(H_2O_{(р)}) - \Delta H(CH_{4\,(г)}) - 2\Delta H(O_{2(г)}),$$

$$\Delta H(CH_{4\,(г)}) = \Delta H_{х.р.} - \Delta H(CO_{2\,(г)}) - 2\Delta H(H_2O_{(р)})$$

Враховуючи, що теплоти утворення простих речовин дорівнюють нулю, отримаємо

$$\Delta H(CH_{4\,(г)}) = -890{,}2 + 393{,}5 + 2285{,}6 = -74{,}9 \text{ кДж}.$$

Відповідь: $\Delta H_{утв}(CH_4) = -74{,}9$ кДж/моль.

Приклад 9.

Теплота розчинення безводного хлориду стронцію дорівнює -47,70 кДж, а теплота розчинення кристалогідрату $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ дорівнює +30,96 кДж. ***Визначити теплоту гідратації*** $SrCl_2$ (теплоту утворення кристалогідрату).

Розв'язок.

Складемо термохімічні рівняння відповідних реакцій:

1) $SrCl_2 + aq = SrCl_2 \cdot aq;$ $\Delta H = -47{,}70$ кДж.
2) $SrCl_2 \cdot 6H_2O + aq = SrCl_2 \cdot aq;$ $\Delta H = +30{,}96$ кДж.

Вилучаємо рівняння (2) із рівняння (1):

$$SrCl_2 + aq - SrCl_2 \cdot 6H_2O - aq = 0 \quad \Delta H = -47{,}70 - 30{,}96 = -78{,}66 \text{ кДж}.$$
$$SrCl_2 + 6H_2O = SrCl_2 \cdot 6H_2O.$$

Відповідь: при утворенні $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ виділяється 78,66 кДж.

Приклад 10.

Чи можливий самодовільний перебіг реакції при стандартних умовах?

$$C_2H_{6\,(г)} + 1{,}5O_{2\,(г)} = 2C_{(граф.)} + 3H_2O_{(р)}.$$

Розв'язок.

Умовою можливості відбування процесу є нерівність $\Delta G^0_{p,T} < 0$.

За правилом Гесса:

$$\Delta G_{х.р.} = [2\Delta G(C)_{(граф.)} + 3\Delta G(H_2O)_{(р)}] - [\Delta G(C_2H_6)_{(г)} + 1{,}5\Delta G(O_2)_{(г)}].$$

Оскільки ΔG простих речовин дорівнює нулю, то запишемо

$$\Delta G_{х.р.} = 3\Delta G(H_2O)_{(р)} - \Delta G(C_2H_6)_{(г)}.$$

Для розрахунку $\Delta G_{х.р}$ користуємось табл.6.2.

$$\Delta G_{х.р.} = 3(-237{,}3) - (-32{,}9) = -744{,}8 \text{ кДж}.$$

Відповідь: так як $G_{х.р.} < 0$, то реакція може протікати зліва направо самодовільно при стандартних умовах.

6.1.8 Індивідуальні завдання

Завдання 1.

Обчислити ***ΔH*** хімічної реакції при стандартних умовах і зробити висновок про тепловий ефект реакції:

№ варіанту	***Завдання***
1	$H_2O_{(р)} + SO_{3(г)} \rightarrow H_2SO_{4(р)}$
2	$CaCl_{2(р)} + Na_2CO_{3(р)} \rightarrow CaCO_{3(т)} + NaCl_{(р)}$
3	$Na_2SO_{4(р)} + H_2O_{(р)} \rightarrow H_2SO_{4(р)} + NaOH_{(р)}$
4	$Fe(OH)_{3(т)} + HCl_{(р)} \rightarrow FeCl_{3(р)} + H_2O_{(р)}$
5	$SnCl_{2(р)} + 2FeCl_{3(р)} \rightarrow 2FeCl_{2(р)} + SnCl_{4(р)}$
6	$8HI_{(г)} + H_2SO_{4(р)} \rightarrow 4I_{2(т)} + H_2S_{(г)} + 4H_2O_{(р)}$
7	$NO_{2(г)} + H_2SO_{3(р)} \rightarrow H_2SO_{4(р)} + NO_{(г)}$
8	$Ca(OH)_{2(к)} + CO_{2(г)} \rightarrow CaCO_{3(к)} + H_2O_{(р)}$
9	$SO_{2(г)} + H_2O_{(р)} + NO_{2(г)} \rightarrow H_2SO_{4(р)} + NO_{(г)}$
10	$Fe_{(к)} + H_2SO_{4(р)} \rightarrow FeSO_{4(р)} + H_{2(г)}$
11	$CaCO_{3(к)} \rightarrow CaO_{(к)} + CO_{2(г)}$
12	$Fe_{(к)} + 4HNO_{3(р)} = Fe(NO_3)_{3(р)} + NO_{(г)} + 2H_2O_{(р)}$
13	$CaCO_{3(к)} + 2HCl_{(р)} \rightarrow CaCl_{2(р)} + H_2O_{(р)} + CO_{2(г)}$
14	$I_{2(т)} + H_2SO_{3(р)} + H_2O_{(р)} \rightarrow H_2SO_{4(р)} + 2HI_{(г)}$
15	$Zn_{(т)} + HCl_{(р)} \rightarrow ZnCl_{2(р)} + H_{2(г)}$
16	$C_2H_5OH_{(г)} \rightarrow C_2H_{4(г)} + H_2O_{(п)}$
17	$H_2S_{(г)} + CO_{2(г)} \rightarrow H_2O_{(п)} + CS_{2(г)}$
18	$CH_{4(г)} + H_2S_{(г)} \rightarrow CS_{2(г)} + H_{2(г)}$
19	$NO_{2(г)} + H_2O_{(р)} \rightarrow HNO_{3(р)} + HNO_{2(р)}$
20	$Na_2CO_{3(р)} + Ca(OH)_{2(к)} \rightarrow CaCO_{3(к)} + NaOH_{(р)}$
21	$3Hg_{(р)} + 8HNO_{3(р)} = 3Hg(NO_3)_{2(р)} + 2NO_{(г)} + 4H_2O_{(р)}$
22	$2NO_{2(г)} + 2NaOH_{(р)} = NaNO_{3(р)} + NaNO_{2(р)} + H_2O_{(р)}$
23	$16HCl_{(р)} + 2KMnO_{4(р)} = 2MnCl_{2(р)} + 5Cl_{2(г)} + 2KCl_{(р)} + 8H_2O_{(р)}$
24	$3H_2SO_{4(р)} + 2Cu_{(к)} \rightarrow 2CuSO_{4(р)} + SO_{2(г)} + 2H_2O_{(р)}$
25	$FeCl_{3(р)} + Ag_{(т)} = AgCl_{(к)} + FeCl_{2(р)}$
26	$CH_3OH_{(р)} + 3/2O_{2(г)} = CO_{2(г)} + 2H_2O_{(р)}$
27	$CuCl_{2(р)} + NaOH_{(р)} \rightarrow Cu(OH)_{2(т)} + NaCl_{(р)}$
28	$8KOH_{(р)} + 4S_{(т)} = K_2SO_{4(р)} + 3K_2S_{(р)} + 4H_2O_{(р)}$
29	$Cu_{(т)} + FeSO_{4(р)} = Fe_{(т)} + CuSO_{4(р)}$
30	$4Mg_{(т)} + 10HNO_{3(р)} \rightarrow 4Mg(NO_3)_{2(р)} + N_2O_{(г)} + 5H_2O_{(р)}$

Завдання 2.

Визначити зміну стандартної енергії Гіббса реакції та можливість самодовільного перебігу реакції.

№ варіанту	***Завдання***
1	$Fe_3O_{4\ (к)} + CO_{(г)} = 3FeO_{(к)} + CO_{2\ (г)}$
2	$CO_{(г)} + 3H_{2\ (г)} = CH_{4\ (г)} + H_2O_{(г)}$
3	$Fe_2O_{3\ (к)} + Al_{(т)} \rightarrow Al_2O_{3\ (к)} + Fe_{(т)}$
4	$FeO_{(к)} + H_{2\ (г)} = Fe_{(т)} + H_2O_{(п)}$
5	$NH_{3\ (г)} + HCl_{(г)} = NH_4Cl_{(к)}$
6	$C_2H_{6\ (г)} + O_{2\ (г)} \rightarrow CO_{2\ (г)} + H_2O_{(п)}$
7	$CO_{(г)} + H_2O_{(р)} = CO_{2\ (г)} + H_{2\ (г)}$
8	$Fe_2O_{3\ (к)} + 3H_{2\ (г)} = 2Fe_{(к)} + 3H_2O_{(г)}$
9	$CH_{4\ (г)} + CO_{2\ (г)} = 2CO_{(г)} + 2H_{2\ (г)}$
10	$C_2H_{2\ (г)} + 5/2O_{2\ (г)} = 2CO_{2\ (г)} + H_2O_{(р)}$
11	$2NO_{(г)} + O_{2\ (г)} = 2NO_{2\ (г)}$
12	$4NH_{3\ (г)} + 5O_{2\ (г)} = 4NO_{(г)} + 6H_2O_{(г)}$
13	$PbO_{(к)} + CO_{2(г)} = PbCO_{3\ (к)}$
14	$CaO_{(к)} + CO_{2(г)} = CaCO_{3\ (к)}$
15	$Ca(NO_3)_{2\ (т)} = Ca(NO_2)_{2\ (т)} + O_{2\ (г)}$
16	$CO_{2\ (г)} + 4H_{2\ (г)} = CH_{4\ (г)} + 2H_2O_{(р)}$
17	$C_2H_{4\ (г)} + 3O_{2\ (г)} = 2CO_{2\ (г)} + 2H_2O_{(р)}$
18	$2CO_{(г)} + SO_{2\ (г)} = S_{(к)} + 2CO_{2\ (г)}$
19	$C_6H_{6\ (р)} + 7{,}5O_{2\ (г)} = 6CO_{2\ (г)} + 3H_2O_{(р)}$
20	$NH_4NO_{3\ (к)} = N_2O_{(г)} + 2H_2O_{(г)}$
21	$2HNO_{3\ (р)} + 3H_2S_{(г)} = 2NO_{(г)} + 3S_{(к)} + 4H_2O_{(р)}$
22	$NiO_{(к)} + CO_{(г)} = Ni_{(к)} + CO_{2\ (г)}$
23	$8Al_{(к)} + 3Fe_3O_{4\ (к)} = 9Fe_{(к)} + 4Al_2O_{3\ (к)}$
24	$C_2H_{6\ (г)} = C_2H_{4\ (г)} + H_{2\ (г)}$
25	$C_2H_5OH_{(р)} = C_2H_{4\ (г)} + H_2O_{(р)}$
26	$Fe_2O_{3\ (к)} + 3CO_{(г)} = 2Fe_{(к)} + 3CO_{2\ (г)}$
27	$CO_{2\ (г)} + C_{(т)} = 2CO_{(г)}$
28	$SO_{2\ (г)} + 2CO_{(г)} = 2CO_{2\ (г)} + S_{(к)}$
29	$PbO_{(к)} + CO_{(г)} = Pb_{(к)} + CO_{2\ (г)}$
30	$Zn_{(к)} + PbO_{(к)} = Pb_{(к)} + ZnO_{(к)}$

Завдання 3.

1. Визначити, при якій температурі почнеться дисоціація пентахлориду фосфору за рівнянням:

$$PCl_{5\ (г)} = PCl_{3\ (г)} + Cl_{2\ (г)};\quad \boldsymbol{\Delta H} = -92{,}6\ \text{кДж}.$$

2. При якій температурі настає рівновага в системі:

$$4HCl_{\ (г)} + O_{2\ (г)} \rightleftarrows 2H_2O_{\ (г)} + 2Cl_{2\ (г)}$$

3. Визначити, при якій температурі почнеться дисоціація нітрату кальцію за рівнянням:

$$Ca(NO_3)_{2\ (т)} = Ca(NO_2)_{2\ (т)} + O_{2\ (г)}.$$

4. Теплота розчинення сульфату міді $CuSO_4$ та кристалогідрату $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ відповідно дорівнюють -66,1 кДж та +11,7 кДж. Визначити теплоту гідратації $CuSO_4$.

Відповідь: $\boldsymbol{\Delta H} = -77{,}8$ кДж.

5. Відновлення Fe_2O_3 воднем протікає за рівнянням:

$$Fe_2O_{3\ (к)} + 3H_{2\ (г)} = 2Fe_{\ (к)} + 3H_2O_{\ (г)};\qquad \boldsymbol{\Delta H} = +96{,}6\ \text{кДж}.$$

Чи можлива ця реакція при стандартних умовах, якщо зміна ентропії $\Delta S = 0{,}1387$ кДж/моль·К? При якій температурі почнеться відновлення Fe_2O_3?

6. Визначити, при якій температурі почнеться дисоціація карбонату амонію за рівнянням:

$$(NH_4)_2CO_{3\ (т)} = 2NH_{3\ (г)} + H_2O_{\ (п)} + CO_{2\ (г)}.$$

7. Ендотермічна реакція взаємодії метана з діоксидом вуглецю протікає за рівнянням:

$$CH_{4\ (г)} + CO_{2\ (г)} \rightarrow 2CO_{\ (г)} + 2H_{2\ (г)};\quad \boldsymbol{\Delta H} = +247{,}4\ \text{кДж}.$$

Визначити, при якій температурі почнеться реакція.

8. При якій температурі настає рівновага в системі:

$$H_{2\ (г)} + CO_{2\ (г)} = CO_{\ (г)} + H_2O_{\ (р)};\qquad \boldsymbol{\Delta H} = -2{,}85\ \text{кДж}.$$

9. Термохімічне рівняння реакції розкладу вапняку

$$CaCO_{3(т)} = CaO_{(т)} + CO_{2\ (г)} - 157\ \text{кДж}$$

Скільки теплоти витрачено на розклад 1 т вапняку?

10. Визначити, при якій температурі почнеться дисоціація нітрату міді за рівнянням:

$$2Cu(NO_3)_{2\,(т)} = 2CuO_{\,(т)} + O_{2\,(г)} + 4NO_{2\,(г)}.$$

11. Визначити, при якій температурі настане рівновага в системі:

$$CaO_{\,(к)} + H_2O_{\,(р)} = Ca(OH)_{2\,(к)}; \qquad \boldsymbol{\Delta H} = -65 \text{ кДж}.$$

12. Визначити, при якій температурі почнеться дисоціація нітрату натрію за рівнянням:

$$2NaNO_{3\,(р)} = 2NaNO_{2\,(р)} + O_{2\,(г)}.$$

13. Визначити, при якій температурі настане рівновага в системі:

$$FeO_{\,(к)} + CO_{\,(г)} = Fe_{\,(к)} + CO_{2\,(г)}; \qquad \boldsymbol{\Delta H} = -13{,}2 \text{ кДж}.$$

14. Визначити, при якій температурі настане рівновага в системі:

$$C_2H_{4\,(г)} + H_2O_{\,(п)} = C_2H_5OH_{\,(г)}; \qquad \boldsymbol{\Delta H} = -47{,}5 \text{ кДж}.$$

15. Визначити, при якій температурі настане рівновага в системі:

$$CaCO_{3\,(к)} \rightarrow CaO_{\,(к)} + CO_{2(г)}; \qquad \boldsymbol{\Delta H} = +157 \text{ кДж}.$$

16. Визначити, при якій температурі настане рівновага в системі:

$$N_{2\,(г)} + O_{2\,(г)} = 2NO_{\,(г)}; \qquad \boldsymbol{\Delta H} = +180{,}5 \text{ кДж}.$$

17. Визначити, при якій температурі почнеться дисоціація нітрату амонію за рівнянням:

$$NH_4NO_{3\,(т)} = 2H_2O_{\,(п)} + N_2O_{\,(г)}.$$

18. Визначити, при якій температурі настане рівновага в системі:

$$PCl_{3\,(г)} + Cl_{2\,(г)} = PCl_{5\,(г)}; \qquad \boldsymbol{\Delta H} = -137{,}2 \text{ кДж}.$$

19. Визначити, при якій температурі почнеться дисоціація гідрокарбонату калію за рівнянням:

$$2KHCO_{3\,(т)} = K_2CO_{3\,(т)} + H_2O_{\,(п)} + CO_{2\,(г)}.$$

20. Визначити, при якій температурі настане рівновага в системі:

$$N_{2\,(г)} + 3H_{2\,(г)} = 2NH_{3\,(г)}; \qquad \boldsymbol{\Delta H} = -92{,}4 \text{ кДж}.$$

21. Термохімічне рівняння горіння метана

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O + 878 \text{ кДж}$$

Яка кількість теплоти виділиться при згоранні 67,2 л CH_4 (н.у.)?

22. Визначити, при якій температурі настане рівновага в системі:

$$TiO_{2\,(к)} + C_{\,(к)} = Ti_{\,(к)} + CO_{2\,(г)};\quad \boldsymbol{\Delta H} = +594{,}5 \text{ кДж}.$$

23. Теплота розчинення карбонату натрію Na_2CO_3 та кристалогідрату $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ відповідно дорівнюють –25,1 кДж та +66,9 кДж. Визначити теплоту гідратації Na_2CO_3

Відповідь: $\boldsymbol{\Delta H}$ = -92 кДж

24. Визначити, при якій температурі настане рівновага в системі:

$$CO_{\,(г)} + 2H_{2\,(г)} \rightleftarrows CH_3OH_{\,(р)};\quad \boldsymbol{\Delta H} = -128 \text{ кДж}.$$

25. Визначити, при якій температурі почнеться дисоціація нітрату срібла за рівнянням:

$$2AgNO_{3\,(т)} = 2Ag_{\,(т)} + O_{2\,(г)} + 2NO_{2\,(г)}.$$

26. Визначити, при якій температурі настане рівновага в системі:

$$CH_{4\,(г)} + 2O_{2\,(г)} = CO_{2\,(г)} + 2H_2O_{\,(р)};\quad \boldsymbol{\Delta H} = -890{,}3 \text{ кДж}.$$

27. Термохімічне рівняння згорання фосфору:

$$4P + 5O_2 = 2P_2O_5 + 3010 \text{ кДж}$$

Скільки теплоти виділилося при згоранні 31 кг фосфору?

28. Визначити, при якій температурі почнеться дисоціація нітриту амонію за рівнянням:

$$NH_4NO_{2\,(т)} = 2H_2O_{\,(п)} + N_{2\,(г)}.$$

29. Термохімічне рівняння згорання ацетилена

$$2C_2H_2 + 5O_2 = 4CO_2 + 2H_2O + 2610 \text{ кДж}$$

Визначити кількість теплоти, яка виділилася, якщо витрачено: а) 13 г C_2H_2; б) 1,12 л (н.у.) C_2H_2; в) 1 моль C_2H_2?

30. Термохімічне рівняння згорання етилена

$$2C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O + 1400 \text{ кДж}$$

Визначити кількість теплоти, яка виділилася, якщо витрачено: а) 1 моль O_2; б) 336 л (н.у.) O_2; в) 16 г O_2?

Завдання 4.

Визначити ентальпію утворення та розкладу певної кількості речовини.

Варіант		**Варіант**		**Варіант**	
1	10,2 г Al_2O_3	**11**	190 г $MgCl_2$	**21**	3 моль C_6H_6
2	6,72 л CH_4	**12**	5 моль N_2O	**22**	3,4 г H_2S
3	250 г $CaCO_3$	**13**	285 г $AgCl$	**23**	1 кг PbO
4	32 г NH_4NO_3	**14**	6 моль HF	**24**	8 кг CuO
5	11,2 л C_2H_4	**15**	48 г Fe_2O_3	**25**	7 моль $CaCl_2$
6	100 г MgO	**16**	0,5 $м^3$ CO_2	**26**	64 кг SO_2
7	1,5 кг NiO	**17**	1,5 моль Fe_3O_4	**27**	312 г CaF_2
8	168 г $MgCO_3$	**18**	10 мольZnO	**28**	48 г CH_3OH
9	1 $м^3$ H_2O	**19**	90 л H_2S	**29**	2,5 г NH_3
10	200 л NH_3	**20**	11,2 кг CaO	**30**	134,4 л NO_2

6.2. Хімічна кінетика

6.2.1. Швидкість хімічних реакцій

Хімічна кінетика – це наука, що вивчає швидкість хімічних реакцій та їх механізм.

Хімічні реакції відбуваються в часі. Одні перебігають досить повільно:

$$2H_{2\ (г)} + O_{2\ (г)} = 2H_2O_{\ (п)},$$

але в присутності каталізатора – платини та при нагріванні (700 °С) – відбуваються миттєво.

Реакція

$$2NO_{\ (г)} + O_{2\ (г)} = 2NO_{2\ (г)}$$

відбувається достатньо швидко при звичайних умовах.

Іноді реакції протікають з вибухом:

$$H_{2\ (г)} + F_{2\ (г)} = 2HF_{(г)}$$

Взаємодія між іонами в розчинах звичайно протікає дуже швидко.

Наведені реакції – гомогенні.

Хімічні реакції, що перебігають в межах однієї фази, називаються ***гомогенними***, а реакції, що перебігають на межі розподілу фаз, звуться ***гетерогенними***.

Важливою характеристикою кінетики хімічної реакції є її швидкість. Швидкість визначається зміною якогось параметру за одиницю часу. Для хімічних реакцій таким параметром вибрано концентрацію реагуючих речовин. Концентрація визначається кількістю речовин в одиниці об'єму, моль/л:

$$\boldsymbol{C = \frac{n}{V};} \qquad \boldsymbol{C = \frac{m}{M \cdot V}}.$$

Якщо в момент часу $\boldsymbol{t_0}$ концентрація була $\boldsymbol{C_0}$, а в момент $\boldsymbol{t}$ концентрація стала $\boldsymbol{C}$, то швидкість в гомогенній системі можна записати:

$$\boldsymbol{V = \frac{C_0 - C}{t_0 - t} = -\frac{\Delta C}{\Delta t}},$$

або

$$\boldsymbol{V = \pm \frac{dC}{dt}}.$$

Знак „–" вказує, що концентрація реагуючих речовин зменшується . знак „+" вказує, що за цей же проміжок часу визначають концентрацію продуктів реакції.

Швидкість реакції $\boldsymbol{V}$ вимірюють в моль/л·с.

В гетерогенних реакціях швидкість хімічної реакції буде залежати також від площини S поверхні поділу фаз або від площини поверхні твердого тіла

$$V = \frac{\Delta C}{S \cdot \Delta t} \quad або \quad V = \frac{dC}{S \cdot dt}.$$

Швидкість реакції залежить від багатьох факторів. На неї впливають природа та концентрація реагуючих речовин, тиск, температура, каталізатор, стан реагуючих речовин – ступінь подрібненності твердих або пароподібних речовин, стан рідких речовин.

В гетерогенних системах процеси багатостадійні. Швидкість реакції визначається не сумою швидкостей окремих стадій, а швидкістю найповільнішої стадії. Для гетерогенних систем – це швидкість дифузії.

Основними параметрами, які враховують при всіх процесах, є природа речовини, концентрація, температура, тиск, дія каталізатора.

6.2.2. Залежність швидкості реакції від концентрації. Закон діючих мас

Взаємодія між молекулами відбувається при їх зіткненні. Але не всі зіткнення призводять до взаємодії бо молекули можуть відштовхнутися одна від одної. При підвищенні концентрації ймовірність зіткнень та взаємодії зростає, що збільшує швидкість реакції. В 1865 році професор Харківського університету М.М. Бекетов встановив кількісний зв'язок між масами реагентів та часом перебігу реакції: «...тяжіння пропорційно добутку діючих мас».

А в 1867 році норвезькі хіміки К.М. Гульберг і П. Вааге дали математичне обґрунтування цієї залежності та сформулювали ***закон діючих мас:***

> ***Швидкість хімічних реакцій при сталій температурі прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, піднесених до степеня відповідного їм стехіометричного коефіцієнта***

Для реакції загальним виглядом:

$$a \cdot A + в \cdot B = c \cdot C + d \cdot D$$

швидкість реакції за законом діючих мас:

$$V = K[A]^a \cdot [B]^b \quad \text{або} \quad V = K \cdot C_A^a \cdot C_B^b,$$

де a, b – стехіометричні коефіцієнти;

K – коефіцієнт пропорційності, що називається ***константою швидкості реакції.***

Якщо $C_A = C_B = 1$, $T = const$, то $\boldsymbol{V = K}$.

Фізичний зміст ***K*** – це швидкість реакції при концентрації реагуючих речовин рівних 1 моль/л.

Константа швидкості реакції залежить від природи речовин, від температури, від присутності каталізатора і *не залежить* від *концентрації* реагуючих речовин.

Закон діючих мас застосовується для газоподібних та розчинених речовин. Якщо в реакції приймають участь і тверді речовини, концентрація яких стала, то швидкість реакції змінюється в залежності від концентрації газів та розчинених речовин. Наприклад, швидкість згорання вуглецю

$$C_{(т)} + O_{2\ (г)} = CO_{2\ (г)}$$

пропорційна тільки концентрації кисню

$$\boldsymbol{V = K \cdot const[O_2] = K'[O_2]}$$

де $\boldsymbol{K' = K \cdot const}$.

6.2.3. Вплив природи реагуючих речовин на швидкість реакції

Сполуки з йонним або ковалентним полярним зв’язком у водних розчинах дисоційовані і тому взаємодіють між собою дуже швидко. Швидкість взаємодії сполук з неполярним зв’язком різна й залежить від хімічних властивостей речовин.

Щоб утворилися нові сполуки треба спочатку розірвати або послабити зв’язки між атомами в молекулах вихідних речовин. На це треба витратити певну енергію. Згідно ***теорії активації*** у взаємодію вступають тільки *активні* молекули, які мають надлишкову енергію – *енергію активації реакції.* Її величина є фактором, за допомогою якого позначається вплив природи реагуючих речовин на швидкість реакції.

Для активації інших молекул треба додати додаткову енергію, щоб здолати енергетичний бар’єр, – енергію активації – $\boldsymbol{E_{акт}}$, кДж/моль.

Якщо енергія активації мала (***E*** $_{акт}$ < 40 кДж/моль*), то швидкість реакції велика*

$$H_{2\ (г)} + F_{2\ (г)} = 2HF_{(г)}.$$

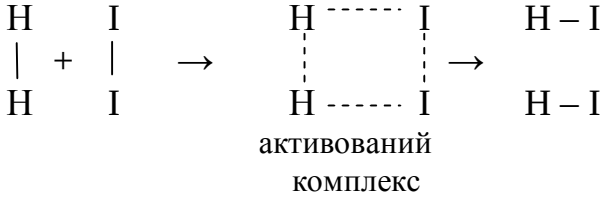
Навпаки, коли $\boldsymbol{E_{акт}}$ дуже велика (понад 120 кДж/моль), то швидкість реакції мала

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3.$$

Коли енергія активації має величину від 40 до 120 кДж/моль, то швидкість реакції можна виміряти

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + S\downarrow + SO_2 + H_2O.$$

Необхідною умовою взаємодії молекул між собою є дотик. При цьому активні молекули послабшають зв'язок між атомами молекул вихідних речовин та утворюють активований комплекс. В цьому комплексі відбувається перерозподіл електронної густини, рвуться старі зв'язки та утворюються нові.



Реагуючи речовини вбирають додаткову енергію та переходять у нестійкий стан, що характеризується великим запасом енергії. Активований комплекс існує дуже короткий час, він швидко руйнується з утворенням продуктів реакції. При цьому енергія виділяється.

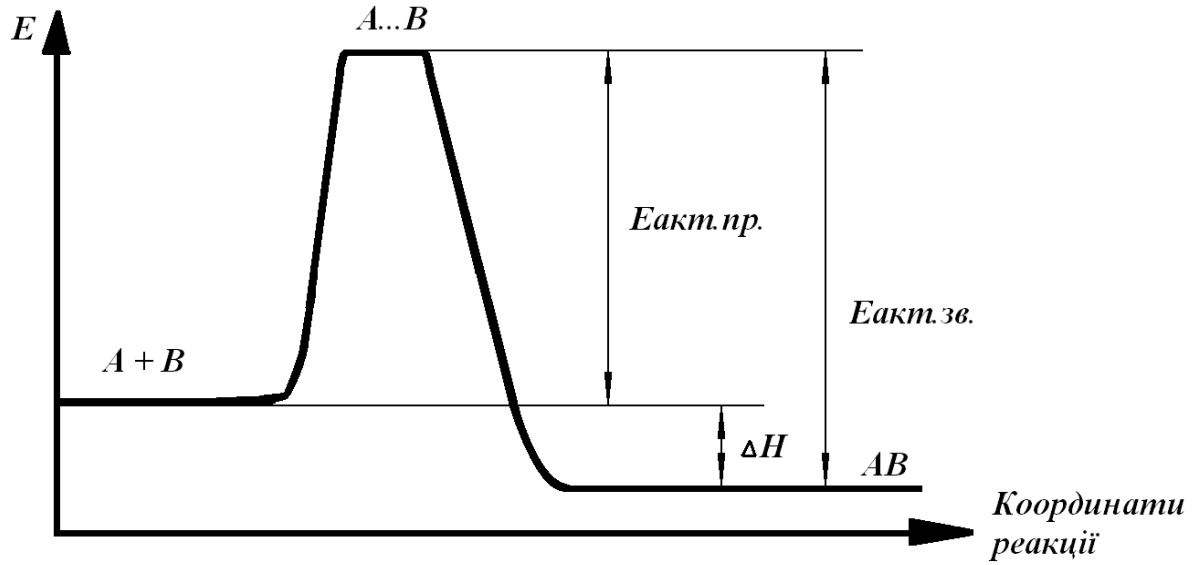


Рис. 6.1. Енергетична діаграма прямої та зворотньої реакції.

Різниця енергії активації зворотньої та прямої реакції дорівнює тепловому ефекту реакції - ΔH.

6.2.4. Вплив температури на швидкість хімічної реакції

При нагріванні швидкість руху молекул збільшується, що призводить до збільшення швидкості реакції. Залежність швидкості хімічної реакції від температури досить складна. Вплив температури на швидкість реакції в досить широкому інтервалі температур визначається рівнянням Арреніуса:

$$K = Z \cdot e^{-\frac{E_{акт}}{RT}}, \quad K = Z \cdot \rho \cdot e^{-\frac{E_{акт}}{RT}},$$

де K – константа швидкості реакції; Z – фактор частоти зіткнень; $E_{акт}$ – енергія активації; $\rho = e^{\frac{\Delta S}{R}}$ - множник сприятливих способів орієнтації молекул.

Зростання швидкості реакції із зростанням температури можна визначити згідно ***правилу Вант-Гоффа:***

При підвищенні температури на* 10 °С *швидкість хімічної реакції збільшується приблизно в 2 – 4 рази

Співвідношення

$$V_{T_2} = V_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad \text{або} \quad \frac{V_{T_2}}{V_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

де γ - температурний коефіцієнт 2-4, відомо як правило Вант-Гоффа, і має приблизний характер. Але воно дає можливість оцінити поведінку хімічної системи в певних межах температур.

6.2.5 Прискорення хімічних процесів. Каталіз

Одним з поширених методів прискорення хімічних реакцій є ***каталіз***. Речовина, що бере участь в реакції, змінює її швидкість, але до кінця реакції якісно та кількісно не змінюється, називається ***каталізатором***. Реакції, в яких бере участь каталізатор, називають ***каталітичними***.

Згідно з теорії активних комплексів каталізатор утворює з вихідними речовинами проміжні сполуки, які при руйнуванні утворюють продукти реакції та регенерують каталізатор.

Каталізатор зменшує енергію активації та спрямовує процес по новому шляху: А + В → А·В – дуже повільно,

А + В + К → А·В + К – швидко

1. А + К → А ... К, $V_1 >> V_{AB}$
2. А ... К + В → А·В + К, $V_2 >> V_{AB}$

А + В + К → А·В + К.

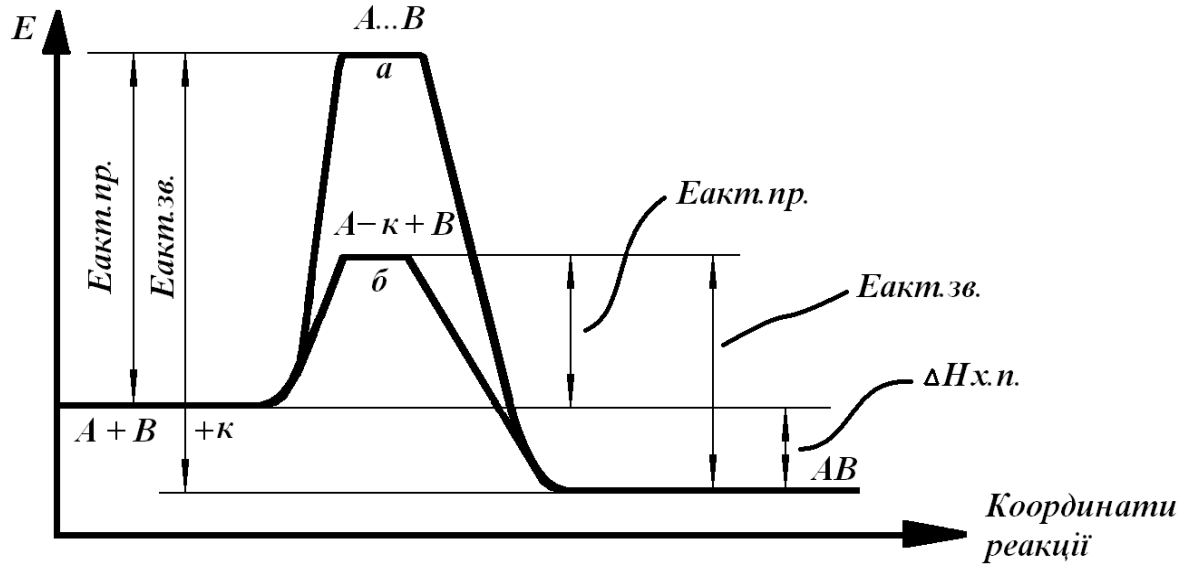


Рис. 6.2. Енергетична діаграма реакції
а) без каталізатора, б) з каталізатором.

В випадку *гомогенного каталізу* каталізатор і реагуючі речовини знаходяться в одній фазі (газ або розчин)

$$2SO_{2\ (г)} + O_{2\ (г)} = 2SO_{3\ (г)},\ \text{каталізатор}\ NO_{(г)}$$

Гетерогенний каталіз починається з адсорбції вихідних речовин на поверхні твердого каталізатора. Внаслідок адсорбції зменшується енергія активації реагуючих речовин, збільшується кількість активних молекул та швидкість хімічної реакції.

Каталізатори біологічних систем – ферменти. В організмі людини їх понад 30000. Кожен з них є ефективним каталізатором відповідної реакції. Слина утримує фермент *птіалін*, який перетворює крохмаль в цукор. В травленні приймає участь *пепсин* (фермент, що є в шлунку), який каталізує розщеплення білків. Ферменти працюють при температурі організму, оскільки енергія активації зменшується.

Тобто, основна ***сутність*** каталізу – зменшення енергії активації реагуючих речовин.

6.2.6 Механізм хімічних процесів

В залежності від природи реагуючих речовин в реакції можуть приймати участь атоми, молекули, йони, радикали. Тому розрізняють прості, йонні та радикальні реакції.

Прості реакції характеризуються великою енергією активації та малими швидкостями.

$$H_2 + I_2 = 2HI$$

Йонні реакції відбуваються в розчинах електролітів. $\boldsymbol{E_{акт}}$ в них дуже мала та швидкість реакції миттєва

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4$$
$$H^+ + OH^- = H_2O.$$

Радикальні реакції відбуваються з участю вільних радикалів. Вільні радикали це електронейтральні частинки з неспареним електроном – валентно ненасичені частинки.

Наприклад: $\boldsymbol{H\bullet}$, $\boldsymbol{:\overset{\bullet\bullet}{\underset{\bullet\bullet}{Cl}}\bullet}$, $\boldsymbol{H:\overset{\bullet\bullet}{\underset{\bullet\bullet}{O}}\bullet}$.

Вільні радикали можуть утворюватися при розкладі речовини при нагріві, освітленні, під дією ядерних випромінювань, при електророзряді, при сильних механічних струсах.

Реакції, що перебігають під дією фотонів світлової енергії називаються ***фотохімічними***. Один квант $\boldsymbol{h\nu}$ поглинутої енергії викликає перетворення молекули.

Класичним зразком фотохімічної реакції є розклад броміду срібла:

$$2AgBr + 2\,\boldsymbol{h\nu} \rightarrow 2Ag + Br_2$$

Механізм фотохімічних реакцій полягає в утворенні активних частинок – вільних радикалів – під час дії світла.

Вільні радикали надзвичайно реакційно здатні частинки, але нестійкі. Вони ініціюють перетворення інших неактивних молекул. Фотохімічні реакції можуть йти по радикально-ланцюговому механізму.

Відомо, що реакція $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ при звичайній температурі та розсіяному світлі йде дуже повільно. Швидкість цієї реакції значно збільшується під дією світла. Збільшення швидкості пояснюється утворенням вільних радикалів та ланцюговим механізмом реакції

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$
$$Cl_2 + \boldsymbol{h\nu} = 2Cl^\bullet$$
$$H_2 + \boldsymbol{h\nu} = 2H^\bullet$$

При освітленні УФ-світлом суміш вибухає:

$$H_2 + Cl^\bullet \rightarrow HCl + H^\bullet$$
$$+ Cl_2 \rightarrow HCl + Cl^\bullet$$
$$+ H_2 \rightarrow HCl + H^\bullet$$
$$+ \ldots\ldots$$

Ланцюгова реакція складається з послідовних стадій, які швидко йдуть одна за одною.

Реакції відбуваються до того часу, поки не обірветься ланцюг в результаті рекомбінації радикалів

$$H^{\bullet} + Cl^{\bullet} \rightarrow H : Cl$$

Механізм ланцюгової нерозгалуженої реакції такий: при кожній елементарній взаємодії один вільний радикал утворює молекулу продукту реакції та новий вільний радикал. Кількість ланок ланцюгової реакції може досягти 10^5.

У розгалужених ланцюгових реакціях взаємодія вільного радикалу з молекулою вихідної речовини призводить до утворення двох або більшої кількості нових активних центрів. Один з них продовжує старий ланцюг, а інші дають початок новим. Ланцюг розгалужується та реакція прогресивно прискорюється.

За розробку теорії розгалуження ланцюгових реакцій російський вчений М.М. Семенов та англійський С. Хіншельвуд в 1964 році одержали Нобелівську премію.

6.3 Хімічна рівновага

Необоротні реакції йдуть тільки в одному напрямку, коли утворюються важкорозчинні сполуки; речовини, що виходять зі сфери реакції (газоподібні та малодиссоційовані речовини).

Наприклад:

$$2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O$$
$$BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2NaCl$$
$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + CO_2\uparrow$$

До необоротних реакцій належать також й ланцюгові реакції.

Більшість хімічних реакцій – ***оборотні***, оскільки вони одночасно відбуваються в протилежних напрямках. При запису таких реакцій замість знака рівняння користуються стрілками:

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI \qquad \vec{V} = K_1[H_2]\cdot[I_2];\quad \overleftarrow{V} = K_2[HI]^2$$
$$2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O \qquad \vec{V} = K_1[H_2]^2\cdot[O_2];\quad \overleftarrow{V} = K_2[H_2O]^2$$
$$3H_2 + N_2 \rightleftarrows 2NH_3 \qquad \vec{V} = K_1[N_2]\cdot[H_2]^3;\quad \overleftarrow{V} = K_2[NH_3]^2$$

Якщо в системі швидкість прямої реакції $\vec{V}$ дорівнює швидкості зворотньої реакції $\overleftarrow{V}$, то такий стан системи зветься ***хімічною рівновагою***.

Стан хімічної рівноваги характеризується тим, що речовини перетворюються в продукти реакції (пряма реакція), і навпаки, продукти

реакції перетворюються в вихідні речовини (зворотня реакція) з однаковою швидкістю. За даних умов виникає динамічна рівновага прямого і зворотнього процесів, тобто хімічні реакції відбуваються, як термодинамічно рівноважні процеси. Зміна вільної енергії Гіббса – найбільш вдалий критерій перебігу реакції

$$\boldsymbol{\Delta G_{p,T} = 0}.$$

При досягненні рівноваги ентальпійний ефект врівноважується ентропійним фактором.

Для реакції

$$2H_{2(г)} + O_{2(г)} \rightleftarrows 2H_2O_{(г)}\,;\ \Delta H < 0;\ \Delta S < 0.$$

Перебіг реакції в прямому напрямку супроводжується виділенням теплоти ($\Delta H < 0$) та зменшенням об'єму ($\Delta S < 0$). Рушильною силою прямого процесу є енергетичний (*ентальпійний)* фактор. Зворотній процес супроводжується поглинанням теплоти ($\Delta H > 0$) та збільшенням ентропії (об'єму) – $\Delta S > 0$. Рушильною силою зворотнього процесу є ентропійний фактор. При досягненні рівноваги ентальпійний фактор врівноважує ентропійний

$$\boldsymbol{\Delta H = T\cdot\Delta S,} \quad \text{тобто } \boldsymbol{\Delta G = 0.}$$

При хімічній рівновазі концентрації вихідних речовин та продуктів реакції залишаються незмінними. При рівновазі безперервно перебігає як пряма, так і зворотня реакції з однаковою швидкістю. Тому рівновага називається *динамічною*. *Концентрації* речовин, які встановлюються при рівновазі, звуться *рівноважними* та позначаються [ ] квадратними дужками.

6.3.1 Константа рівноваги та її зв'язок з вільною енергією Гіббса

Кількісною характеристикою хімічної рівноваги є константа рівноваги.

Для реакції

$$CO_{(г)} + NO_{2\,(г)} \rightleftarrows CO_{2(г)} + NO_{(г)}\,.$$

Швидкість прямої реакції, згідно з законом діючих мас

$$V_1 = K_1\,[CO]\cdot[NO_2],$$

а зворотньої

$$V_2 = K_2\,[CO_2]\cdot[NO].$$

Як тільки V_1 та V_2 будуть однаковими, в системі встановиться динамічна рівновага і подальша зміна концентрації всіх речовин, які приймають участь в реакції, припиниться

$$V_1 = V_2,$$

$$K_1\,[CO]\cdot[NO_2] = K_2\,[CO_2]\cdot[NO],$$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[CO_2]\cdot[NO]}{[CO]\cdot[NO_2]} = K_P.$$

Величина K_p називається ***константою хімічної рівноваги***. Вона не залежіть від концентрації реагуючих речовин та стала при даній температурі.

Для будь-якої рівноважної системи

$$m\cdot A + n\cdot B \rightleftarrows p\cdot C + q\cdot D,$$

константу рівноваги можна записати рівнянням

$$K_P = \frac{[C]^p\cdot[D]^q}{[A]^m\cdot[B]^n}.$$

Це математичний вираз для K_p гомогенних систем.

Відношення добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції, піднесених до степеня стехіометричних коефіцієнтів, до добутку рівноважних концентрацій вихідних речовин, піднесених до степеня їх коефіцієнтів, при даній температурі є величина стала.

Зміна концентрації будь-якої речовини спричиняє зміну концентрацій усіх інших речовин, але співвідношення між ними відповідає константі рівноваги.

При гетерогенних реакціях концентрації речовин, що знаходяться в твердій фазі, не входять в вираз константи рівноваги

$$CO_{2(г)} + C_{(т)}\cdot \rightleftarrows 2CO_{(г)}\,;\; K_P = \frac{[CO]^2}{[CO_2]},$$

$$CaCO_{3(т)}\cdot \rightleftarrows CaO_{(т)}\cdot + CO_{2(г)}\cdot;\; K_P = [CO_2].$$

Величина K_p залежіть від природи реагуючих речовин (агрегатного стану, природи зв'язку) та від температури. Від наявності каталізаторів вона не залежіть. Каталізатор може лише прискорити час встановлення рівноваги.

Константа рівноваги хімічної реакції пов'язана зі стандартною зміною вільної енергії Гіббса (ізобарно-ізотермічним потенціалом) та енергією Гельмгольца (ізохорно-ізотермічним потенціалом) рівняннями:

$$\Delta G_T^\circ = -2{,}3 \cdot R \cdot T \cdot \lg K_p,$$

$$\Delta F = -2{,}3 \cdot R \cdot T \cdot \lg K_c$$

або при 298 К

$$\Delta G_T^\circ = -2{,}3 \cdot 8{,}31 \cdot 298 \cdot \lg K_p = -5{,}69 \cdot \lg K_p, \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta F = -2{,}3 \cdot 8{,}31 \cdot 298 \cdot \lg K_c = -5{,}69 \cdot \lg K_c, \text{ кДж/моль}$$

Значення $\Delta G < 0$ можливо, якщо

$$\lg K_p > 0, \text{ тобто } K_p < 1,$$

а значення $\Delta G > 0$ буде коли $\lg K_p < 0$, тобто $K_p > 1$.

Це означає, що при від'ємних значеннях ΔG, зрушення хімічної рівноваги відбувається в напрямку прямої реакції. При позитивних значеннях ΔG рівновага зсувається в напрямку зворотної реакції.

В загальному випадку можливість (неможливість) реакції визначається знаком ΔG, а не ΔG_{298}°.

6.3.2 Зрушення хімічної рівноваги . Принцип Ле-Шательє

Стан хімічної рівноваги за сталих зовнішніх умов (незмінних температурі, тиску, рівноважних концентрацій реагентів) зберігається як завгодно довго.

При зміні зовнішніх умов швидкості прямої та зворотної реакції змінюються, стають нерівними. Але через деякий час швидкості процесів стають однаковими, встановлюється нова рівновага, при якій рівноважні концентрації набувають іншого значення. Порушення рівноваги із-за зміни однієї умови існування даної системи називається *зміщенням* або *зсувом хімічної рівноваги*. Зрушення хімічної рівноваги можна передбачити, користуючись ***принципом зміщення рівноваги – принципом Ле-Шательє*** (1884 р.):

> ***Якщо в системі, яка перебуває в рівновазі, змінити зовнішні умови (тиск, температуру чи концентрації), то рівновага зміщується в напрямку процесу, який протидіє цій зміні***

Принцип Ле-Шательє універсальний. Його можна застосовувати не тільки до хімічних процесів, а також і для фізико-хімічних явищ, таких як кристалізація, розчинення, кип'ятіння, фазові перетворення в твердих тілах.

Розглянемо застосування принципу Ле-Шательє до різних впливів.

Вплив концентрації на зміщення рівноваги.

Визначити в якому напрямку зрушиться рівновага оборотньої реакції при збільшенні: а) концентрації хлориду олова (II); б) хлориду олова (IV).

$$SnCl_2 + 2FeCl_3 \rightarrow SnCl_4 + 2FeCl_2.$$

Якщо збільшити концентрацію $SnCl_2$, то рівновага зсунеться в напрямку прямої реакції, як процесу, який зменшує його концентрацію. Тобто при $\boldsymbol{C_{SnCl_2}} \uparrow$ рівновага зміщується $\rightarrow$ вправо.

Таке саме зміщення відбудеться, якщо $\boldsymbol{C_{FeCl_3}} \uparrow$.

При збільшенні концентрації хлориду олова (IV) зсув рівноваги відбувається в протилежному напрямку, бо зворотній процес зменшує концентрацію $SnCl_4$. При $\boldsymbol{C_{SnCl_4}} \uparrow$ рівновага зміщується $\leftarrow$ вліво.

Якщо в реакційну суміш ввести надлишок будь-якої взаємодіючої речовини, то рівновага зміщується в напрямку зменшення концентрації цієї речовини

Вплив температури на зміщення рівноваги .

Для виявлення впливу температури необхідно знати зміну ентальпії реакції. Чим більший тепловий ефект хімічного процесу, тим більший вплив температури на зсув рівноваги

$$\underset{\text{бурий}}{2NO_{2\,(г)}} \rightleftarrows \underset{\text{безбарвний}}{N_2O_{4\,(г)}};\ \Delta H < 0$$

Реакція утворення тетраоксида азоту супроводжується виділенням теплоти – екзотермічний процес, зворотній процес – ендотермічний.

$$2NO_{2\,(г)} \underset{\textit{ендо}}{\overset{\textit{екзо}}{\rightleftarrows}} N_2O_{4\,(г)};\ \Delta H < 0$$

$$\boldsymbol{T\downarrow} \qquad\qquad \boldsymbol{T\uparrow}$$

Якщо підвищити температуру, то забарвлення в системі збільшується, тобто рівновага зміщується в напрямку утворення NO_2:

$\boldsymbol{T\uparrow} \leftarrow$ (ендотермічний процес).

При зменшенні температури забарвлення системи послаблюється, бо рівновага зміщується в бік утворення N_2O_4:

$\boldsymbol{T\downarrow} \rightarrow$ (екзотермічний процес).

При підвищенні температури рівновага зміщується в напрямку ендотермічного процесу, а під час зниження – в бік екзотермічної реакції.

Вплив тиску на рівноважні системи.

Зсув тиску в системі супроводжується зміною об'єму газоподібних речовин. Зміна тиску спричиняє зсув рівноваги тільки в тому випадку, коли кількість газоподібних речовин (моль) до і після реакції відрізняється одна від одної.

Наприклад, реакція синтезу аміаку

$$\underset{\boldsymbol{P}\uparrow}{N_{2\,(г)}} + 3H_{2\,(г)} \rightleftarrows \underset{\boldsymbol{P}\downarrow}{2NH_{3\,(г)}}$$

Пряма реакція протікає зі зменшенням об'єму (тиску) – 2 моль NH_3 , зворотня зі збільшенням об'єму газової суміші – 4 моль (зі збільшенням тиску). У разі збільшення тиску ($\boldsymbol{P}\uparrow$) рівновага зміщується в бік зменшення числа **моль** газоподібних речовин, тобто в напрямку зменшення тиску – в бік утворення NH_3 ($\rightarrow$).

Якщо тиск зменшується ($\boldsymbol{P}\downarrow$), то рівновага зміщується в напрямку зростання кількості **моль** вихідних речовин (N_2 та $3H_2$), тобто в напрямку збільшення тиску ($\leftarrow$). Якщо $\boldsymbol{P}\uparrow$, рівновага зміститься $\rightarrow$, коли $\boldsymbol{P}\downarrow$, то рівновага зміститься $\leftarrow$**.**

Таким чином:

При збільшенні тиску в рівноважній системі зрушення рівноваги відбувається в напрямку меншого тиску (меншої кількості моль газоподібних речовин) та навпаки

6.3.3 Приклади розв'язання завдань

Приклад 1

В гомогенній системі $2NO + O_2 = 2NO_2$ при певній температурі концентрація реагуючих речовин становить $[NO]$ = 0,2 моль/дм^3, $[O_2]$ = 0,3 моль/дм^3, $[NO_2]$ = 1,2 моль/дм^3. Визначити константу рівноваги та концентрації вихідних речовин.

Розв'язок

Для реакції

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

константа рівноваги визначається співвідношенням

$$\boldsymbol{K_P} = \frac{\left[\boldsymbol{NO_2}\right]^2}{\left[\boldsymbol{NO}\right]^2 \cdot \left[\boldsymbol{O_2}\right]} = \frac{1{,}2^2}{0{,}2^2 \cdot 0{,}3} = \frac{1{,}44}{0{,}012} = 120$$

По рівнянню 2 моль NO реагує з 1 моль O_2 та утворюється 2 моль NO_2. Оскільки на утворення 1,2 моль NO_2 витрачено 1,2 моль NO та 0,6 моль O_2 тоді

$$\mathbf{C_{вих}}\ NO = [NO] + 1{,}2 = 0{,}2 + 1{,}2 = 1{,}4 \text{ моль/дм}^3$$
$$\mathbf{C_{вих}}\ O_2 = [O_2] + 0{,}6 = 0{,}3 + 0{,}6 = 0{,}9 \text{ моль/дм}^3$$

Приклад 2.

Визначити як зміниться швидкість прямої та зворотньої реакції в системі, якщо тиск зросте в 3 рази

$$CO_{2\,(г)} + C_{\,(т)} = 2CO_{\,(г)}$$

Розв'язок:

Згідно з законом діючих мас, швидкість прямої реакції в гетерогенній системі становить:

$$\boldsymbol{V_{пр} = K[CO_2]\cdot const = K'[CO_2]}$$

Якщо тиск зросте в 3 рази, то об'єм зменшиться в 3 рази, а концентрація CO_2 зросте в 3 рази

$$\boldsymbol{V'_{пр} = K'[3CO_2] = 3K'[CO_2]}$$

Співвідношення $$\boldsymbol{\frac{V'}{V}пр = \frac{3K'[CO_2]}{K'[CO_2]} = 3}$$

вказує, що швидкість прямої реакції зросте в 3 рази.

Швидкість зворотньої реакції:

$$\boldsymbol{V_{зв} = K''[CO]^2}$$

Після зміни тиску

$$\boldsymbol{V'_{зв} = K''[3CO]^2 = 9K''[CO]^2}$$

Співвідношення $$\boldsymbol{\frac{V'}{V}зв = \frac{9K''[CO]^2}{K''[CO]^2} = 9}$$

вказує, що швидкість зворотньої реакції зросте в 9 разів.

Приклад 3.

Як зміниться швидкість реакції в гомогенній системі при зниженні температури з 80 до 20 °С, якщо температурний коефіцієнт $\gamma = 2$?

Розв'язок:

Згідно з емпіричним правилом Вант-Гоффа

$$\boldsymbol{V_2 = V_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}},$$

де $\boldsymbol{V_1}$, $\boldsymbol{V_2}$ –швидкості реакцій при температурах $\boldsymbol{T_1}$, $\boldsymbol{T_2}$.

$$\frac{V_2}{V_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 2^{\frac{20-80}{10}} = 2^{-6} = \frac{1}{64}.$$

Відповідь: швидкість реакції зменшиться в 64 рази.

Приклад 4.

Визначити в якому напрямку зрушиться хімічна рівновага в системі за наступних умов: $\boldsymbol{P\downarrow}$, $\boldsymbol{T\uparrow}$, $\boldsymbol{C_3\uparrow}$

$$2NO_{(г)} + Cl_{2\ (г)} = 2NOCl_{(г)}; \quad \boldsymbol{\Delta H} < 0.$$

Розв'язок.

Для виявлення впливу температури на зсув рівноваги в системі визначаємо за $\boldsymbol{\Delta H}$, що прямий процес – екзотермічний, а зворотній – ендотермічний

$$\underset{\boldsymbol{T\downarrow, P\uparrow}}{2NO_{(г)} + Cl_{2\ (г)}} = \underset{\boldsymbol{T\uparrow, P\downarrow}}{2NOCl_{(г)}}; \quad \boldsymbol{\Delta H} < 0.$$

При підвищенні температури за принципом Ле-Шательє рівновага зрушується в напрямок ендотермічного (зворотнього процесу), тобто $\boldsymbol{T\uparrow\leftarrow}$.

Щоб визначити як впливає тиск на рівновагу, рахуємо кількість моль газоподібних речовин до та після реакції: 3 та 2 відповідно. При зменшенні тиску рівновага в системі зрушується в напрямку більшої кількості моль газоподібних речовин, тобто в бік зворотньої реакції: $\boldsymbol{P\downarrow\leftarrow}$.

Якщо за умов збільшується концентрація третьої речовини – *NOCl*, то зсув рівноваги відбудеться в напрямку де цієї речовини нема (або менше), тобто в бік зворотньої реакції $\boldsymbol{C_{NOCl}\uparrow\leftarrow}$.

6.3.4 Індивідуальні завдання

Для наступних варіантів:

1. Записати математичні вирази закону діючих мас для гомогенних та гетерогенних систем.
2. Для наведених реакцій визначити швидкість прямої та зворотньої реакцій та записати константу рівноваги реакцій.
3. Вказати як зміниться швидкість реакцій при зміні тиску.
4. За принципом Ле-Шательє вказати в якому напрямку відбудеться зрушення рівноваги в системах за наступних умов: $C_1\uparrow\downarrow$, $C_3\downarrow\uparrow$; $P\uparrow\downarrow$; $T\downarrow\uparrow$.
5. Обчислити як зміниться швидкість реакції при зміні температури з T_1 до T_2, якщо температурний коефіцієнт дорівнює…

Варіант

1. $2SO_{2\,(г)} + O_{2\,(г)} \rightarrow 2SO_{3\,(г)}$; $\Delta H < 0$
$CaCO_{3\,(т)} = CaO_{\,(т)} + CO_{2\,(г)}$; $\Delta H > 0$
3) $P\downarrow$ 3; 5) T_1 = **40** °C, T_2 = **60** °C, γ = **2**

2. $2WO_{3\,(т)} + 3C_{\,(т)} = 2W_{\,(т)} + 3CO_{2\,(г)}$; $\Delta H < 0$
$2NH_{3\,(г)} + 3N_2O_{\,(г)} = 4N_{2\,(г)} + 3H_2O_{\,(п)}$; $\Delta H > 0$
3) $P\downarrow$ 3; 5) T_1 = **50** °C, T_2 = **80** °C, γ = **2**

3. $2CO_{\,(г)} + 2H_{2\,(г)} = CH_{4\,(г)} + CO_{2\,(г)}$; $\Delta H < 0$
$Fe_2O_{3\,(т)} + CO_{\,(г)} = 2FeO_{\,(т)} + CO_{2\,(г)}$; $\Delta H > 0$
3) $P\uparrow$ 4; 5) T_1 = **50** °C, T_2 = **10** °C, γ = **3**

4. $2WO_{3\,(т)} + 3C_{\,(т)} = 2W_{\,(т)} + 3CO_{2\,(г)}$; $\Delta H > 0$
$2NO_{\,(г)} + Cl_{2\,(г)} = 2NOCl_{\,(г)}$; $\Delta H < 0$
3) $P\uparrow$ 2; 5) T_1 = **10** ℃, T_2 = **60** ℃, γ = **3**

5. $2CO_{2\,(г)} + H_{2\,(г)} = 2CO_{\,(г)} + H_2O_{\,(п)}$; $\Delta H > 0$
$3Fe_{\,(т)} + 4H_2O_{\,(п)} = Fe_3O_{4\,(т)} + 4H_{2\,(г)}$; $\Delta H < 0$
3) $P\downarrow$ 4; 5) T_1 = **20** °C, T_2 = **80** °C, γ = **3**

6. $2NO_{2\,(г)} = 2NO_{\,(г)} + O_{2\,(г)}$; $\Delta H > 0$
$SrO_{\,(т)} + CO_{2\,(г)} = SrCO_{3\,(т)}$; $\Delta H < 0$
3) $P\uparrow$ 2; 5) T_1 = **60** °C, T_2 = **20** °C, γ = **3**

7. $FeO_{\,(т)} + CO_{\,(г)} = Fe_{\,(т)} + CO_{2\,(г)}$; $\Delta H > 0$
$4NH_{3\,(г)} + 5O_{2\,(г)} = 4NO_{(г)} + 6H_2O_{\,(п)}$; $\Delta H < 0$
3) $P\uparrow$ 3; 5) T_1 = **100** °C, T_2 = **50** °C, γ = **2**

8. $2CO_{(г)} + O_{2(г)} = 2CO_{2(г)}$; $\Delta H > 0$
$C_{(т)} + 2N_2O_{(г)} = 2N_{2(г)} + CO_{2(г)}$; $\Delta H < 0$
3) $\boldsymbol{P\downarrow}$ 3**;** 5) T_1 = **40** °C, T_2 = **70** °C, γ = **3**

9. $N_{2(г)} + 3H_{2(г)} = 2NH_{3(г)}$; $\Delta H < 0$
$CaO_{(т)} + CO_{2(г)} = CaCO_{3(т)}$; $\Delta H > 0$
3) $\boldsymbol{P\downarrow}$ 4**;** 5) T_1 = **30** °C, T_2 = **70** °C, γ = **3**

10. $CH_{4(г)} + H_2O_{(ж)} = CO_{(г)} + 3H_{2(г)}$; $\Delta H < 0$
$WO_{3(т)} + 3H_{2(г)} = W_{(т)} + 3H_2O_{(ж)}$; $\Delta H > 0$
3) $\boldsymbol{P\downarrow}$ 3**;** 5) T_1 = **100** °C, T_2 = **70** °C, γ = **2**

11. $2H_2S_{(г)} = 2H_{2(г)} + S_{2(ж)}$; $\Delta H > 0$
$Fe_2O_{3(т)} + 3H_{2(г)} = 2Fe_{(т)} + 3H_2O_{(ж)}$; $\Delta H < 0$
3) $\boldsymbol{P\downarrow}$ 4**;** 5) T_1 = **10** °C, T_2 = **50** °C, γ = **2**

12. $N_{2(г)} + O_{2(г)} = 2NO_{(г)}$; $\Delta H < 0$
$C_{(т)} + 2H_{2(г)} = CH_{4(г)}$; $\Delta H > 0$
3) $\boldsymbol{P\downarrow}$ 3**;** 5) T_1 = **65** °C, T_2 = **105** °C, γ = **3**

13. $4HCl_{(г)} + O_{2(г)} \rightarrow 2Cl_{2(г)} + 2H_2O_{(г)}$; $\Delta H < 0$
$C_{(т)} + CO_{2(г)} = 2CO_{(г)}$; $\Delta H > 0$
3) $\boldsymbol{P\downarrow}$ 4**;** 5) T_1 = 7**5** °C, T_2 = **35** °C, γ = **2**

14. $CO_{(г)} + Cl_{2(г)} = COCl_{2(г)}$; $\Delta H < 0$
$2Hg_{(т)} + O_{2(г)} = 2HgO_{(т)}$; $\Delta H > 0$
3) $\boldsymbol{P\downarrow}$ 3**;** 5) T_1 = **25** °C, T_2 = **55** °C, γ = **3**

15. $2H_{2(г)} + O_{2(г)} = 2H_2O_{(г)}$; $\Delta H < 0$
$4HNO_{3(р)} = 4NO_{2(г)} + O_{2(г)} + 2H_2O_{(ж)}$; $\Delta H > 0$
3) $\boldsymbol{P\downarrow}$ 2**;** 5) T_1 = **45** °C, T_2 = **75** °C, γ = **4**

16. $2Mg_{(т)} + O_{2(г)} = 2MgO_{(т)}$; $\Delta H < 0$
$2PH_{3(г)} + 4O_{2(г)} = P_2O_{5(т)} + 3H_2O_{(ж)}$; $\Delta H < 0$
3) $\boldsymbol{P\downarrow}$ 3**;** 5) T_1 = **110** °C, T_2 = **160** °C, γ = **2**

17. $4HCl_{(г)} + O_{2(г)} = 2H_2O_{(г)} + 2Cl_{2(г)}$; $\Delta H < 0$
$Fe_2O_{3(т)} + 3CO_{(г)} = 2Fe_{(т)} + 3CO_{2(г)}$;, $\Delta H > 0$
3) $\boldsymbol{P\downarrow}$ 2**;** 5) T_1 = **20** °C, T_2 = **70** °C, γ = **2**

18. $3Fe_{(т)} + 4H_2O_{(ж)} = Fe_3O_{4(т)} + 4H_{2(г)}$; $\Delta H > 0$
$CO_{(г)} + H_2O_{(ж)} = CO_{2(г)} + H_{2(г)}$; $\Delta H < 0$
3) $\boldsymbol{P\downarrow}$ 4**;** 5) T_1 = **170** °C, T_2 = **220** °C, γ = **2**

19. $2NH_{3\,(г)} + 3N_2O_{(г)} = 4N_{2\,(г)} + 3H_2O_{(п)}$; $\Delta H > 0$
$2WO_{3\,(т)} + 3C_{(т)} = 2W_{(т)} + 3CO_{2\,(г)}$; $\Delta H > 0$
3) $P\downarrow$ 3; 5) T_1 = **120** °C, T_2 = **180** °C, γ = **2**

20. $2NO_{2\,(г)} = 2NO_{(г)} + O_{2\,(г)}$; $\Delta H < 0$
$3Fe_{(т)} + 4H_2O_{(п)} = Fe_3O_{4\,(т)} + 4H_{2\,(г)}$; $\Delta H > 0$
3) $P\downarrow$ 2; 5) T_1 = **100** °C, T_2 = **150** °C, γ = **2**

21. $4NH_{3\,(г)} + 5O_{2\,(г)} = 4NO_{(г)} + 6H_2O_{(п)}$; $\Delta H < 0$
$WO_{3\,(т)} + 3H_{2\,(г)} = W_{(т)} + 3H_2O_{(п)}$; $\Delta H > 0$
3) $P\downarrow$ 2; 5) T_1 = **60** °C, T_2 = **100** °C, γ = **3**

22. $3Fe_{(т)} + 4H_2O_{(г)} = Fe_3O_{4\,(т)} + 4H_{2\,(г)}$; $\Delta H < 0$
$2CO_{(г)} = CO_{2\,(г)} + C_{(т)}$; $\Delta H > 0$
3) $P\downarrow$ 4; 5) T_1 = **70** °C, T_2 = **140** °C, γ = **3**

23. $2CO_{2\,(г)} = 2CO_{(г)} + O_{2\,(г)}$; $\Delta H < 0$
$Fe_2O_{3\,(т)} + 3H_{2\,(г)} = 2Fe_{(т)} + 3H_2O_{(п)}$; $\Delta H > 0$
3) $P\uparrow$ 4; 5) T_1 = **30** °C, T_2 = **70** °C, γ = **4**

24. $CaO_{(т)} + CO_{2\,(г)} = CaCO_{3\,(т)}$; $\Delta H > 0$
$2NO_{(г)} + O_{2\,(г)} = 2NO_{2\,(г)}$; $\Delta H < 0$
3) $P\downarrow$ 3; 5) T_1 = **40** °C, T_2 = **80** °C, γ = **3**

25. $FeO_{(т)} + CO_{(г)} = Fe_{(т)} + CO_{2\,(г)}$; $\Delta H < 0$
$2SO_{3\,(г)} = 2SO_{2\,(г)} + O_{2\,(г)}$; $\Delta H > 0$
3) $P\downarrow$ 4; 5) T_1 = **20** °C, T_2 = **90** °C, γ = **2**

26. $Fe_2O_{3\,(т)} + 3H_{2\,(г)} = 2Fe_{(т)} + 3H_2O_{(п)}$; $\Delta H < 0$
$CH_{4\,(г)} + H_2O_{(п),} = CO_{(г)} + 3H_{2\,(г)}$; $\Delta H < 0$
3) $P\downarrow$ 3; 5) T_1 = **70** °C, T_2 = **110** °C, γ = **3**

27. $C_{(т)} + 2N_2O_{(г)} = CO_{(г)} + 2N_{2\,(г)}$; $\Delta H < 0$
$4HCl_{(г)} + O_{2\,(г)} = 2Cl_{2\,(г)} + 2H_2O_{(п)}$; $\Delta H < 0$
3) $P\downarrow$ 4; 5) T_1 = **60** °C, T_2 = **90** °C, γ = **2**

28. $2CO_{(г)} + 2H_{2\,(г)} = CH_{4\,(г)} + CO_{2\,(г)}$; $\Delta H < 0$
$C_{(т)} + CO_{2\,(г)} = 2CO_{(г)}$; $\Delta H > 0$
3) $P\uparrow$ 3; 5) T_1 = **170** °C, T_2 = **220** °C, γ = **2**

29. $C_{(т)} + 2N_2O_{(г)} = CO_{(г)} + 2N_{2\,(г)}$; $\Delta H < 0$
$2N_2O_{(г)} = 2N_{2\,(г)} + O_{2\,(г)}$; $\Delta H > 0$
3) $P\uparrow$ 3; 5) T_1 = **40** °C, T_2 = **80** °C, γ = **4**

30. $2NH_{3\,(г)} + 3N_2O_{(г)} = 4N_{2\,(г)} + 3H_2O_{(п)}$; $\Delta H > 0$
$Fe_3O_{4\,(т)} + CO_{(г)} = 3FeO_{(т)} + CO_{2\,(п)}$; $\Delta H < 0$
3) $P\downarrow$ 2; 5) T_1 = **60** °C, T_2 = **110** °C, γ = **2**

7. РОЗЧИНИ

7.1 Способи визначення складу розчинів

Розчини – це однорідні (гомогенні) системи, що складаються з двох або більше компонентів (складових частин) і продуктів їх взаємодії.

Важливою характеристикою будь-якого розчину є його склад. Існують різні способи чисельного визначення складу розчинів

Вміст розчиненої речовини у розчині може бути виражено або безрозмірними одиницями – частками чи відсотками, або величинами розмірними – концентраціями.

Концентрація речовини – фізична величина (розмірна або безрозмірна), що визначає кількісний вміст розчину, суміші або розплаву.

Концентрація розчиненої речовини визначається його кількістю в певній масовій чи об'ємній кількості розчину або розчинника.

7.1.1 Масові концентрації

Масова частка розчиненої речовини ***(ω)*** – відношення маси розчиненої речовини до загальної маси розчину:

$$\omega = \frac{m_B}{m_{р\text{-}ну}} = \frac{m_B}{m_B + m_S}; \qquad \omega = \frac{m_B}{\rho \cdot V}$$

де ω – масова частка розчиненої речовини; m_B – маса розчиненої речовини *B*; $m_{р\text{-}ну}$ – загальна маса розчину; m_S – маса розчинника; ρ – густина розчину, г/см^3; V – об'єм розчину.

Масова частка розчиненої речовини ω – це безрозмірна фізична величина, зазвичай виражається в долях одиниці або у відсотках.

Наприклад, масова частка розчиненої речовини – соди у воді дорівнює 0,05 або 5%. Це означає, що в розчині соди масою 100 г міститься сода масою 5 г і вода масою 95 г.

Процентна концентрація **(C%)** – маса розчиненої речовини в 100 г розчину

$$C\% = \omega \cdot 100\%.$$

Молярна частка (N_i) – відношення кількості речовини (n_B) до сумарної кількості всіх речовин, що входять до складу розчину, включаючи розчинник.

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}; \qquad N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

де n_1 і n_2 – число моль розчинника і розчиненої речовини, N_i – молярна частка – безрозмірна фізична величина.

Моляльна концентрація – (моляльність, C_m) – відношення кількості (числа моль) розчиненої речовини до маси (1 кг = 1000 г) розчинника.

$$C_m = \frac{n_B}{m_S}; \qquad C_m = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_S},$$

де m і m_S – маса розчиненої речовини і розчинника; M – молярна маса розчиненої речовини. Скорочене позначення одиниці моляльності – моль/кг.

Масова концентрація речовини B (ρ_B, г/л) – дорівнює масі розчиненої речовини B (m_B), поділеної на об'єм розчину (V):

$$\rho_B = \frac{m_B}{V}.$$

7.1.2 Об'ємні концентрації

Об'ємна частка розчиненої речовини (φ_B) – відношення об'єму розчиненої речовини до об'єму розчину

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V_{р\text{-}ну}}; \qquad \varphi_B = \frac{V_B}{V_B + V_S},$$

де φ – об'ємна частка розчиненої речовини; V_B – об'єм розчиненої речовини; $V_{р\text{-}ну}$ – об'єм (загальний) розчину; V_S – об'єм розчинника.

Об'ємна частка – безрозмірна величина, її виражають в долях від одиниці або у відсотках

$$C(\%\ об.) = \varphi \cdot 100\%$$

Молярна концентрація (молярність, C_M або M) – відношення кількості розчиненої речовини до об'єму розчину або число моль розчиненої речовини в 1 дм^3 розчину (1 дм^3 = 1 л).

$$C_M(B) = \frac{n_B}{V_B}; \qquad C_M(B) = \frac{m_B}{M_B \quad V_B}.$$

Основною одиницею молярної концентрації є моль/дм^3 або моль/л. *Приклади* запису молярної концентрації: C_M (HCl) = 0,1 моль/л; C_M (NH_4^+) = 3 моль/л.

Скорочена форма запису одиниці молярної концентрації **М** ≡ моль/л.

Якщо в 1 л розчину міститься 0,1 моль речовини, то він називається децимолярним; 0,01 моль – сантимолярним; 0,001 моль – міллімолярним. Молярність розчину позначається буквою ***M***. Наприклад, 0,01 М *NaOH* – сантимолярний розчин, тобто 1 л його містить 0,01 моль *NaOH* або 0,01 · 40 г = 0,4 г *NaOH*.

Молярна концентрація еквівалентів речовини B (еквівалентна концентрація, нормальність, $\mathbf{C_H}$ або **н**) – відношення кількості еквівалентів розчиненої речовини до об'єму розчину або число моль еквівалентів розчиненої речовини в 1 дм^3 розчину

$$C_H(B) = \frac{n_{екв}}{V_B}; \qquad C_H(B) = \frac{m_B}{M_{екв(B)} \cdot V_B}.$$

Основною одиницею молярної концентрації еквівалентів є моль/дм^3 або моль/л. Приклади запису молярної концентрації еквівалентів:

C_H (H_2SO_4) = 1 моль/л; C_H ($Ca(OH)_2$) = 0,5 моль/л.

Скорочене позначення одиниці молярної концентрації еквівалентів речовини "**н**", **н** ≡ моль/л.

Якщо в 1 л розчину міститься 1 моль еквівалента речовини, то він називається нормальним; 0,1 моль еквівалента – децинормальним; 0,01 моль еквівалента – сантинормальним. Наприклад, 0,1 н (H_2SO_4) – децинормальний розчин сірчаної кислоти, тобто 1 л такого розчину містить 0,1 моль еквівалента речовини або:

0,1 моль ·$M_{екв}$ (H_2SO_4) = 0,1 моль·49 г/моль = 4,9 г H_2SO_4.

Добуток молярної концентрації еквівалентів речовини ***B*** на об'єм розчину $\boldsymbol{V_B}$ дорівнює кількості еквівалентів цієї речовини. Тому для реакції, в якій беруть участь рівні кількості еквівалентів речовин ***A*** і ***B***:

$$\boldsymbol{C_H(B) \cdot V(B) = C_H(A) \cdot V(A).}$$

Титр (T) – концентрація стандартного розчину, яка дорівнює масі речовини в грамах, що міститься в 1 см^3 розчину (1 см^3 = 1 мл). **T**, (г/мл; г/см^3):

$$T_B = \frac{m_B}{V_B}; \quad T = \frac{C_H \cdot M_{екв}}{1000}; \quad T = \frac{C_M \cdot M}{1000},$$

оскільки $m/M = n(\nu)$ – число моль, то $T \cdot V = m$; $T \cdot V/M_{екв} = m/M_{екв} = n$ – число моль еквівалентів в даному об'ємі або кількість речовини еквівалента (*КРЕ*).

Звідси $$C_H = \frac{T \cdot 1000}{M_{екв}}; \quad C_H = \frac{m \cdot 1000}{M_{екв} \cdot V}.$$

$$C_M = \frac{T \cdot 1000}{M}; \quad C_M = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot V}.$$

7.1.3 Зв'язок між масовою часткою та молярною концентрацією, молярною концентрацією еквівалента речовини

Оскільки масова частка (відсоток) і моляльна концентрації відносяться до масових кількостей розчину, а молярна концентрація еквівалента та титр – до об'ємних, то для переходу від одного виду виразу концентрації до іншого потрібно знати відносну густину розчину (ρ, г/см^3).

Формули перерахунку концентрацій досить прості і мають вигляд:

$$\boldsymbol{C_м = \frac{\rho \cdot 1000 \cdot C\%}{M \cdot 100\%}} \quad \textbf{\textit{або}} \quad \boldsymbol{C_м = \frac{\rho \cdot 1000 \cdot \omega}{M}},$$

де ρ – густина розчину в г/см^3; $\rho \cdot 1000$ – маса 1 л розчину; $\rho \cdot 1000 \cdot \omega$ – маса розчиненої речовини в 1 л розчину.

$$\boldsymbol{C_н = \frac{\rho \cdot 1000 \cdot C\%}{M_{екв} \cdot 100\%}} \quad \textbf{\textit{або}} \quad \boldsymbol{C_н = \frac{\rho \cdot 1000 \cdot \omega}{M_{екв}}}.$$

7.1.4 Приклади розрахунків

7.1.4.1 Розрахунок маси компонентів розчину

Приклад 1.

Приготувати **120 г** водного розчину *KCl* з масовою часткою **0,04**.

Розв'язок .

Розрахуємо масу хлориду калію і води, які необхідні для приготування розчину за формулою:

$$\omega_{р\text{-}ни} = m_{р\text{-}ни}/m_{р\text{-}ну}$$

$$m(KCl) = m_{р\text{-}ну} \cdot \omega(KCl) = 120 \cdot 0{,}04 = 4{,}8 \text{ г}$$

$$m(H_2O) = m_{р\text{-}ну} - m(KCl) = 120 - 4{,}8 = 115{,}2 \text{ г}.$$

Приклад 2.

Приготувати **50 г** розчину $CuSO_4$ з масовою часткою **0,03** з кристалогідрату $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Розв'язок.

Для приготування розчину необхідно розрахувати масу безводної солі $CuSO_4$ (сухої речовини).

$$m(CuSO_4) = m_{р\text{-}ну} \cdot \omega\ (CuSO_4\ ) = 50 \cdot 0{,}03 = 1{,}5\ г$$

Знаходимо масу кристалогідрату $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, відповідну масі безводної солі $CuSO_4$.

1 моль $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ містить 1 моль $CuSO_4$

249,5 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ - 159,5 г $CuSO_4$

m г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ - 1,5 г $CuSO_4$

$$m\ (CuSO_4 \cdot 5H_2O) = (249{,}5 \cdot 1{,}5)/159{,}5 = 2{,}34\ г$$

Маса кристалогідрату $m_K = m(CuSO_4) + m_{aq}$

де $\mathbf{m_{aq}}$ – маса води, що входить до складу кристалогідрату

$$m_{aq} = m_K - m(CuSO_4) = 2{,}34 - 1{,}50 = 0{,}84\ г.$$

Маса розчину $m_{р\text{-}ну} = m_K + m(H_2O) = m_B + m_{aq} + m(H_2O)$,

де $m(H_2O)$ – маса води, використаної на приготування розчину із заданим значенням $\boldsymbol{\omega}$

$$m(H_2O) = m_{р\text{-}ну} - m_K = 50{,}00 - 2{,}34 = 47{,}66\ г.$$

або

$$m(H_2O) = m_{р\text{-}ну} - m(CuSO_4) - m_{aq} = 50{,}00 - 1{,}50 - 0{,}84 = 47{,}66\ г.$$

Розчини з масовою часткою готують таким чином: зважене на технохімічних вагах навішування розчиняють у необхідній кількості води, виміряної циліндром.

Приклад 3.

Приготувати **300** мл **0,2 М** розчину дихромату калію $K_2Cr_2O_7$.

Розв'язок.

Маса $K_2Cr_2O_7$, необхідна для приготування 300 мл 0,2 М розчину, розраховується за формулою:

$$C_M = \frac{m}{M \cdot V}.$$

Оскільки C_M, моль/л, то об'єм розчину 300 мл визначаємо в л – 0,3л.

$$m(K_2Cr_2O_7) = M(K_2Cr_2O_7) \cdot C_M \cdot V = 294 \cdot 0{,}2 \cdot 0{,}3 = 17{,}6\ г.$$

Приклад 4.

Приготувати **200** мл **0,1 М** розчину $CuSO_4$ з кристалогідрату $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Розв'язок.

$$m(CuSO_4) = M(CuSO_4) \cdot C_M \cdot V = 159{,}5 \cdot 0{,}1 \cdot 0{,}2 = 3{,}19 \text{ г.}$$

Знаходимо масу кристалогідрату $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, відповідну безводній солі:

1 моль $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ містить 1 моль $CuSO_4$

249,5 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ - 159,5 г $CuSO_4$

m г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ - 3,19 г $CuSO_4$

$$m(CuSO_4 \cdot 5H_2O) = (249{,}5 \cdot 3{,}19)/159{,}5 = 4{,}98 \text{ г.}$$

Розчини із заданою $\boldsymbol{C_M}$ готують таким чином: зважене на технохімічних вагах навішування речовини переносять в *мірну* колбу відповідного об'єму, розчиняють в половинному об'ємі дистильованої води, потім об'єм розчину доводять до мітки на горловинці колби. Розчин перемішують.

Приклад 5.

Приготувати **250** мл **0,2 н** розчину $CaCl_2$.

Розв'язок.

Маса $CaCl_2$, необхідна для приготування 250 мл 0,2 н розчину, розраховується за формулою:

$$C_H = \frac{m}{M_{екв} \cdot V}$$

$$m(CaCl_2) = M_{екв}(CaCl_2) \cdot C_H \cdot V = M(CaCl_2)/2 \cdot C_H \cdot V;$$

$$m(CaCl_2) = 111/2 \cdot 0{,}2 \cdot 0{,}25 = 2{,}78 \text{ г.}$$

Приклад 6.

Приготувати **200** мл **0,4 н** розчину Na_2SO_4 з кристалогідрату $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

Розв'язок.

Маса Na_2SO_4, необхідна для приготування 200 мл 0,4 н розчину:

$$m(Na_2SO_4) = M_{екв}(Na_2SO_4) \cdot C_H \cdot V = M(Na_2SO_4)/2 \cdot C_H \cdot V;$$

$$m(Na_2SO_4) = 71 \cdot 04 \cdot 0{,}2 = 5{,}68 \text{ г}$$

$$M_{екв}(Na_2SO_4) = M/2 = 142/2 = 71 \text{ г}$$

Знаходимо масу кристалогідрату $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, відповідну безводній солі:

1 моль $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ містить 1 моль Na_2SO_4

322 г $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ - 142 г Na_2SO_4

m г $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ - 5,68 г Na_2SO_4

$$m(Na_2SO_4 \cdot 10H_2O) = (5{,}68 \cdot 322)/142 = 12{,}88 \text{ г.}$$

Розчини із заданою C_H готують таким чином: зважене на технохімічних вагах навішування переносять в *мірну* колбу відповідного об'єму, розчиняють в половинному об'ємі дистильованої води, потім об'єм розчину доводять до мітки. Ретельно перемішують розчин.

7.1.4.2 Розрахунки при розведенні розчинів і змішуванні розчинів різних концентрацій

Дуже часто доводиться проводити розрахунки, пов'язані з розведенням розчинів. З розчинів з різною концентрацією розчиненої речовини можна приготувати розчин необхідної концентрації.

Для цього необхідно від відомої концентрації розчину перейти до маси розчиненої речовини, а від маси речовини до шуканої концентрації.

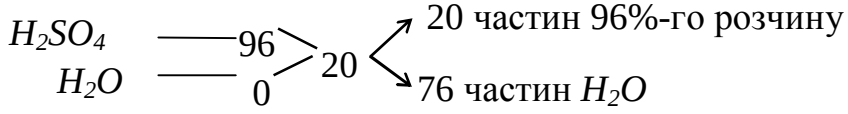
Розглянемо приклади.

Приклад 1.

Приготувати **200** г **20%**-го розчину H_2SO_4 з концентрованої сірчаної кислоти (**96%**-го розчину). Визначити густину одержаного розчину ареометром.

Розв'язок.

Вирішити це завдання можна скориставшись діагональною схемою або «**правилом хреста**». Якщо в лівий верхній кут помістити вищу концентрацію – 96, а в нижній лівий – меншу концентрацію – 0 (H_2O), в центрі – концентрацію шуканого розчину



і потім відняти по діагоналі від більшого числа менше, то відношення різниць 20 **:** 76 = 5 **:** 19 покаже в якому масовому співвідношенні слід змішувати початковий розчин кислоти і воду для отримання розчину заданої концентрації. Так, для отримання 200 г 20%-ої сірчаної кислоти треба змішати 41,65 г 96% H_2SO_4 (5 частин) з 158,35 г H_2O (19 частин).

$$m(H_2SO_4) = 200 \cdot \frac{5}{5+19} = 41{,}65 \text{ г};$$

$$m(H_2O) = 200 \cdot 1\frac{19}{5+19} = 158{,}35 \text{ г}$$

Визначивши по таблиці густину початкового розчину H_2SO_4 (1,84 г/мл), знаходимо об'єм сірчаної кислоти за формулою:

$$m = \rho \cdot V$$

$$V = \frac{m}{\rho}$$

$$V = \frac{41.65}{1.84} \approx 23{,}2 \text{ мл 96\%-ої } H_2SO_4,$$

який необхідно змішати з 158,35 мл води, щоб одержати 200 г 20% розчину H_2SO_4. Слід пам'ятати, що сірчану кислоту незначною кількістю додають до води.

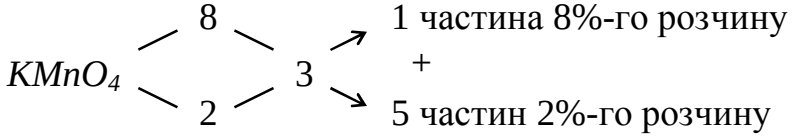
Одержаний розчин залишають на деякий час на робочому місці, щоб охолонув до кімнатної температури, після чого перевіряють концентрацію розчину, вимірявши його густину за допомогою ареометра, порівнюють одержані дані з табличними (ρ 20%-ої H_2SO_4 = 1,14 г/мл).

Приклад 2.

Приготувати **300** г **3%**-го розчину $KMnO_4$, змішавши в певному масовому співвідношенні **8%**-ий і **2%**-ий розчини перманганату калію.

Рішення.

Скориставшись «правилом хреста»,



6 частин на 300 г розчину, тобто 1 частина = 50 г.

знаходимо, що для отримання 300 г 3%-го розчину $KMnO_4$ необхідно змішати 50 г 8%-го розчину $KMnO_4$ (1 частину) і 250 г 2%-го розчину $KMnO_4$ (5 частин), тобто

$$m_1 = 300 \cdot \frac{1}{1+5} = 50 \text{ г 8\%-го розчину}$$

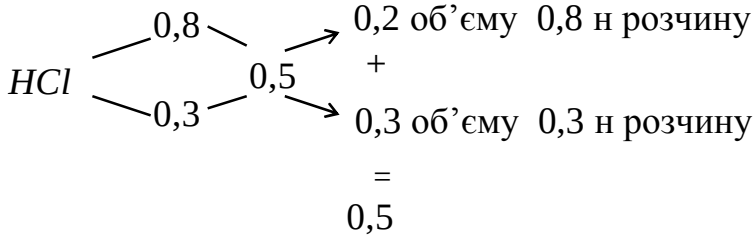
$$m_2 = 300 \cdot \frac{5}{1+5} = 250 \text{ г 2\%-го розчину}$$

Приклад 3.

Приготувати **100** мл **0,5 н** розчину HCl, змішавши в певному співвідношенні її **0,8 н** і **0,3 н** розчини.

Рішення.

«Правило хреста» можна застосовувати для розрахунків при приготуванні розчинів заданої молярної концентрації еквівалентів шляхом змішування розчинів більшої і меншої концентрації в певних об'ємних співвідношеннях.



Так, слід змішати 0,8 н розчин *HCl* і 0,3 н розчин *HCl* в об'ємному співвідношенні 2 : 3 (тобто 40 **мл** 0,8 н розчину з 60 **мл** 0,3 н розчину), щоб одержати 100 **мл** 0,5 н розчину *HCl*.

$$V_1 = 100 \cdot 0{,}2/(0{,}2+0{,}3) = 40 \text{ **мл** } 0{,}8 \text{ н } HCl$$
$$V_2 = 100 \cdot 0{,}3/0{,}5 = 60 \text{ **мл** } 0{,}3 \text{ н } HCl$$

Приклад 4.

10 кг **25%**-го розчину нітрату амонію змішані з **5** кг **40%**-го розчину тієї ж солі. Визначити концентрацію солі в суміші.

Розв'язок..

При змішуванні декількох розчинів з різною масовою часткою (А%, В%) однієї і тієї ж речовини визначення масової частки речовини (%) в суміші проводять з урахуванням їхніх мас (**а,** в) за формулою:

$$а \cdot А + в \cdot В = (а + в) \cdot х$$

Отже:

$$10 \cdot 0{,}25 + 5 \cdot 0{,}40 = (10 + 5) \cdot x$$
$$x = (10 \cdot 0{,}25 + 5 \cdot 0{,}40)/(10 + 5) = 4{,}5/15 = 0{,}30$$

Масова частка NH_4NO_3 у суміші – 0,30 або концентрація розчину нітрату амонію дорівнює 30%.

Приклад 5.

3 л **48%**-го розчину H_2SO_4 відносної густини **1,38** г/см^3 змішали з **2,5** л **20%**-го розчину H_2SO_4 відносної густини **1,14** г/см^3. Визначити процентну концентрацію одержаного розчину і його молярність.

Розв'язок.

Якщо при змішуванні розчинів враховуються їхні об'єми, то користуючись відносною густиною, визначаємо їхні маси, а потім проводимо розрахунок за формулою:

$$а \cdot А + в \cdot В = (а + в) \cdot х$$
$$m_1A + m_2B = (m_1 + m_2)x$$

де $m = \rho \cdot V$

Отже:

$m_1 = 3 \cdot 1{,}38 = 4{,}14$ кг, $m_2 = 2{,}5 \cdot 1{,}14 = 1{,}85$ кг

$$m = (3 \cdot 1{,}38 \cdot 48 + 2{,}5 \cdot 1{,}14 \cdot 20) = (4{,}14 + 2{,}85) \cdot x$$
$$255{,}72 = 6{,}99x$$
$$x = 36{,}58$$

Концентрація H_2SO_4 у суміші – 36,58%.

Молярність розчину – число молей розчиненої речовини в 1 л розчину:

5,5 л H_2SO_4 містять 255,72/98 моль H_2SO_4

1 л H_2SO_4 - x моль H_2SO_4

x = 0,474 моль

Отже, отримали 0,474 М розчин сірчаної кислоти.

7.1.4.3 Перерахунок концентрацій

Приклад

Визначити молярну концентрацію ($\boldsymbol{C_M}$), молярну концентрацію еквівалента ($\boldsymbol{C_{екв}}$), моляльну концентрацію ($\boldsymbol{C_m}$) та титр ($\boldsymbol{T}$) 17 % розчину сірчаної кислоти, густина якої 1,12 г/см^3.

Розв'язок.

Знаючи густину розчину, можна скористатися формулами перерахунку концентрацій

$$\boldsymbol{C_M = \frac{\rho \cdot 1000 \cdot \omega}{M}}, \qquad \boldsymbol{C_H = \frac{\rho \cdot 1000 \cdot \omega}{M_{екв}}}$$

M (H_2SO_4) = 98 г/моль

$M_{екв}$ (H_2SO_4) = $f_{екв} \cdot M$ = 1/2·98 = 49 г/моль

Визначаємо ***молярну*** концентрацію розчину

$$\boldsymbol{C_M} = \frac{1{,}12 \cdot 1000 \cdot 0{,}17}{98} = 1{,}94 \text{ моль/дм}^3$$

Визначаємо ***молярну концентрацію еквівалента*** розчину:

$$\boldsymbol{C_H} = \frac{1{,}12 \cdot 1000 \cdot 0{,}17}{49} = 3{,}88 \text{ моль/дм}^3$$

Рахуємо ***моляльну концентрацію*** розчину за формулою:

$$\boldsymbol{C_m = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_S}}$$

де $\boldsymbol{m}$, $\boldsymbol{m_s}$ – маси речовини та розчинника

$$\boldsymbol{m_s} = m_{розч\text{-}ну} - m_{реч.} = 100 - 17 = 83 \text{ г.}$$

$$C_m = \frac{17 \cdot 1000}{98 \cdot (100 - 17)} = 2{,}09 \text{ моль/кг}$$

Титр визначаємо за формулою:

$$T = \frac{C_H \cdot M_{екв}}{1000} \quad або \quad T = \frac{C_M \cdot M}{1000}$$

$$T(H_2SO_4) = \frac{1{,}94 \cdot 98}{1000} = 0{,}1901 \text{ г/см}^3 \quad \text{або} \quad T = \frac{3{,}88 \cdot 49}{1000} 0{,}1901 \text{ г/см}^3$$

Відповідь: $C_M(H_2SO_4) = 1{,}94$ моль/дм^3, $C_H(H_2SO_4) = 3{,}88$ моль/дм^3;
$C_m = 2{,}09$ моль/кг ; $T(H_2SO_4) = 0{,}1901$ г/см^3.

7.1.5 Контрольні запитання

1. Дати визначення розчину.
2. Що таке концентрація розчину?
3. Способи визначення концентрації розчинів, їхні математичні вирази.
4. На які дві групи поділяють способи виразу концентрації розчинів і для якої з них вони оцінюються безрозмірними величинами? Наведіть приклади.
5. Як розраховують концентрації при змішуванні розчинів?
6. Яка концентрація називається молярною концентрацією, одиниця її вимірювання?
7. Яка концентрація називається молярною концентрацією еквівалента, одиниця її вимірювання?
8. У якому співвідношенні мас потрібно узяти 28% і 1% розчини, щоб одержати 7% розчин?
9. Яка молярна концентрація 20%-го розчину хлороводневої кислоти, відносна густина якої 1,1 г/см^3?
10. У скільки разів потрібно розвести 2М розчин, щоб одержати 0,4М розчин?
11. Яка молярна концентрація еквівалента розчину, в 300 мл якого міститься 10,5 г їдкого калію?
12. У якому співвідношенні треба змішати розчини з масовою часткою розчиненої речовини 10 і 50%, щоб одержати розчин масою 800 г, для якого ω =25%?
13. Що називають масовою часткою розчиненої речовини? За якою формулою її обчислюють?

14. У чому сутність правила змішування (правило «хреста») при приготуванні розчину проміжної концентрації з більш розведених та більш концентрованих розчинів?

15. Яка концентрація називається моляльною? В яких одиницях її визначають та за якою формулою її можна обчислити?

16. В чому полягає особливість розрахунку концентрації компонентів розчину при приготуванні його з кристалогідрату та води?

17. Що називають концентрацією компонента у розчині?

18. Які фізичні та хімічні процеси відбуваються під час розчинення?

19. Які дані необхідно застосувати для перерахунку масової концентрації розчину в об’ємні та навпаки?

20. Які існують способи приготування розчину?

7.1.6 Індивідуальні завдання

Варіант №	**Завдання 1**	**Завдання 2**	**Завдання 3 Обчислити C_M, C_H, Cm, T:**
1	**2**	**3**	**4**
1	Яку масу фосфату калію і води треба узяти для приготування 8% розчину K_3PO_4 масою 250 г?	У воді розчинили гідроксид калію масою 11,2 г, об'єм розчину довели до 200 мл. Визначте молярну концентрацію одержаного розчину.	8% розчину K_2SO_4, густина якого 1,065 г/см^3
2	Яку масу солі і води треба узяти для приготування розчину з масовою часткою сульфату натрію 0,12 масою 40 кг?	Визначте молярну концентрацію розчину, одержаного при розчиненні сульфату натрію масою 42,6 г у воді масою 300 г, якщо густина одержаного розчину дорівнює 1,12 г/мл.	30% розчину HNO_3, густина якого 1,184 г/см^3
3	У воді об'ємом 200 мл розчинили сіль масою 40 г. Визначте масову частку солі в одержаному розчині, прийнявши густину води рівної 1 г/мл*.	У воді масою 128 г розчинили метиловий спирт об'ємом 40 мл і густиною 0,8 г/мл Визначите молярну концентрацію отриманого розчину, якщо його густина дорівнює 0,97 г/мл.	12% розчину HCl, густина якого 1,059 г/см^3
4	У бензолі об'ємом 170 мл розчинили сірку масою 1,8 г. Густина бензолу дорівнює 0,88 г/мл. Визначте масову частку сірки в розчині.	Амоніак, об'єм якого за нормальних умов дорівнює 2,8 л, розчинили у воді. Об'єм розчину довели до 500 мл. Яка кількість речовини амоніаку міститься в такому розчині об'ємом 1 л?	16% розчину $NaOH$, густина якого 1,180 г/см^3

*1 л = 1 дм^3 в системі СІ
1 мл = 1 см^3

Продовження таблиці 7.1.6

1	2	3	4
5	При випарюванні розчину сульфату натрію сіль виділяється у вигляді кристалогідрату $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Яку масу кристалогідрату можна одержати з розчину об'ємом 200 мл з масовою часткою сульфату натрію 15%, густина якого 1,14 г/мл?	Яка маса хлориду калію буде потрібна для приготування розчину цієї солі об'ємом 300 мл і з концентрацією 0,15 М *KCl*?	21% розчину H_2SO_4, густина якого 1,151 г/см^3
6	Яку масу мідного купоросу $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ і води треба взяти для приготування розчину сульфату міді масою 40 кг з масовою часткою $CuSO_4$ 2%?	Визначте молярну концентрацію розчину з масовою часткою гідроксиду натрію 0,2, густина якого дорівнює 1,22 г/мл.	30% розчину $Pb(NO_3)_2$ густина якого 1,326 г/см^3
7	У воді масою 40 г розчинили залізний купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ масою 3,5 г. Визначте масову частку сульфату заліза (II) в одержаному розчині.	Яка кількість речовини нітрату натрію міститься в розчині об'ємом 1 л з масовою часткою $NaNO_3$ 40%, густина якого 1,32 г/мл?	9% розчину HNO_3, густина якого 1,05 г/см^3
8	Який об'єм розчину сірчаної кислоти густиною 1,8 г/мл з масовою часткою H_2SO_4 88% треба взяти для приготування розчину кислоти об'ємом 300 м*л* і густиною 1,3 г/мл з масовою часткою H_2SO_4 40%?	Визначте масову частку хлориду кальцію в розчині 1,4 М $CaCl_2$ густина якого дорівнює 1,12 г/мл.	35% розчину *NaOH*, густина якого 1,383 г/см^3
9	До розчину сірчаної кислоти об'ємом 400 мл, густина якого дорівнює 1,1 г/мл, а масова частка H_2SO_4 0,15, додали воду масою 60 г. Визначте масову частку сірчаної кислоти в одержаному розчині.	Який об'єм розчину з масовою часткою сірчаної кислоти 9,3% (густина 1,05 г/мл) буде потрібно для приготування розчину 0,35 М H_2SO_4 об'ємом 40 мл?	6% розчину $KMnO_4$, густина якого 1,041 г/см^3

Продовження таблиці 7.1.6

1	2	3	4
10	У лабораторії є розчин з масовою часткою гідроксиду натрію 30%, густина якого 1,33 г/мл. Який об'єм цього розчину треба взяти для приготування розчину об'ємом 250 мл з масовою часткою гідроксиду натрію 14% і густиною 1,15 г/мл?	Який об'єм розчину 5 М *KOH* буде потрібний для приготування розчину 0,6 М *KOH* об'ємом 259 мл?	80% розчину H_2SO_4, густина якого 1,732 г/см^3
11	До розчину масою 250 г, масова частка солі в якому складає 10%, додали воду об'ємом 150 мл. Визначте масову частку солі в одержаному розчині.	Який об'єм розчину з масовою часткою карбонату натрію 0,15 (густина 1,16 г/мл) треба узяти для приготування розчину 0,45 М Na_2CO_3 об'ємом 120 мл?	19% розчину *HCl*, густина якого 1,094 г/см^3
12	У воді об'ємом 200 мл розчинили зразок солі, одержавши розчин з масовою часткою розчиненої речовини 20%. До цього розчину ще додали воду об'ємом 150 мл. Визначте масову частку солі в одержаному розчині.	У лабораторії є розчин 3М *KCl*. Визначте його об'єм, який потрібний для приготування розчину об'ємом 200 мл з масовою часткою KCl 8% і густиною 1,05 г/мл.	10% розчину $K_2Cr_2O_7$, густина якого 1,070 г/см^3
13	У воді масою 600 г розчинили амоніак об'ємом 560 мл (нормальні умови). Визначте масову частку амоніаку в одержаному розчині.	До води масою 200 г додали розчин 2 М *KCl* об'ємом 40 мл і густиною 1,09 г/мл. Визначте молярну концентрацію і масову частку *KCl* в одержаному розчині.	13% розчину *KOH*, густина якого 1,109 г/см^3
14	Водний розчин з масовою часткою амоніаку 10% називають нашатирним спиртом. Який об'єм газу буде потрібно за нормальних умов для отримання нашатирного спирту об'ємом 200 мл і густиною 0,96 г/мл?	Який об'єм розчину 3М *NaCl* густиною 1,12 г/мл треба додати до води масою 200 г, щоб одержати розчин з масовою часткою *NaCl* 10%?	10% розчину $FeCl_3$, густина якого 1,085 г/см^3

Продовження таблиці 7.1.6

1	2	3	4
15	У воді масою 400 г розчинили сірководень об'ємом 12 мл (нормальні умови). Визначте масову частку сірководню в розчині.	До розчину 3,5 М NH_4Cl об'ємом 80 мл і густиною 1,05 г/мл додали воду об'ємом 40 мл (густину води прийняти рівною 1 г/мл). Визначте масову частку солі в одержаному розчині	55% розчину H_2SO_4, густина якого 1,447 г/см^3
16	Яку масу розчину з масовою часткою карбонату калію 40% треба додати до води масою 500 г для отримання розчину з масовою часткою K_2CO_3 15%?	Визначте об'ємну і масову долі етилового спирту у водному розчині 11 М C_2H_5OH, густина якого складає 0,9 г/мл. Густина етилового спирту дорівнює 0,79 г/мл, води - 1 г/мл.	10% розчину Na_2CO_3, густина якого 1,102 г/см^3
17	Яку масу розчину з масовою часткою хлориду натрію 20% необхідно додати до води об'ємом 40 мл для отримання розчину з масовою часткою солі 6%?	Які об'єми 2 і 6 М розчину HCl потрібно змішати для приготування 500 мл 3М розчину?	17% розчину H_2SO_4, густина якого 1,120 г/см^3
18	Який об'єм розчину густиною 1,33 г/мл з масовою часткою гідроксиду натрію 30% треба додати до води об'ємом 200 мл для отримання розчину з масовою часткою $NaOH$ 8%?	Для нейтралізації 20 мл 0,1 н розчину кислоти було потрібно 8 мл розчину $NaOH$. Скільки грамів $NaOH$ містить 1 л цього розчину?	20% розчину $CaCl_2$, густина якого 1,178 г/см^3
19	У лабораторії є розчини з масовою часткою хлориду натрію 10 і 20%. Яку масу кожного розчину треба узяти для отримання розчину з масовою часткою солі 12% масою 300 г?	Знайти масу $NaNO_3$, необхідну для приготування 300 мл 0,2 М розчину.	21,75% розчину $NH_3 \cdot H_2O$, густина якого 0,920 г/см^3

Продовження таблиці 7.1.6

1	2	3	4
20	Який об'єм розчину з масовою часткою сірчаної кислоти 60% (густина 1,5 г/мл) і розчину з масовою часткою сірчаної кислоти 30% (густина 1,2 г/мл) треба узяти для приготування розчину H_2SO_4 масою 240 г з масовою часткою кислоти 50%?	Скільки грамів Na_2CO_3 міститься в 500 мл 0,25 н розчину?	65,3% розчину HNO_3, густина якого 1,400 г/см^3
21	Визначте масу розчину з масовою часткою карбонату натрію 0,1 і масу кристалогідрату $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, які треба узяти для приготування розчину масою 540 г з масовою часткою Na_2CO_3 0,15	У якому об'ємі 0,1 н розчину міститься 8 г $CuSO_4$?	49,4% розчину KOH, густина якого 1,530 г/см^3
22	Визначте масу кристалогідрату $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H2O$ і розчину з масовою часткою $Cr_2(SO_4)_3$ 0,15, які треба узяти для приготування розчину з масовою часткою сульфату хрому (III) 0,2 масою 795 г.	Для нейтралізації 30 мл 0,1 н розчину лугу було потрібно 12 мл кислоти. Визначте нормальність кислоти.	39% розчину HCl, густина якого 1,200 г/см^3
23	Визначте масу розчину з масовою часткою $CuSO_4$ 10% і масу води, які будуть потрібні для приготування розчину масою 500 г з масовою часткою $CuSO_4$ 2%	Знайти молярність 36,2%-го (по масі) розчину HCl, густина якого 1,18 г/мл.	6% розчину $Al_2(SO_4)_3$, густина якого 1,061 г/см^3
24	Яка маса води і розчину з масовою часткою хлориду магнію 0,2 буде потрібні для приготування розчину з масовою часткою $MgCl_2$ 0,04 масою 300 г?	Скільки мілілітрів 0,5 М розчину H_2SO_4 можна приготувати з 15 мл 2,5 М розчину?	26% розчину KOH, густина якого 1,241 г/см^3

Продовження таблиці 7.1.6

1	2	3	4
25	До метилового спирту масою 32 г і густиною 0,8 г/мл додали воду до об'єму 80 мл. Визначте об'ємну частку спирту в розчині.	Який об'єм 0,1 М розчину H_3PO_4 можна приготувати з 75 мл 0,75 н розчину?	86% розчину HNO_3, густина якого 1,480 г/см^3
26	При змішуванні води об'ємом 50 мл і густиною 1 г/мл і метилового спирту об'ємом 70 мл і густиною 0,8 г/мл отримано розчин з густиною 0,9 г/мл. Визначте об'ємну частку метилового спирту в розчині.	Який об'єм 6,0 М розчину *HCl* потрібно узяти для приготування 25 мл 2,5 М розчину *HCl*	31,75% розчину NH_3, густина якого 0,890 г/см^3
27	Визначте. яку масу гліцерину густиною 1,27 г/мл треба узяти для приготування водного розчину об'ємом 50 мл з об'ємною часткою гліцерину 30 %.	Густина 40%-го (по масі) розчину HNO_3 дорівнює 1,25 г/мл. Розрахувати молярність і моляльність цього розчину.	48% розчину H_2SO_4, густина якого 1,380 г/см^3
28	До води масою 40 г додали ацетон об'ємом 100 мл і одержали розчин з густиною 0,88 г/мл. Визначте об'ємну частку ацетону в розчині, якщо густина ацетону дорівнює 0,79 г/мл.	Який об'єм 0,05 н розчину можна одержати з 100 мл 1 н розчину?	4% розчину $BaCl_2$, густина якого 1,034 г/см^3
29	Для реакції з розчином азотної кислоти масою 25г, масова частка розчиненої речовини в якому складає 6,3%, було потрібно додати розчин гідроксиду калію масою 40г. Визначте масову частку лугу в розчині.	Який об'єм 2 М розчину Na_2CO_3 треба узяти для приготування 1 л 0,25 н розчину?	28% розчину *KOH*, густина якого 1,263 г/см^3
30	Визначте масову частку гідроксиду барію в розчині, отриманому при змішанні води масою 50 г і оксиду барію масою 1,2 г.	Розрахувати нормальність ($C_{екв}$) концентрованої соляної кислоти (густина 1,18 г/мл), що містить 36,5% (мас.) *HCl*	94% розчину HNO_3, густина якого 1,500 г/см^3

7.2 Розчини неелектролітів

Дослідження властивостей розчинів призвело до створення *фізичної теорії* розчинів, згідно якої зміна таких важливих характеристик розчинів, як тиск пари, температура кипіння, замерзання обумовлені тільки числом частинок розчиненої речовини.

Для кількісного опису властивостей розчинів використовують модель ідеального розчину.

Ідеальний розчин – це розчин, в якому сили міжмолекулярної взаємодії окремих компонентів однакові та між компонентами нема хімічної взаємодії. Властивості такого розчину визначаються тільки концентрацією розчиненої речовини. З реальних розчинів лише розведені розчини неелектролітів можуть по властивостям наближатися до ідеальних розчинів.

Властивості розведених розчинів *неелектролітів* вивчав французький вчений *Рауль* (1882 р.) та сформулював такі закони.

Перший закон Рауля:

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

$$p_0 - p = \Delta p,$$

$$\frac{\Delta p}{p_0} = N_2; \qquad \frac{\Delta p}{p_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}; \qquad \Delta p = p_0 \cdot \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

де p_0, p – тиск насиченої пари над розчинником та розчином відповідно;

Δp – зменшення тиску насиченої пари над розчином;

N_2 – мольна частка розчиненої речовини;

n_2, n_1 – кількість моль розчиненої речовини та розчинника відповідно.

Другий закон Рауля:

Підвищення температури кипіння та зменшення температури замерзання розчину порівнянно з чистим розчинником пропорційно моляльній концентрації

$$\Delta T_{кип} = T - T_0; \qquad \Delta T_{кип} = E \cdot C_m$$
$$\Delta T_{зам} = T_0 - T; \qquad \Delta T_{зам} = K \cdot C_m$$

де T_0, T – температура кипіння (замерзання) розчинника та розчину відповідно;

C_m – моляльна концентрація розчину.

Оскільки $C_m = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_s}$, то

$$\Delta T_{кип} = E \cdot \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_s}; \qquad \Delta T_{зам} = K \cdot \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_s}.$$

де m, m_s – маси розчиненої речовини та розчинника відповідно;
E – ебуліоскопічна константа (*ebullire* – лат. «википати»);
K – кріоскопічна константа (crios – лат. «холод»).

E та K константи залежать від природи розчинника, але не залежать від природи розчиненої речовини ($E_{H_2O} = 0{,}52$ град; $K_{H_2O} = 1{,}86$ град).

На вимірюванні $\Delta T_{кип}$ та $\Delta T_{зам}$ засновані ебуліоскопічні та кріоскопічні методи визначення молярних мас невідомих речовин.

$$M = E \cdot \frac{m \cdot 1000}{\Delta T_{кип} \cdot m_s}; \qquad M = K \cdot \frac{m \cdot 1000}{\Delta T_{зам} \cdot m_s}.$$

Важливою фізичною величиною розчинів є *осмотичний тиск*. ***Осмос*** – явище односторонньої дифузії розчинника у розчин крізь напівпроникну перетинку між ними.

За ***законом Вант-Гоффа*** (1886 р.) для розведених розчинів неелектролітів:

Величина осмотичного тиску розведеного розчину залежить від концентрації розчину та температури, але не залежить від природи розчиненої речовини та розчинника

$$P_{осм} = C_M \cdot RT$$

де $P_{осм}$ – осмотичний тиск, кПа;
R – універсальна газова стала, R = 8,31 Дж/(моль·К);
T – абсолютна температура, К.

Якщо $P_{осм}$ вимірюється в Па, то

$$P_{осм} = 1000 \cdot C_M \cdot RT$$

Оскільки $C_M = \frac{m}{M \cdot V}$, то

$$P_{осм} \cdot V = \frac{m}{M} RT \text{, кПа} \qquad P_{осм} \cdot V = 1000 \frac{m}{M} RT$$

одержуємо рівняння Менделєєва-Клапейрона.

Отже, осмотичний тиск дорівнює тиску, який створювала б уся речовина за умови її перебування в газоподібному стані і маючи при даній температурі об'єм, що дорівнює об'єму розчину.

Розчини з однаковим осмотичним тиском називають ***ізотонічними***.

Знаючи величину $P_{осм}$, можна визначити мольну масу речовини:

$$M = \frac{m \cdot RT}{P_{осм} \cdot V} \quad \text{або} \quad M = 1000\frac{m \cdot RT}{P_{осм} \cdot V}.$$

7.3 Водні розчини електролітів

Речовини, які не проводять електричний струм під час розчинення називаються *неелектролітами*. Речовини, які дисоціюють у воді, інших полярних розчинниках або розплавах на йони й здатні проводити електричний струм, називаються ***електролітами***. Перенос струму в розчинах, розплавах відбувається йонами, тому розчини електролітів називають ***йонними провідниками*** або провідниками другого роду на відміну від електронних провідників – металів.

Розчини солей, кислот та основ здатні проводити електричний струм і в них спостерігаються відхилення від законів Рауля та Вант-Гоффа.

Відхилення розчинів електролітів від законів пояснюється тим, що при розчиненні електроліту у воді збільшується кількість часток, через те що електроліти розпадаються на йони.

Вант-Гофф для розчинів електролітів в залежності від тиску, концентрації та температури ввів коефіцієнт i (коефіцієнт Вант-Гоффа), який назвав ***ізотонічним***. Коефіцієнт i визначається для кожного розчину експериментально.

Підставляючи коефіцієнт i в рівняння Рауля та Вант-Гоффа, отримуємо співвідношення:

$$\Delta p = i \cdot p_0 \cdot N_2; \qquad \Delta T_{кип} = i \cdot E \cdot C_m; \qquad \Delta T_{зам} = i \cdot K \cdot C_m;$$

$$P_{осм} = i \cdot C_M \cdot RT$$

для опису розведених розчинів усіх речовин, в тому числі для електролітів.

Значення ізотонічного коефіцієнту для неелектролітів дорівнює одиниці, а для розчинів електролітів більше ніж одиниця.

Коефіцієнт Вант-Гоффа можна визначити як відношення Δp, $\Delta T_{кип}$, $\Delta T_{зам}$, $P_{осм}$, знайдені дослідним шляхом, до тих самих величин, визначених без врахування дисоціації електролітів:

$$i = \frac{\Delta p_{досл}}{\Delta p} = \frac{\Delta T_{кип.досл}}{\Delta T_{кип}} = \frac{\Delta T_{зам.досл}}{\Delta T_{зам}} = \frac{P_{осм.досл}}{P_{осм}}$$

Ізотонічний коефіцієнт пов’язано із ступенем дисоціації співвідношенням:

$$i = 1 + (n - 1) \cdot \alpha,$$

де α - ступень дисоціації, n – число йонів.

7.3.1 Електролітична дисоціація

Значні розходження між дослідними та розрахованими характеристиками для розчинів електролітів вдалось усунути припустив, що при розчиненні цих речовин утворюється більша кількість частинок ніж при розчиненні еквімолярної кількості неелектролітів. С. Арреніус (1883 р.) довів, що розклад речовин в розчині на йони відбувається без дії електричного струму. Ідеї шведа С. Арреніуса склали основу теорії електролітичної дисоціації.

Електролітична дисоціація – це процес розпаду на йони речовини під час розчинення у воді чи іншому полярному розчиннику або під час плавління.

Механізм електролітичної дисоціації став зрозумілим пізніше. В основі цього механізму лежить ***хімічна теорія розчинів Д.І. Менделєєва***, згідно з якою самодовільне розчинення речовини пояснюється хімічною взаємодією часток розчиненої речовини з молекулами розчинника внаслідок чого утворюються *сольвати* (*гідрати* – якщо розчинник вода). Як правило, сольвати менш стійки ніж звичайні хімічні сполуки. Розвиток теорія розчинів електролітів отримала в працях російських вчених І.А. Каблукова (1857 – 1942 р.р.), В.А. Кистяковського (1865 – 1952 р.р.).

Основні положення теорії електролітичної дисоціації:

- при розчиненні (плавлінні) електроліту у воді чи іншому полярному розчиннику відбувається електролітична дисоціація – розпад речовини на йони;
- дисоціацію молекул речовин з йонним або полярним ковалентним зв’язком спричиняє полярність молекул розчинника;
- електролітична дисоціація відбувається довільно ($\Delta G < 0$). Зменшення енергії Гіббса обумовлено утворенням сольватованих (гідратованих) йонів. Енергія взаємодії молекул розчинника з розчиненою речовиною (***енергія сольватації***) достатня, щоб зруйнувати хімічні зв’язки в молекулах чи йонних кристалах;
- електропровідність розчинів чи розплавів електролітів зумовлена наявністю в них йонів;
- процес дисоціації – оборотний, оскільки встановлюється динамічна рівновага між кількістю молекул, які розпалися на йони, та числом йонних асоціатів, що утворилися.

Для кількісної характеристики електролітичної дисоціації Арреніусом було введено поняття ***ступень електролітичної дисоціації***.

Ступень дисоціації (α) – це відношення числа молекул, дисоційованих на йони, до загальної кількості молекул електроліта в розчині:

$$\alpha = \frac{n_{дис}}{N}.$$

Ступень дисоціації (α) електроліту величина безрозмірна, її виражають у частках одиниці або у відсотках.

Ступень дисоціації залежить від типу зв'язку, від концентрації електроліту, від температури.

Усі електроліти за ступенем дисоціації поділяються на *сильні* і *слабкі* електроліти.

Сильні електроліти в розчинах практично повністю дисоціюють на йони, навіть в концентрованих розчинах α понад 30 %. До сильних електролітів належить більшість солей, кислоти $HClO_4$, H_2SO_4, HNO_3, HCl, HBr, HI, луги $NaOH$, KOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$.

Слабкі електроліти у розчинах дисоціюють лише частково ($\alpha \leq 3\%$). В розчині встановлюється динамічна рівновага між недисоційованими частками та йонами. До них належить більшість органічних кислот, деякі неорганічні – $HClO$, H_2S, H_2SO_3, H_2CO_3, H_2SiO_3, нерозчинні гідроксиди металів, вода, гідроксид амонію NH_4OH.

Електроліти середньої сили, ступень дисоціації яких дещо більше 3% - H_3PO_4, HNO_2, $Mg(OH)_2$ – частіше відносять до слабких електролітів.

Ступень дисоціації слабких електролітів залежить від їх концентрації в розчині: з розведенням розчинів ступень дисоціації збільшується.

Ступень дисоціації пов'язана з ізотонічним коефіцієнтом співвідношенням:

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

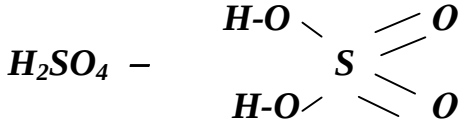
де n – кількість йонів, які утворила речовина під час дисоціації.

7.3.2 Дисоціація електролітів

Дисоціація відбувається не по будь-яким, а лише по найбільш полярним зв'язкам.

Дисоціація кислот.

Розглянемо дисоціацію сірчаної кислоти



Електронегативність (***ЕН***) атомів:

$$EH(H) = 2{,}1; \quad EH(O) = 3{,}5; \quad EH(S) = 2{,}5.$$

Різниця електронегативності ΔEH характеризує тип зв'язку. Коли $\Delta EH = 0$ – зв'язок ковалентний неполярний; $0 < \Delta EH < 1{,}7$ – зв'язок ковалентний полярний; $\Delta EH \geq 1{,}7$ – зв'язок йонний.

Розрахуємо значення ΔEH у зв'язку $H - O$ та $O - S$

$$\Delta EH_{H-O} = 3{,}5 - 2{,}1 = 1{,}3;$$
$$\Delta EH_{O-S} = 3{,}5 - 2{,}5 = 1{,}0.$$

Зв'язки $H - O$ та $O - S$ обидва ковалентні полярні, але найбільш полярний зв'язок у $H - O$, тобто при розриві цього зв'язку відбудеться дисоціація. Багатоосновні кислоти дисоціюють ступінчасто

$$H_2SO_4 \rightleftarrows H^+ + HSO_4^- \rightleftarrows 2H^+ + SO_4^{2-}$$
$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-$$
$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$$
$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}.$$

Кислоти – це електроліти, які під час дисоціації утворюють катіони водню – H^+ (інших катіонів не утворюють). Катіони водню у розчинах гідратовані. Вони існують у вигляді йонів гідроксонію – H_3O^+, але для спрощення їх записують як H^+.

<u>Дисоціація основ</u>.

Розглянемо дисоціацію $NaOH$ **Na – O – H**

$EH_{Na} = 0{,}9$; $\Delta EH_{H-O} = 3{,}5 - 2{,}1 = 1{,}2$; $\Delta EH_{Na-O} = 3{,}5 - 0{,}9 = 2{,}4$.

Зв'язок між атомами натрію та кисню – йонний, тому дисоціація основи відбувається по цьому зв'язку

$$NaOH \rightleftarrows Na^+ + OH^-$$
$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

Багатокислотні основи дисоціюють ступінчасто.

$$Ca(OH)_2 \rightleftarrows CaOH^+ + OH^-$$
$$CaOH^+ \rightleftarrows Ca^{2+} + OH^-.$$

Основи – це електроліти, які під час дисоціації утворюють аніони гідроксид-йона OH^- (інших аніонів не утворюють).

У лугах метали та гідроксид-йони зв'язані йонним зв'язком. Зі зменшенням радіуса атома металу йонний характер зв'язку змінюється на ковалентний і сила основ послаблюється. Вразі близьких значень полярності зв'язків $Me - O$ та $O - H$ гідроксиди металів виявляють

амфотерні властивості. Залежно від умов дисоціація відбувається за основним чи кислотним типом

$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightleftarrows Zn(OH)_2 = H_2ZnO_2 \rightleftarrows 2H^+ + ZnO_2^{2-}$$

$$Al(OH)_2^+ + OH^- \rightleftarrows Al(OH)_3 = H_3AlO_3 \rightarrow H_2O + HAlO_2 \rightleftarrows H^+ + AlO_2^-.$$

Такі сполуки називаються ***амфолітами***. До них належать – $Be(OH)_2$, $Ga(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Ge(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Sn(OH)_4$. Вода також відноситься до амфолітів $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$.

<u>Дисоціація солей.</u> Середні солі (прості, змішані та подвійні) – сполуки з йонним зв'язком – є сильні електроліти. Вони повністю дисоціюють на йони за одним ступенем

$$Na_2SO_4 \rightleftarrows 2Na^+ + SO_4^{2-}$$

$$KAl(SO_4)_2 \rightleftarrows K^+ + Al^{3+} + 2SO_4^{2-}$$

$$CaOCl_2 \rightleftarrows Ca^{2+} + Cl^- + ClO^-.$$

Кислі та основні солі дисоціюють ступінчасто

$$NaHCO_3 \rightleftarrows Na^+ + HCO_3^-$$

$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$$

$$FeOHCl \rightleftarrows (FeOH)^+ + Cl^-$$

$$(FeOH)^+ \rightleftarrows Fe^{2+} + OH^-.$$

Тому розчини кислих солей містять незначну кількість водень-йонів H^+ й мають слабкі кислотні властивості.

Розчини основних солей мають слабкі основні властивості.

Для того, щоб дисоціація відбулася до кінця, треба зв'язати йони водню в кислих солях доданням лугів, а гідроксид-йони в основних солях доданням кислот

$$HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$

$$FeOH^+ + H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2O.$$

В розчинах багатоступінчастих електролітів дисоціація відбувається переважно за першим ступенем.

Наприклад:

		α, % в 0,1 М розчині
I	$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-$	26
II	$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$	0,11
III	$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}$	0,001

Дисоціація комплексних сполук – кислот, основ, солей відбувається подібно до дисоціації відповідних сполук

$$HAuCl_4 \rightleftarrows H^+ + [AuCl_4]^-$$

$$[AuCl_4]^- \rightleftarrows Au^{3+} + 4Cl^- - II\ ст.$$

$$[Cu(NH_3)_4](OH)_2 \rightleftarrows [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$$

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftarrows Cu^{2+} + 4NH_3 - II\ ст.$$

$$K_2[HgI_4] \rightleftarrows 2K^+ + [HgI_4]^{2-}$$

$$[HgI_4]^{2-} \rightleftarrows Hg^{2+} + 4I^- - II\ ст.$$

Комплексні сполуки є сильними електролітами лише за першим ступенем дисоціації. Комплексні йони дисоціюють лише частково й поводять себе як слабкі електроліти.

7.3.3 Слабкі електроліти. Константа дисоціації

В розчинах слабких електролітів процес дисоціації оборотний

$$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-.$$

Як будь-який рівноважний процес його можна охарактеризувати константою рівноваги, яка називається ***константою дисоціації***

$$\boldsymbol{K_{дис} = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}}.$$

В загальному вигляді

$$AB \rightleftarrows A^+ + B^-$$

$$\boldsymbol{K_{дис} = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]} = \frac{C_A \cdot C_B}{C_{AB}}}.$$

Константа дисоціації залежіть від природи електроліту, розчинника, температури, але не залежіть від концентрації розчину. З підвищенням температури константа дисоціації звичайно зменшується, тобто процес дисоціації екзотермічний. Це означає, що сумарна теплота гідратації йонів вище енергії внутрішньомолекулярних зв'язків. Чим більше $\boldsymbol{K_{дис}}$, тим легше дисоціює електроліт, тим сильніше кислота чи основа.

Закон розведення Оствальда встановлює зв'язок між ступенем дисоціації та константою дисоціації

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+.$$

Якщо $\boldsymbol{C}$ – молярна концентрація електроліту, $\boldsymbol{\alpha}$ – ступень дисоціації,

то $C \cdot \alpha$ – концентрація [CH_3COO^-] = [H^+], (**1** - α)·**C** – концентрація молекул CH_3COOH, які не розпалися на йони.

$$K_{дис} = \frac{\alpha^2 \cdot C^2}{(1-\alpha) \cdot C} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot C.$$

Коли α << 1, то це розведений розчин, тоді 1 - $\alpha \approx 1$. Значенням α можна знехтувати

$$K_{дис} = \alpha^2 \cdot C, \qquad \alpha = \sqrt{\frac{K_{дис}}{C}}.$$

Ступень дисоціації зростає при розведенні розчину (закон Оствальда).

7.3.4 Сильні електроліти. Активність

В розчинах сильних електролітів концентрація йонів велика. Сили взаємодії між йонами та молекулами розчинника зростають. Навколо кожного йона виникає шар протилежно заряджених йонів, який одержав назву ***йонна атмосфера***. Чим більше концентрація розчину, тим сильніша гальмуюча дія йонної атмосфери на електропровідність розчину й тим менше значення ступені дисоціації сильного електроліту. Тому замість концентрації вводять величину ефективної концентрації – ***активності*** електроліту (йонів). Активність йона (***a***) – це добуток його концентрації та коефіцієнта активності

$$a = f \cdot C_M .$$

В концентрованих розчинах коефіцієнт активності $f < 1$, що вказує на взаємодію між йонами.

Коефіцієнт активності залежить від природи розчиненої речовини, розчинника, концентрації розчину та температури.

Ефективну концентрацію йона можна визначити, якщо відомі концентрація електроліту (C_M), кількість йонів, на які дисоціює електроліт (***n***), ступень дисоціації (α), розведення (β) за формулою:

$$C_{f(іона)} = n \cdot \alpha \cdot \beta \cdot C_M .$$

Залежність активності від концентрації всіх йонів визначається ***йонною силою***, яка дорівнює напівсумі йонних концентрацій, кожна з яких помножена на квадрат його заряду (Z):

$$I = 1/2 \cdot (C_1Z_1^2 + C_2Z_2^2 + \ldots + C_iZ_i^2).$$

Згідно правилу йонної сили йони, які мають однаковий заряд, незалежно від природи в розведених розчинах з однаковою йонною силою мають однакові коефіцієнти активності.

7.4 Йонний добуток води. Водневий показник

В чистій воді спостерігається незначна електропровідність, тобто вона слабо дисоціює на йони:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \quad \text{або} \quad H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-.$$

Константа дисоціації води становить:

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

Концентрація молекул води стала величина – 55,55 моль/л і її можна включити в константу:

$$K_{дис}\,[H_2O] = [H^+]\cdot[OH^-] = 1{,}8\cdot10^{-16} \cdot 55{,}55 = 1\cdot10^{-14}$$
$$K_{H_2O} = [H^+]\cdot[OH^-] = 1\cdot10^{-14}$$

K_{H_2O} – йонний добуток води – для води та розведених розчинів при 22 °С є величина стала. Розчини, в яких

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$$

називаються нейтральними.

Кислі розчини – $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л, лужні розчини $[OH^-] > 10^{-7}$ моль/л або $[H^+] < [OH^-]$.

Кислотність (основність) водних розчинів можна визначити через десятковий логарифм молярної концентрації йонів водню, взятий з протилежним знаком. Ця величина називається ***водневим показником***, її позначають символом ***pH***:

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

Відповідно гідроксильний показник – ***pOH*** – десятковий логарифм молярної концентрації гідроксид-йонів, взятий з протилежним знаком

$$\boldsymbol{pOH = -lg\,[OH^-].}$$

Сума водневого та гідроксильного показників дорівнює 14

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

Таким чином, значення величини *pH* змінюється від 0 до 14. Для нейтральних розчинів *pH* = 7, якщо розчини кислі, то *pH* < 7, коли розчини лужні *pH* > 7.

Величина *pH* є критерієм сили кислоти: при однаковій молярній концентрації значення *pH* менше у більш сильної кислоти. Для основ така залежність має зворотний характер.

Визначити характер середовища можна за допомогою кислотно-основних індикаторів – речовин, які в певному інтервалі значень *pH* розчину змінюють свій колір.

Індикаторами можуть бути слабкі органічні кислоти ***HInd*** та основи ***IndOH***, молекули та йони яких мають різний колір

$$HInd \rightleftarrows H^+ + Ind^-$$

$$IndOH \rightleftarrows Ind^+ + OH^-.$$

В кислих розчинах – індикатори слабкі кислоти знаходяться в молекулярній формі та забарвлення розчину обумовлено кольором молекул *HInd.*

Індикатори – слабкі основи в кислих розчинах знаходяться в йонному стані Ind^+, який обумовлює забарвлення розчину.

Індикатори – слабкі органічні кислоти – це лакмус та фенолфталеїн. Індикатори – слабкі основи – це метиловий помаранчевий, метиловий червоний.

Таблиця 7.1 – Кислотно-основні індикатори

Індикатор	Колір в середовищі		
	кислому	нейтральному	лужному
Метиловий помаранчевий	червоний $pH<3,1$	помаранчевий $3,1<pH<4,4$	жовтий $pH>4,4$
Метиловий червоний	червоний $pH<4,2$	помаранчевий $4,2<pH<6,3$	жовтий $pH>6,3$
Фенолфталеїн	безбарвний $pH<8,0$	безбарвний $8,0<pH<9,8$	пурпурний $pH>9,8$
Лакмус	червоний $pH<5,0$	фіолетовий $5,0<pH<8,0$	синій $pH>8,0$

7.5 Добуток розчинності

Рівновага в системі може зберігатися як завгодно довго. За зміною умов спостерігається порушення рівноваги. Наприклад, при збільшенні концентрації одного із йонів за принципом Ле-Шательє рівновага зрушиться в напрямку зв’язування цього йону:

$$HCNS \rightleftarrows H^+ + CNS^-.$$

Якщо в розчин роданистоводневої кислоти додати її сіль – NH_4CNS, то рівновага зсунеться вліво, тобто ступень дисоціації кислоти зменшиться.

Введення в розчин слабкого електроліту однойменних йонів зменшує ступень дисоціації цього електроліту.

Якщо йони зв'язувати в яку-небудь сполуку, тобто зменшувати його концентрацію, ступень дисоціації електроліту збільшується.

Так, йони водню H^+ можна зв'язати гідроксид-йонами – OH^- у молекулу води.

В насиченому розчині важкорозчинного електроліту встановлюється динамічна рівновага між осадом електроліту та його йонами:

$$\underset{\text{осад}}{AgCl} \rightleftarrows \underset{\text{розчин}}{Ag^+ + Cl^-}.$$

Константа рівноваги визначається співвідношенням:

$$\boldsymbol{K = \frac{[Ag^+] \cdot [Cl^-]}{[AgCl]}}.$$

Оскільки $[AgCl] = const$, то при певній температурі:

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = const = ДР.$$

В насиченому розчині важкорозчинного електроліту добуток концентрації його йонів, взятих у степені їх стехіометричних коефіцієнтів, при даній температурі є величина стала, яка називається ***добутком розчинності*** *і позначається* ***ДР***

При збільшенні концентрації одного із йонів електроліту в насиченому розчині рівновага зсунеться в бік утворення осаду, оскільки добуток концентрації йонів електроліту стане більше ніж добуток розчинності (*ДР*).

Умовою утворення осаду є збільшення добутку концентрації йонів важкорозчинного електроліту над його ДР (добутком розчинності)

$[Ag^+] \cdot [Cl^-] > ДР_{AgCl}$ – утворення осаду.

Розчинність електроліту зменшується при введені в розчин однойменних йонів.

Якщо зменшити концентрацію одного із йонів, зв'язав його іншим йоном, то добуток концентрації йонів стане менше ніж добуток розчинності, розчин стане ненасиченим і рівновага зрушиться в напрямку розчинення осаду

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] < ДР_{AgCl} - \text{розчинення осаду.}$$

Розчинення осаду важкорозчинного електроліту відбувається при умові, що добуток концентрації його йонів менше значення величини добутку розчинності.

7.6 Реакції обміну в розчинах електролітів

В реакціях обміну в розчинах електролітів поряд з йонами сильних електролітів приймають участь молекули малодисоційованих сполук, малорозчинних та газоподібних речовин.

Такі реакції записуємо в вигляді йонно-молекулярних рівнянь: сильні електроліти в вигляді йонів, інші – як молекули.

Реакції обміну між йонами відбуваються з великою швидкістю.

Розглянемо 4 варіанта реакцій обміну в розчинах електролітів, рівновага яких зрушена в бік продуктів реакції.

Реакції необоротні, якщо утворюється осад, слабкий електроліт, газоподібна речовина або комплексна сполука.

Утворення малорозчинної сполуки:

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2NaCl$$

(молекулярне рівняння)

Хлорид барію, хлорид натрію та сульфат натрію сильні електроліти, тому записуємо їх в йонній формі, а осад сульфату барію – як молекулу:

$$Ba^{2+} + 2Cl^- + 2Na^+ + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow + 2Na^+ + 2Cl^-$$

(повне йонне рівняння)

Скорочуємо однакові йони та отримуємо:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow$$

скорочене йонне рівняння

Утворення газоподібної сполуки:

$$NaCl + H_2SO_4 = HCl\uparrow + NaHSO_4$$

конц. конц. г р

$$Na^+ + Cl^- + H^+ + HSO_4^- = HCl\uparrow + Na^+ + HSO_4^-$$
$$Cl^- + H^+ = HCl\uparrow$$

В наслідок процесу утворилась летка речовина – хлороводень.

Утворення малодисоційованої сполуки:

Реакція між сильною кислотою та лугом – реакція нейтралізації. Утворюються малодисоційовані молекули води:

$$2NaOH + H_2SO_4 = 2H_2O + Na_2SO_4$$
$$2Na^+ + 2OH^- + 2H^+ + SO_4^{2-} = 2H_2O + 2Na^+ + SO_4^{2-}$$
$$2OH^- + 2H^+ = 2H_2O$$

При взаємодії сильних електролітів – ціаніду калію та сірчаної кислоти – утворюється слабка ціановоднева кислота.

$$2KCN + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HCN$$
$$2K^+ + 2CN^- + 2H^+ + SO_4^{2-} = 2K^+ + SO_4^{2-} + 2HCN$$
$2CN^- + 2H^+ = 2HCN$ – слабкий електроліт.

Утворення комплексних йонів:

$$ZnCl_2 + 4NH_3 \rightarrow [Zn(NH_3)_4]Cl_2$$
$$Zn^{2+} + 2Cl^- + 4NH_3 \rightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2Cl^-$$
$$Zn^{2+} + 4NH_3 \rightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+}$$

Комплексні йони важко дисоціюють, тому реакція перебігає необоротно в бік їх утворення.

Реакції обміну в розчинах практично йдуть необоротно і до кінця в тих випадках, коли утворюються малорозчинні речовини (осади, гази) або малодисоційовані сполуки (слабкі електроліти та комплексні йони).

7.7 Гідроліз солей

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

В неорганічній хімії найчастіше мають справу з гідролізом солей. *Хімічна взаємодія солей з водою призводить до утворення слабкого електроліту або слабкорозчинного електроліту*.

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

Розглянемо 4 типа солей:

1. Сіль утворена сильною основою та сильною кислотою.

До сильних основ належать луги – ***розчинні основи лужних металів*** та основи ***$Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$.***

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

При взаємодії солі $CaCl_2$, утвореної сильною основою ***$Ca(OH)_2$*** та сильною кислотою ***HCl***, з водою не утворюється слабкий електроліт, який би зв'язав йони води (H^+ чи OH^-)

$$CaCl_2 + 2HOH \text{ — } Ca(OH)_2 + 2HCl$$
$$Ca^{2+} + 2Cl^- + 2HOH \text{ — } Ca^{2+} + 2OH^- + 2H^+ + 2Cl^-$$

Внаслідок цього рівновага зміщується вліво, в бік малодисоційованої речовини – H_2O:

$$CaCl_2 + 2HOH \leftarrow Ca(OH)_2 + 2HCl$$

Тобто солі, утворені лугами та сильними кислотами не гідролізують. А розчини таких солей нейтральні – ***pH = 7***.

2. Солі, утворені сильними основами та слабкими кислотами (H_2S, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, CN^-, CNS^-, CH_3COO^- та інш.).

Відбувається ***гідроліз за аніоном*** (йоном слабкого електроліту). Внаслідок чого утворюється слабкий електроліт, а розчин має лужну реакцію – ***pH > 7.***

Наприклад, сіль CH_3COONa.

$$CH_3COONa + HOH \rightleftarrows CH_3COOH + NaOH$$
$$CH_3COO^- + Na^+ + HOH \rightleftarrows CH_3COOH + Na^+ + OH^-$$
$$CH_3COO^- + HOH \rightleftarrows CH_3COOH + OH^- \text{ - реакція розчину лужна, } pH > 7$$

Внаслідок гідролізу солі йони водню води (H^+) зв'язуються в слабкий електроліт – оцтову кислоту та залишається надлишок OH^- -йонів. Тому розчини солей, утворених сильною основою та слабкою кислотою, мають лужну реакцію - ***pH > 7.***

Солі багатоосновних кислот гідролізують ступінчасто

$$Na_2S + HOH \rightleftarrows NaHS + NaOH$$
$$2Na^+ + S^{2-} + HOH \rightleftarrows Na^+ + HS^- + Na^+ + OH^-$$
$$S^{2-} + HOH \rightleftarrows HS^- + OH^- \text{ (перший ступінь)}$$

$$NaHS + HOH \rightleftarrows H_2S + NaOH$$

$$Na^+ + HS^- + HOH \rightleftarrows H_2S + Na^+ + OH^-$$

$$HS^- + HOH \rightleftarrows H_2S + OH^-$$ (другий ступінь)

реакція розчину лужна, $pH > 7$

В разі багатоосновних кислот солі, що утворені з них та лугів, гідролізують з утворенням кислих солей. Розчин таких солей теж має лужну реакцію - ***pH > 7.***

Гідроліз тим інтенсивніше, чим слабкіша кислота.

3. Солі, утворені сильними кислотами та слабкими основами (Al^{3+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, NH_4^+ та інш.).

Відбувається ***гідроліз за катіоном***. Рівновага електролітичної дисоціації води зміщується в бік утворення слабкої основи, а в розчині накопичується надлишок водневих йонів H^+. Реакція розчину – кисла – ***pH < 7.***

$$NH_4Cl + HOH \rightleftarrows NH_4OH + HCl$$

$$NH_4^+ + Cl^- + HOH \rightleftarrows NH_4OH + H^+ + Cl^-$$

$NH_4^+ + HOH \rightleftarrows NH_4OH + H^+$ - реакція розчину кисла, ***pH < 7.***

Солі багатоосновних основ гідролізують ступінчасто

$$Zn(NO_3)_2 + HOH \rightleftarrows ZnOHNO_3 + HNO_3$$

$$Zn^{2+} + 2NO_3^- + HOH \rightleftarrows ZnOH^+ + NO_3^- + H^+ + NO_3^-$$

$$Zn^{2+} + HOH \rightleftarrows ZnOH^+ + H^+$$ (перший ступінь)

$$ZnOHNO_3 + HOH \rightleftarrows Zn(OH)_2 + HNO_3$$

$$ZnOH^+ + NO_3^- + HOH \rightleftarrows Zn(OH)_2 + H^+ + NO_3^-$$

$$ZnOH^+ + HOH \rightleftarrows Zn(OH)_2 + H^+$$ (другий ступінь)

Накопичується надлишок йонів водню – реакція розчину кисла - ***pH < 7.***

Чим слабше основа, тим повніше йде гідроліз.

4. Солі, утворені слабкою основою та слабкою кислотою. Гідроліз йде ***за катіоном та аніоном***.

$$CH_3COONH_4 + HOH \rightleftarrows CH_3COOH + NH_4OH$$

$$CH_3COO^- + NH_4^+ + HOH \rightleftarrows CH_3COOH + NH_4OH$$

Одночасно йдуть обидва процеси:

$$CH_3COO^- + HOH \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

$$К_{CH_3COOH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$$

$$NH_4^+ + HOH \rightleftarrows NH_4OH + H^+$$

$$К_{NH_4OH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$$

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

Прикладом повного гідролізу солі є взаємодія сульфідів алюмінію, хрому, карбонату алюмінію з водою:

$$Al_2S_3 + 6HOH \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$$
$$Cr_2S_3 + 6HOH \rightarrow 2Cr(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$$

$$Al_2(CO_3)_3 + 6HOH \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2CO_3 \rightarrow 3H_2O + 3CO_2\uparrow$$

Такі солі неможливо добути внаслідок їх гідролізу в водних розчинах.

7.7.1 Ступінь гідролізу. Константа гідролізу

Кількісно гідроліз характеризується ступенем гідролізу - $\alpha_г$, та константою гідролізу – $К_г$.

Ступінь гідролізу – відношення числа молекул, які гідролізуються, до загального числа молекул

$$\alpha_г = \frac{C_г}{C},$$

де $C_г$ – концентрація гідролізованої частини речовини,

C – загальна концентрація розчиненої речовини.

Ступінь гідролізу залежить від концентрації та температури.

Гідроліз солі MA модна записати в загальному вигляді:

$$MA + HOH \rightleftarrows MOH + HA$$

Константа рівноваги

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

Але [H_2O] в розведених розчинах стала та дорівнює 55,5 моль/л. Тоді

$$K\cdot[H_2O] = const$$

та називається константою гідролізу

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

Для ***гідролізу за аніоном***

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

де K_{H_2O} - йонний добуток води; $K_{H_2O} = 1\cdot10^{-14}$.

Для ***гідролізу за катіоном***

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

Для ***гідролізу за катіоном та аніоном***

$$\boldsymbol{K_г = \frac{K_{H_2O}}{K_{HA}\cdot K_{MOH}}}$$

Ці рівняння – кількісні підтвердження зробленого раніше висновку: чим слабша кислота (основа), сіль якої підлягає гідролізу, тим інтенсивніше йде гідроліз.

Взаємозв'язок ступеня гідролізу ($\alpha_г$) з константою гідролізу ($K_г$) такий самий, як для ступеня та константи йонізації (дисоціації) – закон розведення Оствальда.

$$\boldsymbol{K_г = \frac{\alpha_г^{\,2}\cdot C_M}{1-\alpha_г}}.$$

Якщо $\alpha_г$ <<1, $\quad \boldsymbol{K_г = \alpha_г^{\,2}\cdot C_M}$,

$$\alpha_г = \sqrt{\frac{K_г}{C_M}}.$$

При розведенні розчину солі, яка підлягає гідролізу, ступінь її гідролізу зростає.

Тому розчини солей треба зберігати концентрованими та додавати лугу (для солей, утворених сильною основою та слабкою кислотою) або кислоту (для солей, утворених сильною кислотою та слабкою основою).

Ступінь гідролізу - $\alpha_г$ – зростає з ростом температури. Це витікає з принципу Ле-Шательє. Усі реакції нейтралізації екзотермічні, то зворотні – реакції гідролізу – ендотермічні. Тому із зростанням температури збільшується ступінь гідролізу. Для послаблення гідролізу розчини солей треба зберігати при низькій температурі.

7.8 Запитання для самоперевірки

1. Чим відрізняються властивості розчинів електролітів від властивостей розчинів неелектролітів? Чим пояснюється така відмінність?
2. Пояснити, коли придатна фізична теорія розчинів.
3. Вказати основні положення теорії електролітичної дисоціації. Хто її автор?
4. Пояснити механізм електролітичної дисоціації. В працях яких вчених розвиток теорії відбувся?
5. В чому полягає хімічна теорія розчинів?
6. Як дисоціюють електроліти? Які сполуки можна віднести до електролітів?
7. Дисоціація амфолітів, її принцип.
8. Як відбувається дисоціація кислих та основних солей?
9. Як відбувається дисоціація комплексних сполук? Константа нестійкості.
10. Що таке ступінь дисоціації? Як визначається сила електролітів?
11. Які фактори впливають на ступінь дисоціації?
12. Як визначити константу дисоціації?
13. Яким чином зв’язані ступінь дисоціації та константа дисоціації?
14. Сформулювати закон розведення Оствальда.
15. Що таке активність електроліту та в яких випадках її застосовують?
16. Що таке йонний добуток води?
17. Що показує водневий показчик?
18. Як визначити реакції розчину, за допомогою яких речовин?
19. Які кислотно-основні індикатори ви знаєте та як змінюється їх колір в різних середовищах?
20. Що таке добуток розчинності? Як відбувається зсув йонної рівноваги?
21. Як пов’язати розчинення та утворення осадів з добутком розчинності?
22. Вказати умови, коли реакції обміну йдуть до кінця?
23. Що таке гідроліз? Які типи солей взаємодіють з водою?
24. Коли відбувається ступінчастий гідроліз?
25. Охарактеризувати ступінь гідролізу та константу гідролізу, вказати, як вони пов’язані.

7.9 Приклади розв'язання завдань

Приклад 1. ***Визначити концентрацію йонів (моль/л) та розчинність речовини (моль/л, г/л), якщо відомий добуток розчинності*** гідроксиду залізі (II). ДР($Fe(OH)_2$) = $4.8\cdot10^{-16}$.

Розв'язання.

Записуємо рівняння йонізації

$$Fe(OH)_2 \rightleftarrows Fe^{2+} + 2OH^-$$
$$\quad S \quad\quad 2S$$

Позначаємо розчинність іона заліза та гідроксид-йонів - **S**.

Добуток розчинності $Fe(OH)_2$ становить

$$ДР(Fe(OH)_2) = [Fe^{2+}]\cdot[OH^-]^2 = S\cdot(2S)^2 = 4S^3.$$

Знаходимо розчинність в моль/л:

$$S = \sqrt[3]{\frac{ДР}{4}}; \quad S = \sqrt[3]{\frac{4{,}8\cdot10^{-16}}{4}} = \sqrt[3]{12\cdot10^{-15}} = 2{,}3\cdot10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Знаходимо розчинність речовини в г/л:

для цього

$$S = S \text{ моль/л} \cdot M(Fe(OH)_2)$$
$$S = 2{,}3\cdot10^{-5} \text{ моль/л} \cdot 90 \text{ г/моль} = 2{,}07\cdot10^{-3} \text{ г/л.}$$

Концентрація йонів Fe^{2+} становить

$$C_{Fe^{2+}} = \sqrt[3]{\frac{4{,}8\cdot10^{-16}}{4}} = 2{,}3\cdot10^{-5} \text{ моль/л}$$

Концентрація йонів OH^-:

$$C_{OH^-} = 2C_{Fe^{2+}} = 4{,}6\cdot10^{-5} \text{ моль/л}$$

Відповідь: розчинність гідроксиду заліза (II) становить $2{,}3\cdot10^{-5}$ моль/л або $2{,}07\cdot10^{-3}$ г/л; концентрація Fe^{2+} дорівнює $2{,}3\cdot10^{-5}$ моль/л, концентрація OH^- - $4{,}6\cdot10^{-5}$ моль/л.

Приклад 2. ***Розрахувати добуток розчинності речовини, якщо відома розчинність*** $Fe(OH)_3$, яка становить $1{,}9\cdot10^{-10}$ моль/л.

Розв'язання.

Записуємо рівняння дисоціації $Fe(OH)_3$

$$Fe(OH)_3 \rightleftarrows Fe^{3+} + 3OH^-$$

Визначаємо концентрацію йонів Fe^{3+} - $1{,}9\cdot10^{-10}$ моль/л.

Визначаємо концентрацію OH^--йонів:

$$C_{OH^-} = 3C_{Fe^{3+}} = 3\cdot1{,}9\cdot10^{-10} = 5{,}7\cdot10^{-10} \text{ моль/л}$$

Добуток розчинності $Fe(OH)_3$ становить

$$ДР(Fe(OH)_3) = [Fe^{3+}]\cdot[OH^-]^3 = 1{,}9\cdot10^{-10}\cdot(5{,}7\cdot10^{-10})^3 = 1{,}9\cdot10^{-10}\cdot185\cdot10^{-30} = 3{,}5\cdot10^{-38}$$

Відповідь: добуток розчинності $Fe(OH)_3$ дорівнює $ДР(Fe(OH)_3) = 3{,}5\cdot10^{-38}$.

Приклад 3. ***Чи випаде осад при змішуванні рівних об'ємів*** 10^{-2} н розчину $MnSO_4$ та $2\cdot10^{-1}$ н розчину $(NH_4)_2S$.

Розв'язання.

Записуємо рівняння реакції

$$MnSO_4 + (NH_4)_2S \rightarrow MnS\downarrow + (NH_4)_2SO_4$$

Знаходимо значення добутку розчинності *MnS*, яке становить:

$$ДР(MnS) = 5{,}6\cdot10^{-16}$$

Визначаємо $\boldsymbol{C_M}$ розчинів:

якщо $C_{екв}(MnSO_4) = 10^{-2}$ моль/л, то $C_M\,(MnSO_4) = 1/2\ C_{екв} = 1/2\cdot10^{-2} = 0{,}5\cdot10^{-2} = 5\cdot10^{-3}$ моль/л; $C_{екв}((NH_4)_2S) = 2\cdot10^{-1}$ моль/л, то $C_M\,((NH_4)_2S) = 1\cdot10^{-1}$ моль/л

Але при змішуванні речовин об'єм став вдвічі більше, тому концентрація йонів Mn^{2+} та S^{2-} зменшується вдвічі і становить:

$$C_{Mn^{2+}} = 1/2\cdot5\cdot10^{-3} = 2{,}5\cdot10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$C_{S^{2-}} = 1/2\cdot1\cdot10^{-1} = 5\cdot10^{-2} \text{ моль/л}$$

Знаходимо добуток концентрацій

$$[Mn^{2+}]\cdot[S^{2-}] = 2{,}5\cdot10^{-3}\cdot5\cdot10^{-2} = 12{,}5\cdot10^{-5} = 1{,}25\cdot10^{-4}$$

Якщо $[Mn^{2+}]\cdot[S^{2-}] > ДР(MnS)$, то випадає осад

$$1{,}25\cdot10^{-4} > 5{,}6\cdot10^{-16}$$

Відповідь: при змішуванні рівних об'ємів розчинів $MnSO_4$ та $(NH_4)_2S$ випадає осад, тому що добуток концентрацій йонів більше ніж добуток розчинності *MnS*.

<u>Приклад 4.</u> ***Визначити концентрацію йонів водню (H^+), гідроксид-йонів (OH^-), pOH в розчині, pH якого становить*** 7,4.

Розв'язання:

Оскільки *pH* та *pOH* – від'ємні логарифми, то треба користуватися таблицею логарифмів

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

Визначимо значення *pOH* розчину за виразом

$$pH + pOH = 14$$
$$pOH = 14 - pH = 14 - 7{,}4 = 6{,}6$$

Розраховуємо концентрацію йонів водню за рівнянням

$$\overset{-1\ +1}{pH = -\lg [H^+] = -7{,}4 = -8 + 0{,}6}$$
$$[H^+] = 4\cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

($\lg x = 0{,}6 \Rightarrow x = 4$ – див. табл. lg; -8 – вказує на степінь, в яку треба піднести основу десяткового логарифма - (10)).

Визначаємо концентрацію OH^--йонів в розчині

$$\overset{-1\ +1}{pOH = -\lg[OH^-] = -6{,}6 = -7 + 0{,}4}$$

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

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

<u>Приклад 5.</u> ***Концентрація йонів водню в розчині становить*** $1{,}4\cdot 10^{-3}$ моль/л. ***Визначити pH, pOH розчину та концентрацію гідроксид-йонів.***

Розв'язання:

$$[H^+] = 1{,}4\cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Визначаємо *pH*:

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

(* див. табл. логарифмів в прикладі 4).

Розраховуємо *pOH*

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

Визначаємо концентрацію гідроксид-йонів в розчині

$$pOH = -\lg[OH^-] = \overset{-1\ \ +1}{-11{,}15} = -12 + 0{,}85$$

$$[OH^-] = 7{,}1\cdot10^{-12} \text{ моль/л.}$$

Концентрацію $[OH^-]$ також можна визначити за йонним добутком води: $[H^+]\cdot[OH^-] = 10^{-14}$

$$\left[OH^-\right] = \frac{10^{-14}}{\left[H^+\right]} = \frac{10^{-14}}{1{,}4\cdot10^{-3}} = 0{,}71\cdot10^{-11} = 7{,}1\cdot10^{-12} \text{ моль / л}$$

Відповідь: при концентрації йонів водню $1{,}4\cdot10^{-3}$ моль/л *pH* розчину становить 2,85; *pOH* розчину – 11,15; концентрація $[OH^-] = 7{,}1\cdot10^{-12}$ моль/л.

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

Розв'язання:

$AgNO_3$ – сіль, яка утворена слабкою основою та сильною кислотою. Гідроліз завжди йде з утворенням слабкого електроліту, тобто слід очікувати утворення слабкої основи – відбувається гідроліз за катіоном. Йони срібла будуть зв'язувати гідроксид-йони води, а йони водню будуть накопичуватися. Надлишок йонів водню в розчині відповідає кислому середовищу – $pH < 7$.

$$AgNO_3 + HOH \rightleftarrows AgOH + HNO_3$$

$$Ag^+ + NO_3^- + HOH \rightleftarrows AgOH + H^+ + NO_3^-$$

$$Ag^+ + HOH \rightleftarrows AgOH + H^+ \text{ - кисла реакція, } pH < 7$$

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

Константу гідролізу за катіоном визначають за виразом

$$\boldsymbol{K_г} = \frac{\boldsymbol{K_{H_2O}}}{\boldsymbol{K_{MOH}}} = \frac{K_{H_2O}}{K_{AgOH}} = \frac{10^{-14}}{5\cdot10^{-3}} = 2\cdot10^{-12}$$

Константа йонізації *AgOH* становить $5{,}0\cdot10^{-3}$ (див. табл. 7.2)

Відповідь: гідроліз по катіону йде з утворенням слабкої основи *AgOH*, реакція розчину кисла ($pH < 7$), на що вказує червоне забарвлення розчину при доданні лакмусу. Константа гідролізу дорівнює $2{,}0\cdot10^{-12}$.

<u>Приклад 7.</u> ***Скласти молекулярні, йонно-молекулярні та скорочені рівняння гідролізу солі K_2SO_3, вказати реакцію розчину (pH), як її визначити (індикатор) та записати константи гідролізу.***

Розв'язання:

K_2SO_3 – сіль, утворена сильною основою та слабкою кислотою. Гідроліз йде з утворенням слабкого електроліту. Слід очікувати утворення слабкої кислоти - H_2SO_3. Сірчиста кислота – двохосновна, тобто гідроліз йде за двома ступенями. За першим ступенем буде утворюватися кисла сіль:

$$K_2SO_3 + HOH \rightleftarrows KHSO_3 + KOH$$

$$2K^+ + SO_3^{2-} + HOH \rightleftarrows K^+ + HSO_3^- + K^+ + OH^-$$

$SO_3^{2-} + HOH \rightleftarrows HSO_3^- + OH^-$ - лужна реакція розчину

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

Константа гідролізу за аніоном за першим ступенем:

$$K_{г1} = \frac{[HSO_3^-] \cdot [OH^-]}{[SO_3^-]} \text{ або } \boldsymbol{K_{г1}} = \frac{K_{H_2O}}{K_{H_2SO_3}}$$

Константа йонізації H_2SO_3 за першим ступенем становить:

$$K_1(H_2SO_3) = 1{,}4 \cdot 10^{-2}$$

$$\boldsymbol{K_{г1}} = \frac{10^{-14}}{1{,}4 \cdot 10^{-2}} = 0{,}71 \cdot 10^{-12}$$

Гідроліз за аніоном за другим ступенем

$$KHSO_3 + HOH \rightleftarrows H_2SO_3 + KOH$$

$$K^+ + HSO_3^- + HOH \rightleftarrows H_2SO_3 + K^+ + OH^-$$

$HSO_3^- + HOH \rightleftarrows H_2SO_3 + OH^-$ - лужна реакція розчину, $pH > 7$

Додання фенолфталеїну забарвлює розчин у малиновий колір.

Константа гідролізу за аніоном за другим ступенем:

$$\boldsymbol{K_{г2}} = \frac{[H_2SO_3] \cdot [OH^-]}{[HSO_3^-]} \text{ або } \boldsymbol{K_{г2}} = \frac{K_{H_2O}}{K_{H_2SO_3}}$$

Константа йонізації H_2SO_3 за другим ступенем становить:

$$K_2(H_2SO_3) = 6{,}2\cdot10^{-8}$$

$$\boldsymbol{K}_{г2} = \frac{10^{-14}}{6{,}2\cdot10^{-8}} = 0{,}16\cdot10^{-6}$$

Відповідь: Гідроліз за аніоном йде з утворенням кислої солі (за першим ступенем) та слабкої кислоти (за другим ступенем). Реакція розчину лужна ($pH > 7$). Константи гідролізу дорівнюють $К_1 = 0{,}71\cdot10^{-12}$; $К_2 = 016\cdot10^{-6}$.

<u>Приклад 8.</u> ***Записати гідроліз за катіоном та аніоном солі*** NH_4NO_2

Розв'язання:

NH_4NO_2 – сіль утворена слабкою основою та слабкою кислотою. Гідроліз відбувається за катіоном та аніоном.

$$NH_4NO_2 + HOH \rightleftarrows NH_4OH + HNO_2$$

$$NH_4^+ + NO_2^- + HOH \rightleftarrows NH_4OH + HNO_2$$

Оскільки йони води зв'язуються з утворенням основи та кислоти, то реакція розчину приблизно нейтральна ($pH \approx 7$). Але більш повну відповідь одержимо, якщо порівняємо константи йонізації основи та кислоти

$$K(NH_4OH) = 1{,}76\cdot10^{-5} \qquad K(HNO_2) = 6{,}9\cdot10^{-4}$$

Азотиста кислота дисоціює краще. Тобто реакція розчину слабо кисла ($pH \le 7$).

Константа гідролізу за катіоном та аніоном залежить від констант йонізації кислоти та основи

$$\boldsymbol{K}_г = \frac{\boldsymbol{K}_{H_2O}}{\boldsymbol{K}_{НА}\cdot\boldsymbol{K}_{МОН}} = \frac{10^{-14}}{1{,}76\cdot10^{-5}\cdot6{,}9\cdot10^{-4}} = 0{,}08\cdot10^{-5} = 8\cdot10^{-3}$$

Відповідь: Гідроліз за катіоном та аніоном дає реакцію слабкокислу або слабколужну в залежності від констант йонізації кислоти та основи.

7.10 Індивідуальні завдання

7.10.1 Індивідуальні завдання «Водневий показник», «Гідроліз солей»

варіант	Завдання 1		Завдання 2	Завдання 3
	Скласти молекулярні, йонно-молекулярні та скорочені йонні рівняння гідролізу солей. Вказати реакцію середовища, pH, константу гідролізу ($K_{гідр}$), індикатор, який найбільше підійде для визначення середовища розчинів та його колір		Визначити концентрацію йонів водню, гідроксид-йонів, pOH в розчині, pH якого дорівнює	Визначити pH, pOH розчину та концентрацію гідроксид-йонів, якщо концентрація йонів водню в розчині дорівнює (**моль/л**)
1	$SnCl_2$,	Na_2S	6,8	0,01
2	$AlCl_3$,	CH_3COOK	7,2	0,2
3	Li_2CO_3,	$MgCl_2$	4,0	0,003
4	$RbCl$,	$CuSO_4$	3,7	0,5
5	$NiSO_4$,	NaH_2PO_4	3,1	0,06
6	K_2SO_3,	$TiCl_2$	2,4	0,007
7	K_2SnO_3,	$FeCl_3$	1,2	0,04
8	$Mg(HCO_3)_2$,	$NiCl_2$	6,9	0,0016
9	$Ca_3(PO_4)_2$,	$CrCl_2$	11,5	0,0007
10	$CoCl_2$,	K_2S	7,8	1,6
11	$(NH_4)_2CO_3$,	KCl	2,2	0,08
12	$FeSO_4$,	Na_2SO_3	8,3	0,25
13	$Hg(NO_3)_2$,	$NaNO_3$	10,1	0,002
14	$NaHCO_3$,	$NiCl_2$	6,3	0,0016
15	$ZnCl_2$,	CaS	9,4	0,004
16	$NaNO_3$,	$FeCl_2$	8,7	0,0005
17	NH_4Br,	$CuCl_2$	2,8	0,06
18	$CaCl_2$,	$NaNO_2$	9,8	0,003
19	Na_3PO_4,	$CrCl_2$	10,5	0,0007
20	$MgSO_4$,	Na_2S	11,7	0,0025
21	$Ca(NO_3)_2$,	$KCNS$	1,9	0,014
22	$Zn(NO_3)_2$,	$CaCO_3$	12,3	0,002
23	$NaCN$,	NH_4NO_2	5,6	0,009
24	K_2CO_3,	$Cr(NO_3)_2$	13,1	0,08
25	NH_4Cl,	NaF	2,9	0,006
26	Na_2HPO_4,	$ZnBr_2$	12,7	0,0014
27	$FeCl_2$,	CH_3COONa	6,5	0,05
28	CH_3COONH_4,	$CoCl_2$	7,8	0,07
29	$MnSO_4$,	KI	5,4	0,0009
30	$SnCl_2$,	Na_2SO_4	12,3	0,1

7.10.2 Індивідуальні завдання «Добуток розчинності»

Завдання 1. Визначити концентрацію йонів (моль/л) та розчинність (моль/л; г/л), якщо відомий ДР.

1	ДР $_{Mg(OH)_2} = 3{,}2\cdot10^{-11}$	*11*	ДР $_{Cu_2S} = 2{,}0\cdot10^{-47}$	*21*	ДР $_{Fe(OH)_3} = 3{,}8\cdot10^{-38}$
2	ДР $_{CaCO_3} = 4{,}8\cdot10^{-9}$	*12*	ДР $_{CoCO_3} = 1{,}0\cdot10^{-12}$	*22*	ДР $_{Ag_3AsO_4} = 1{,}0\cdot10^{-19}$
3	ДР $_{CaF_2} = 3{,}2\cdot10^{-11}$	*13*	ДР $_{Sb_2S_3} = 3{,}0\cdot10^{-27}$	*23*	ДР $_{PbSO_4} = 2{,}2\cdot10^{-8}$
4	ДР $_{BaSO_4} = 1{,}0\cdot10^{-10}$	*14*	ДР $_{SrSO_4} = 2{,}8\cdot10^{-7}$	*24*	ДР $_{Ag_2SO_4} = 7{,}0\cdot10^{-5}$
5	ДР $_{AgCl} = 1{,}7\cdot10^{-10}$	*15*	ДР $_{FeS} = 3{,}7\cdot10^{-19}$	*25*	ДР $_{Ca_3(PO_4)_2} = 1{,}7\cdot10^{-10}$
6	ДР $_{TiCl_2} = 1{,}5\cdot10^{-4}$	*16*	ДР $_{AgI} = 1{,}5\cdot10^{-16}$	*26*	ДР $_{BaCrO_4} = 2{,}0\cdot10^{-8}$
7	ДР $_{Ag_2CO_3} = 5{,}0\cdot10^{-12}$	*17*	ДР $_{CaSO_4} = 6{,}1\cdot10^{-5}$	*27*	ДР $_{Fe(OH)_2} = 4{,}8\cdot10^{-16}$
8	ДР $_{Sc(OH)_3} = 1{,}0\cdot10^{-28}$	*18*	ДР $_{SrSO_4} = 2{,}8\cdot10^{-7}$	*28*	ДР $_{Sb(OH)_3} = 4{,}0\cdot10^{-42}$
9	ДР $_{Ni(OH)_2} = 1{,}6\cdot10^{-14}$	*19*	ДР $_{Ag_3PO_4} = 1{,}8\cdot10^{-18}$	*29*	ДР $_{PbI_2} = 8{,}7\cdot10^{-9}$
10	ДР $_{CdCO_3} = 2{,}5\cdot10^{-14}$	*20*	ДР $_{Fe(OH)_2} = 4{,}8\cdot10^{-16}$	*30*	ДР $_{Ag_2S} = 1{,}0\cdot10^{-51}$

Завдання 2. Розрахувати добуток розчинності речовини, якщо відома розчинність (моль/л)

1	$MnS = 2{,}36\cdot10^{-8}$	*11*	$PbCl_2 = 1{,}65\cdot10^{-2}$	*21*	$BaCO_3 = 8{,}9\cdot10^{-5}$
2	$Fe(OH)_2 = 0{,}5\cdot10^{-5}$	*12*	$Fe(OH)_3 = 1{,}9\cdot10^{-10}$	*22*	$PbSO_4 = 1{,}5\cdot10^{-4}$
3	$Co(OH)_3 = 0{,}4\cdot10^{-5}$	*13*	$AgI = 1{,}2\cdot10^{-8}$	*23*	$Mg(OH)_2 = 2{,}0\cdot10^{-4}$
4	$Pb_3(PO_4)_2 = 1{,}7\cdot10^{-7}$	*14*	$PbBr_2 = 2{,}7\cdot10^{-2}$	*24*	$PbI_2 = 1{,}5\cdot10^{-3}$
5	$Ag_3PO_4 = 1{,}55\cdot10^{-5}$	*15*	$Ag_2CrO_4 = 7{,}5\cdot10^{-5}$	*25*	$Sb_2S_3 = 2{,}0\cdot10^{-6}$
6	$SrSO_4 = 5{,}3\cdot10^{-4}$	*16*	$CaC_2O_4 = 5{,}1\cdot10^{-5}$	*26*	$Co(OH)_2 = 0{,}4\cdot10^{-5}$
7	$FeS = 6{,}4\cdot10^{-10}$	*17*	$AgBr = 0{,}6\cdot10^{-6}$	*27*	$FeS = 6{,}4\cdot10^{-10}$
8	$CuS = 2{,}0\cdot10^{-19}$	*18*	$CaCrO_4 = 0{,}15$	*28*	$AgBr = 0{,}6\cdot10^{-6}$
9	$CaCO_3 = 0{,}7\cdot10^{-4}$	*19*	$BaCrO_4 = 1{,}15\cdot10^{-5}$	*29*	$MnS = 2{,}36\cdot10^{-8}$
10	$SrSO_4 = 5{,}3\cdot10^{-4}$	*20*	$AgCl = 1{,}25\cdot10^{-5}$	*30*	$SrSO_4 = 5{,}3\cdot10^{-4}$

Завдання 3. Чи випаде осад при змішуванні рівних об’ємів таких розчинів.

1	$CaCl_2$, $2\cdot10^{-2}$ н; Na_2SO_4, $2\cdot10^{-2}$ н, ДР $_{CaSO_4}$ = $6{,}1\cdot10^{-5}$
2	$LaCl_3$, $2\cdot10^{-2}$ н; $NaOH$, $3\cdot10^{-2}$ н, ДР $_{La(OH)_3}$ = $5{,}0\cdot10^{-21}$
3	$Sr(NO_3)_2$, $2\cdot10^{-3}$ н; K_2SO_4, $2\cdot10^{-3}$ н, ДР $_{SrSO_4}$ = $3{,}6\cdot10^{-7}$
4	$CuSO_4$, $1\cdot10^{-2}$ н; $(NH_4)_2S$, $2\cdot10^{-2}$ н, ДР $_{CuS}$ = $4{,}0\cdot10^{-38}$
5	$MnSO_4$, $2\cdot10^{-2}$ М; $(NH_4)_2S$, $1\cdot10^{-2}$ М, ДР $_{MnS}$ = $5{,}6\cdot10^{-16}$
6	$AgNO_3$, $2\cdot10^{-2}$ н; H_2SO_4, $2\cdot10^{-2}$ н, ДР $_{Ag_2SO_4}$ = $7{,}0\cdot10^{-5}$
7	$AgNO_3$, $1\cdot10^{-3}$ н; KCl, $1\cdot10^{-2}$ н, ДР $_{AgCl}$ = $1{,}7\cdot10^{-10}$
8	$AgNO_3$, $1\cdot10^{-2}$ н; $K_2Cr_2O_7$, $1\cdot10^{-2}$ н, ДР $_{Ag_2Cr_2O_7}$ = $2{,}0\cdot10^{-7}$
9	$MnSO_4$, 10^{-1} н; $(NH_4)_2S$, $2\cdot10^{-1}$ н, ДР $_{MnS}$ = $5{,}6\cdot10^{-16}$
10	$Pb(NO_3)_2$, $2\cdot10^{-1}$ н; $NaCl$, $2\cdot10^{-1}$ н, ДР $_{PbCl_2}$ = $1{,}7\cdot10^{-5}$
11	$CaCl_2$, $2\cdot10^{-1}$ н; H_2SO_4, $2\cdot10^{-1}$ н, ДР $_{CaSO_4}$ = $6{,}1\cdot10^{-5}$
12	$Mg(NO_3)_2$, $4\cdot10^{-3}$ н; Na_2S, $6\cdot10^{-4}$ н, ДР $_{MgS}$ = $2{,}0\cdot10^{-15}$
13	$AgNO_3$, $5\cdot10^{-2}$ н; $Na_2Cr_2O_7$, $5\cdot10^{-2}$ н, ДР $_{Ag_2Cr_2O_7}$ = $2{,}0\cdot10^{-7}$
14	$Ca(NO_3)_2$, $1\cdot10^{-2}$ н; H_2SO_4, $4\cdot10^{-3}$ н, ДР $_{CaSO_4}$ = $6{,}1\cdot10^{-5}$
15	$Cd(NO_3)_2$, $1\cdot10^{-1}$ н; Na_2S, $1\cdot10^{-1}$ н, ДР $_{CdS}$ = $6{,}1\cdot10^{-5}$
16	$FeCl_3$, $6\cdot10^{-3}$ н; KOH, $4\cdot10^{-4}$ н, ДР $_{Fe(OH)_3}$ = $3{,}8\cdot10^{-38}$
17	$Pb(NO_3)_2$, $1\cdot10^{-1}$ н; $CaCl_2$, $4\cdot10^{-1}$ н, ДР $_{PbCl_2}$ = $1{,}7\cdot10^{-5}$
18	$AgNO_3$, $2\cdot10^{-2}$ М; Na_2SO_4, 2 н, ДР $_{Ag_2SO_4}$ = $7{,}0\cdot10^{-5}$
19	$AgNO_3$, $1\cdot10^{-4}$ н; HCl, $1\cdot10^{-3}$ н, ДР $_{AgCl}$ = $1{,}7\cdot10^{-10}$
20	$AgNO_3$, $1\cdot10^{-2}$ М; Na_3PO_4, $1\cdot10^{-4}$ н, ДР $_{Ag_3PO_4}$ = $1{,}8\cdot10^{-18}$
21	$Pb(NO_3)_2$, $1\cdot10^{-3}$ М; KI, $4\cdot10^{-3}$ М, ДР $_{PbI_2}$ = $8{,}7\cdot10^{-9}$
22	$MnSO_4$, $2\cdot10^{-2}$ н; K_2S, $1\cdot10^{-2}$ н, ДР $_{MnS}$ = $5{,}6\cdot10^{-16}$
23	$FeCl_3$, $6\cdot10^{-3}$ н; $NaOH$, $4\cdot10^{-4}$ н, ДР $_{Fe(OH)_3}$ = $3{,}8\cdot10^{-38}$
24	$CaCl_2$, $2\cdot10^{-3}$ н; Na_3PO_4, $6\cdot10^{-3}$ н, ДР $_{Ca_3PO_4}$ = $1{,}0\cdot10^{-25}$
25	$CuCl_2$, $2\cdot10^{-3}$ н; K_2SO_4, $1\cdot10^{-3}$ н, ДР $_{CuSO_4}$ = $2{,}4\cdot10^{-10}$
26	$AgNO_3$, $1\cdot10^{-3}$ М; KBr, $1\cdot10^{-3}$ М, ДР $_{AgBr}$ = $3{,}3\cdot10^{-13}$
27	$AgNO_3$, $1\cdot10^{-3}$ М; KI, $1\cdot10^{-3}$ М, ДР $_{AgI}$ = $1{,}5\cdot10^{-16}$
28	$BaCl_2$, $5\cdot10^{-3}$ М; $K_2Cr_2O_7$, $5\cdot10^{-3}$ М, ДР $_{BaCr_2O_7}$ = $2{,}0\cdot10^{-10}$
29	$NiCl_2$, $1\cdot10^{-3}$ М; $NaOH$, $1\cdot10^{-2}$ М, ДР $_{Ni(OH)_2}$ = $7{,}0\cdot10^{-14}$
30	$CdCl_2$, $1\cdot10^{-3}$ М; Na_2SO_4, $1\cdot10^{-2}$ М, ДР $_{CdSO_4}$ = $1{,}2\cdot10^{-14}$

7.10.3 Індивідуальні завдання «Реакції обміну»

Завдання 1. Записати дисоціацію кислот та основ (ступінчасто) та визначити як зміниться ступінь дисоціації сполук в 0,1 М та 0,01 М їхніх розчинах, якщо відома константа йонізації.

Варіант			
1	азотиста кислота	HNO_2	- $К_д = 6{,}9\cdot10^{-4}$;
	гідроксид хрому	$Cr(OH)_3$	- $К_3 = 1{,}0\cdot10^{-10}$;
2	борна кислота	H_3BO_3	- $К_д = 7\cdot10^{-4}$;
	гідроксид свинцю	$Pb(OH)_2$	- $К_1 = 9{,}5\cdot10^{-4}$;
3	бромнуватиста кислота	$HBrO$	- $К_д = 2{,}3\cdot10^{-9}$;
	гідроксид цинку	$Zn(OH)_2$	- $К_2 = 4\cdot10^{-5}$;
4	германієва кислота	H_4GeO_4	- $К_1 = 7{,}9\cdot10^{-10}$;
	гідроксид свинцю	$Pb(OH)_2$	- $К_1 = 9{,}5\cdot10^{-4}$;
5	йодна кислота	H_5IO_4	- $К_1 = 2{,}45\cdot10^{-2}$;
	гідроксид міді	$Cu(OH)_2$	- $К_2 = 3{,}4\cdot10^{-7}$;
6	йоднуватиста кислота	HIO	- $К_д = 2{,}3\cdot10^{-11}$;
	гідроксид кальцію	$Ca(OH)_2$	- $К_2 = 4\cdot10^{-2}$;
7	кремнієва кислота	H_4SiO_4	- $К_2 = 1{,}6\cdot10^{-12}$;
	гідроксид амоніаку	NH_4OH	- $К_д = 1{,}7\cdot10^{-5}$;
8	марганцевиста кислота	H_2MnO_4	- $К_2 = 7{,}1\cdot10^{-11}$;
	гідроксид барію	$Ba(OH)_2$	- $К_2 = 2{,}3\cdot10^{-1}$;
9	миш'якова кислота	H_3AsO_4	- $К_1 = 5{,}6\cdot10^{-3}$;
	гідроксид заліза (II)	$Fe(OH)_2$	- $К_2 = 1{,}3\cdot10^{-4}$;
10	миш'яковиста кислота	H_3AsO_3	- $К_д = 5{,}9\cdot10^{-10}$;
	гідроксид заліза (III)	$Fe(OH)_3$	- $К_2 = 1{,}8\cdot10^{-11}$;
11	роданистоводнева кислота	$HCNS$	- $К_д = 10$;
	гідроксид літію	$LiOH$	- $К_д = 6{,}8\cdot10^{-1}$;
12	селениста кислота	H_2SeO_3	-$К_1 = 1{,}8\cdot10^{-3}$;$К_2 = 3{,}2\cdot10^{-9}$;
	гідроксид магнію	$Mg(OH)_2$	- $К_2 = 2{,}5\cdot10^{-3}$;
13	селеноводнева кислота	H_2Se	- $К_1 = 1{,}3\cdot10^{-4}$; $К_2 = 1\cdot10^{-11}$;
	гідроксид свинцю	$Pb(OH)_2$	- $К_2 = 3\cdot10^{-8}$;
14	селенова кислота	H_2SeO_4	- $К_1 = 1\cdot10^{3}$; $К_2 = 1{,}2\cdot10^{-2}$;
	гідроксид марганцю (II)	$Mn(OH)_2$	- $К_2 = 5\cdot10^{-4}$;
15	сірчана кислота	H_2SO_4	- $К_1 = 1\cdot10^{3}$; $К_2 = 1{,}15\cdot10^{-2}$;
	гідроксид натрію	$NaOH$	- $К_д = 5{,}9$;
16	сірчиста кислота	H_2SO_3	- $К_1 = 1{,}4\cdot10^{-2}$; $К_2 = 6{,}2\cdot10^{-8}$;
	гідроксид стронцію	$Sr(OH)_2$	- $К_2 = 1{,}5\cdot10^{-1}$;

17	сірководнева кислота	H_2S	- $K_1 = 1\cdot10^{-7}$; $K_2 = 2{,}5\cdot10^{-13}$;
	гідроксид срібла	$AgOH$	- $K_д = 5{,}0\cdot10^{-3}$;
18	телуриста кислота	H_2TeO_3	- $K_1 = 2{,}7\cdot10^{-3}$; $K_2 = 1{,}8\cdot10^{-8}$;
	гідроксид алюмінію	$Al(OH)_3$	- $K_3 = 1{,}4\cdot10^{-9}$;
19	телуроводнева кислота	H_2Te	- $K_1 = 2{,}3\cdot10^{-3}$;$K_2 = 6{,}9\cdot10^{-13}$;
	гідроксид барію	$Ba(OH)_2$	- $K_2 = 2{,}3\cdot10^{-1}$;
20	телурова кислота	H_6TeO_4	- $K_1 = 2{,}45\cdot10^{-8}$;$K_2 = 1{,}1\cdot10^{-11}$;
	гідроксид заліза (III)	$Fe(OH)_3$	- $K_3 = 1{,}35\cdot10^{-12}$;
21	тіосірчана кислота	$H_2S_2O_3$	- $K_1 = 2{,}5\cdot10^{-1}$; $K_2 = 1{,}9\cdot10^{-2}$;
	гідроксид хрому	$Cr(OH)_3$	- $K_3 = 1{,}0\cdot10^{-10}$;
22	вугільна кислота	H_2CO_3	-$K_1 = 4{,}5\cdot10^{-7}$; $K_2 = 4{,}8\cdot10^{-11}$;
	гідроксид магнію	$Mg(OH)_2$	- $K_2 = 2{,}5\cdot10^{-3}$;
23	оцтова кислота	CH_3COOH	- $K_д = 1{,}74\cdot10^{-5}$;
	гідроксид кальцію	$Ca(OH)_2$	- $K_2 = 4\cdot10^{-2}$;
24	фосфориста кислота	H_3PO_3	- $K_1 = 3{,}1\cdot10^{-2}$; $K_2 = 1{,}6\cdot10^{-7}$;
	гідроксид літію	$LiOH$	- $K_д = 6{,}8\cdot10^{-1}$;
25	фосфорна кислота	H_3PO_4	- $K_2 = 6{,}2\cdot10^{-8}$; $K_3 = 5\cdot10^{-13}$;
	гідроксид срібла	$AgOH$	- $K_д = 5{,}0\cdot10^{-3}$;
26	фосфорна кислота	H_3PO_4	- $K_1 = 7{,}1\cdot10^{-3}$;
	гідроксид алюмінію	$Al(OH)_3$	- $K_3 = 1{,}4\cdot10^{-9}$;
27	миш’якова кислота	H_3AsO_4	-$K_2 = 1{,}7\cdot10^{-7}$; $K_3 = 2{,}95\cdot10^{-12}$;
	гідроксид марганцю (II)	$Mn(OH)_2$	- $K_2 = 5\cdot10^{-4}$;
28	дихромова кислота	$H_2Cr_2O_7$	- $K_1 = 1{,}6\cdot10^{-1}$; $K_2 = 3{,}2\cdot10^{-7}$;
	гідроксид міді	$Cu(OH)_2$	- $K_2 = 3{,}4\cdot10^{-7}$;
29	ціановоднева кислота	HCN	- Кд = $5\cdot10^{-10}$;
	гідроксид натрію	$NaOH$	- $K_д = 5{,}9$;
30	селенова кислота	H_2SeO_4	- $K_1 = 1\cdot10^{3}$; $K_2 = 1{,}2\cdot10^{-2}$;
	гідроксид амоніаку	NH_4OH	- $K_д = 1{,}7\cdot10^{-5}$.

варіант	Завдання 2	Завдання 3			
	Записати повні йонно-молекулярні та скорочені йонні рівняння реакції	Визначити ефективну молярну концентрацію ($\mathbf{C_f}$) йонів електролітів, знаючи його концентрацію (**См**), ступінь дисоціації (α), розведення (β):			
		електроліт	**См**	α	β
1	$CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + NaCl$	Na_2CO_3	2	0,7	0,5
2	$Fe(OH)_3 + HCl \rightarrow FeCl_3 + H_2O$	HNO_3	0,35	0,84	2,0
3	$Pb(NO_3)_2 + KI \rightarrow PbI_2 + KNO_3$	$Ca(OH)_2$	0,2	0,9	1,0
4	$FeS + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2S$	$Ba(NO_3)_2$	0,6	0,76	0,75
5	$BiCl_3 + H_2S \rightarrow Bi_2S_3 + HCl$	$CuSO_4$	0,125	0,64	1,0
6	$2CuSO_4+Na_2CO_3+H_2O\rightarrow(CuOH)_2SO_4+CO_2+Na_2SO_4$	$ZnBr_2$	0,6	0,83	0,5
7	$AlCl_3 + Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + CO_2 + NaCl$	$K_2Cr_2O_7$	0,3	0,65	0,3
8	$4Mg + 10HNO_3 \rightarrow 4Mg(NO_3)_2 + N_2O + 5H_2O$	$KClO_4$	0,04	0,75	0,5
9	$NiSO_4 + NaOH \rightarrow Ni(OH)_2 + Na_2SO_4$	$TiCl_4$	0,5	0,6	0,7
10	$NaHCO_3 + NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$	$BaCl_2$	0,05	0,72	1,0
11	$BaCl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + NaCl$	Na_3AsO_4	0,1	0,61	1,0
12	$MgOHCl + HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2O$	Na_2S	0,1	0,6	1,0
13	$8HI + H_2SO_4 \rightarrow 4I_2 + H_2S + 4H_2O$	K_2SiO_3	0,3	0,7	0,8
14	$BaCl_2 + Na_2CrO_4 \rightarrow BaCrO_4 + 2NaCl$	$KClO_3$	0,04	0,75	0,5
15	$Pb(CH_3COO)_2 + HNO_3 \rightarrow Pb(NO_3)_2 + CH_3COOH$	$K_2Cr_2O_7$	0,1	0,7	1,0
16	$CaCl_2+AgNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2+AgCl$	$Cr(NO_3)_2$	0,2	0,8	0,5
17	$CH_2COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa+H_2O$	K_2S	0,3	0,7	0,8
18	$Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2+2NO_2+2H_2O$	$MnCl_2$	0,4	0,8	1,0
19	$NiSO_4 + NaOH \rightarrow Ni(OH)_2 + Na_2SO_4$	$TiCl_2$	0,5	0,6	0,7
20	$NaHCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O + CO_2$	$AlCl_3$	0,5	0,8	1,0
21	$Na_2SiO_3 + HCl \rightarrow H_2SiO_3 + NaCl$	K_2SO_3	0,3	0,6	1,0
22	$Al_2(SO_4)_3 + NaOH \rightarrow Al(OH)_3 + Na_2SO_4$	$FeSO_4$	0,2	0,7	0,7
23	$Ca(OH)_2 + HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + H_2O$	$NaNO_3$	0,5	0,9	0,8
24	$FeCl_3 + NaOH \rightarrow Fe(OH)_3 + NaCl$	$LiCl$	0,1	0,75	1,0
25	$Na_2S + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2S$	$Cd(NO_3)_2$	0,3	0,6	0,75
26	$NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 + NH_4OH$	$Mn(NO_3)_2$	0,2	0,7	0,9
27	$K_2CO_3 + HCl \rightarrow KCl + H_2O + CO_2$	$Co(NO_3)_2$	0,3	0,6	0,8
28	$AlBr_3 + AgNO_3 \rightarrow Al(NO_3)_3 + AgBr$	$NiSO_4$	0,02	0,8	1,0
29	$CaCO_3 + HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$	$CuCl_2$	0,2	0,7	0,5
30	$Pb(NO_3)_2 + Na_2S \rightarrow NaNO_3 + PbS$	$Zn(NO_3)_2$	0,5	0,6	1,0

Таблиця 7.2 – Константи йонізації деяких кислот та основ (для Т = 298 К)

Назва		Формула	К	рК = - lg К
1		**2**	**3**	**4**
Азотиста кислота		HNO_2	$6{,}9\cdot10^{-4}$	3,16
Борна кислота		H_3BO_3	$7{,}1\cdot10^{-10}$	9,15
Германієва кислота	$К_1$	H_4GeO_4	$7{,}9\cdot10^{-10}$	9,10
	$К_2$		$2{,}0\cdot10^{-13}$	12,7
Йоднуватиста кислота		HIO	$2{,}3\cdot10^{-11}$	10,64
Кремнієва кислота	$К_1$	H_4SiO_4	$1{,}3\cdot10^{-10}$	9,9
	$К_2$		$1{,}6\cdot10^{-12}$	11,8
	$К_3$		$2{,}0\cdot10^{-14}$	13,7
Миш'якова кислота	$К_1$	H_3AsO_4	$5{,}6\cdot10^{-3}$	2,25
	$К_2$		$1{,}7\cdot10^{-7}$	6,77
	$К_3$		$2{,}95\cdot10^{-12}$	11,53
Миш'яковиста кислота		H_3AsO_3	$5{,}9\cdot10^{-10}$	9,23
Селеноводнева кислота	$К_1$	H_2Se	$1{,}3\cdot10^{-4}$	3,89
	$К_2$		$1{,}0\cdot10^{-11}$	11,0
Сірчиста кислота	$К_1$	H_2SO_3	$1{,}4\cdot10^{-2}$	1,85
	$К_2$		$6{,}2\cdot10^{-8}$	7,20
Сірководнева кислота	$К_1$	H_2S	$1{,}0\cdot10^{-7}$	6,99
	$К_2$		$2{,}5\cdot10^{-13}$	12,60
Вугільна кислота	$К_1$	$CO_2\,(p)+H_2O$	$4{,}5\cdot10^{-7}$	6,35
	$К_2$		$4{,}8\cdot10^{-11}$	10,32
Оцтова кислота		CH_3COOH	$1{,}74\cdot10^{-5}$	4,76
Фосфориста кислота	$К_1$	H_3PO_3	$3{,}1\cdot10^{-2}$	1,51
	$К_2$		$1{,}6\cdot10^{-7}$	6,79
Хлорнуватиста кислота		$HClO$	$2{,}95\cdot10^{-8}$	7,53
Ціановоднева кислота		HCN	$5{,}0\cdot10^{-10}$	9,30
Алюмінію гідроксид	$К_3$	$Al(OH)_3$	$1{,}38\cdot10^{-9}$	8,86
Амоніаку розчин		$NH_3\cdot H_2O$	$1{,}76\cdot10^{-5}$	4,755
Заліза (II) гідроксид	$К_2$	$Fe(OH)_2$	$1{,}3\cdot10^{-4}$	3,89
Заліза (III) гідроксид	$К_2$	$Fe(OH)_3$	$1{,}82\cdot10^{-11}$	10,74
	$К_3$		$1{,}35\cdot10^{-12}$	11,87
Магнію гідроксид	$К_2$	$Mg(OH)_2$	$2{,}5\cdot10^{-3}$	2,6
Марганцю (II) гідроксид	$К_2$	$Mn(OH)_2$	$5{,}0\cdot10^{-4}$	3,30
Міді (II) гідроксид		$Cu(OH)_2$	$3{,}4\cdot10^{-7}$	6,47
Свинцю (II) гідроксид	$К_1$	$Pb(OH)_2$	$9{,}55\cdot10^{-4}$	3,02
	$К_2$		$3{,}0\cdot10^{-8}$	7,52
Срібла гідроксид		$AgOH$	$5{,}0\cdot10^{-3}$	2,30
Цинку гідроксид	$К_2$	$Zn(OH)_2$	$4{,}0\cdot10^{-5}$	4,4

8 ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

8.1 Ступені окиснення. Окиснення та відновлення

Усі хімічні реакції можна віднести до 2 груп: реакції, в яких ступінь окиснення елементів не змінюється, та реакції, в яких ступінь окиснення елементів змінюється:

а) $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$

б) $2K\overset{-1}{Br} + \overset{0}{Cl}_2 \rightarrow \overset{0}{Br}_2 + 2K\overset{-1}{Cl}$

Друга реакція – окисно-відновна (ОВР).

Окисно-відновні реакції перебігають зі зміною ступеня окиснення реагуючих речовин або зі зміною стану йонів, якщо реакції відбуваються в розчинах.

Для опису ОВ процесів і розрахунку стехіометричних коефіцієнтів в рівняннях реакції використовують поняття ступеня окиснення (ступінь окисненності, окисне число).

Ступінь окиснення елемента в сполуці визначається як число електронів, які змістилися від одного атома („+” ст.ок.) до іншого („–” ст.ок.).

При **визначенні ступеня окиснення** мають на увазі:

1. молекула електронейтральна, ступінь окиснення кисню в сполуках „-2”, водню „+1”.

2. ступінь окиснення простих речовин дорівнює нулю.

3. алгебраїчна сума ступенів окиснення атомів в молекулі дорівнює нулю.

4. алгебраїчна сума ступенів окиснення атомів в йоні дорівнює заряду йона.

Розглянемо приклад ОВР:

$$2\overset{0}{Mg} + \overset{0}{O}_2 \rightarrow 2\overset{+2}{Mg}\overset{-2}{O}$$

$\underline{\overset{0}{Mg}} - 2\bar{e} \rightarrow Mg^{2+}$ – реакція окиснення

відновник

$\underline{\overset{0}{O}_2} + 4\bar{e} \rightarrow 2O^{2-}$ – реакція відновлення

окисник

Процес втрати електронів називається ***окисненням****. Ступінь окиснення при цьому збільшується. Атом чи йон, який віддає електрони називається* ***відновником***

Процес приєднання електронів називається ***відновленням****. Ступінь окиснення при цьому зменшується. Атом чи йон, який приєднує електрони, називається* ***окисником***

<u>Відновник ⇄ електрон + окисник</u>

Окиснення-відновлення – це єдність двох протилежних процесів.

Без окиснення не може бути відновлення та навпаки. Окисник окиснює іншу речовину під впливом відновника, сам при цьому відновлюється.

8.2 Методи розрахунку коефіцієнтів в рівняннях окисно-відновних реакцій

Щоб записати рівняння ОВР треба знати:

- у вихідних речовинах та продуктах реакції повинна бути однакова кількість одних і тих самих атомів.
- сума зарядів йонів продуктів реакції дорівнює сумі зарядів йонів вихідних речовин, тобто кількість електронів, які віддав відновник дорівнює сумі електронів, прийнятих окисником.

Правильно написані рівняння відображають закон збереження маси речовин.

Для розрахунку коефіцієнтів в ОВР існує два методи:

1) метод електронного балансу;
2) метод електронно-йонного балансу.

Метод електронного балансу засновано на визначені ступеня окиснення реагуючих речовин. Його застосовано для процесів в твердій та газоподібній фазах при високих температурах. Це процеси згорання, плавлення.

Наприклад, каталітичне окиснення NH_3:

$$\overset{-3\ +1}{4N\,H_3} + 5\overset{0}{O_2} \overset{t^0}{\rightleftarrows} \overset{+2\ -2}{4N\,O} + \overset{+1\ -2}{6H_2\,O}$$

$$\begin{array}{rl} \text{відновник} \quad 4 & \left| N^{-3} - 5e^- \rightarrow N^{+2} \right. - \text{окиснення} \\ \text{окисник} \quad 5 & \left| O_2^{\,0} + 4e^- \rightarrow 2O^{-2} \right. - \text{відновлення} \end{array}$$

Метод електронно-йонного балансу засновано на зміні стану йонів в розчині та застосовано для процесів, які відбуваються в розчинах чи розплавах.

8.3 Складання рівнянь окисно-відновних реакцій

Послідовність дій в методі електронно-йонного балансу (алгоритм)

1. Записати схему реакції.
2. Переписати схему реакції в йонному вигляді (сильні електроліти в вигляді йонів, гази, осади в вигляді молекул).
3. Записати спрощене рівняння в йонному вигляді (однакові йони в лівій та правій частині рівняння не пишемо незалежно від їх кількості).
4. По спрощеному йонному рівнянню визначаємо в якому середовищі (кислому (H^+), нейтральному (H_2O), лужному (OH^-)) перебігає реакція.
5. За зміною стану йонів в розчині складаємо напівреакції окиснення, відновлення за допомогою йонів, молекул (H^+, H_2O, OH^-) середовища. Треба пам'ятати, що кількість атомів одного елемента однакова до і після реакції (закон збереження маси)

а) якщо до реакції кисню більше, ніж після, то в *кислому* середовищі допоміжний йон H^+ перетворюється після реакції в молекулу H_2O

$$(H^+ \rightarrow H_2O);$$

б) якщо до реакції кисню менше, ніж після, то в *нейтральному* та *лужному* середовищі: $H_2O \rightarrow OH^-$

$$OH^- \rightarrow H_2O.$$

В кожній реакції визначають коефіцієнти методом підбора.

6. Підсумовуємо заряди. На основі того, що сума зарядів атомів до реакції мусить дорівнювати сумі зарядів цих атомів після реакції, визначаємо кількість відданих, чи прийнятих електронів.
7. За кількістю електронів у напівреакціях знаходимо найменше спільне кратне та обчислюємо коефіцієнти для окисника та відновника. Для цього поділимо спільне кратне на кількість електронів у напівреакціях.
8. Підсумовуємо дві напівреакції з урахуванням коефіцієнтів. При необхідності скорочуємо подібні йони.
9. Записуємо молекулярне рівняння зі знайденими коефіцієнтами. Перевіряємо кількість атомів до та після реакції.

Приклади:

1) $2KMnO_4 + 5NaNO_2 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 5NaNO_3 + 2MnSO_4 + 3H_2O$

окисник відновник середовище безбарв.
фіолетовий

$$\begin{array}{l|ll} 2 & MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O & \text{відновлення} \\ 5 & NO_2^- + H_2O - 2e^- \rightarrow NO_3^- + 2H^+ & \text{окиснення} \end{array}$$

$$2MnO_4^- + \overset{6}{\cancel{16}}H^+ + 5NO_2^- + \cancel{5H_2O} = 2Mn^{2+} + \overset{3}{\cancel{8}}H_2O + 5NO_3^- + \cancel{10H^+}$$

2) $2KMnO_4 + 3NaNO_2 + H_2O = 2MnO_2\downarrow + 3NaNO_3 + 2KOH$

окисник *відновник* *сере-*
фіолетовий *довище* *бурий*

$$\begin{array}{r|ll} 2 & MnO_4^- + 2HOH + 3e^- = MnO_2\downarrow + 4OH^- & \textit{відновлення} \\ 3 & NO_2^- + 2OH^- - 2e^- = NO_3^- + H_2O & \textit{окиснення} \end{array}$$

$$2MnO_4^- + \cancel{4}H_2O + 3NO_2^- + \cancel{6OH^-} = 2MnO_2\overset{2}{\downarrow} + \cancel{8}OH^- + 3NO_3^- + \cancel{3H_2O}$$

3) $2KMnO_4 + NaNO_2 + 2KOH = 2K_2MnO_2 + NaNO_3 + H_2O$

окисник *відновник* *сере-* *зелен.*
довище

$$\begin{array}{r|ll} 2 & MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-} & \textit{відновлення} \\ 1 & NO_2^- + 2OH^- - 2e^- = NO_3^- + H_2O & \textit{окиснення} \end{array}$$

$$2MnO_4^- + NO_2^- + 2OH^- = MnO_4^{2-} + NO_3^- + H_2O$$

$$\boldsymbol{MnO_4^- \rightarrow MnO_4^{2-} \rightarrow MnO_2\downarrow \rightarrow Mn^{2+}}$$

фіол. *зелен.* *бурий* *безбарв.*
$pH > 7$ $pH \approx 7$ $pH < 7$

Глибина відновлення зростає зі зменшенням ***pH***.

Ці рівняння реакцій відображають електронні переходи, за допомогою яких відбувається зміна хімічного зв'язку.

8.4 Еквіваленти окисників та відновників

Еквівалентом називається така кількість речовини, що взаємодіє з 1 моль атомів водню.

1 моль атомів водню приєднує (віддає) 1 моль електронів:

$$1/2 \cdot H_2 - e^- \rightarrow H^+ \qquad 1/2 \cdot H_2 + e^- \rightarrow H^-$$

Еквівалентом окисника (відновника) називається така його кількість, що приєднує (віддає) 1 моль *електронів.*

Молярна маса еквівалента окисника (відновника) дорівнює його мольній масі ***M***, помноженій на фактор еквівалентності:

$$\boldsymbol{M_{екв} = f_{екв} \cdot M}$$

Фактор еквівалентності окисника (відновника) дорівнює одиниці поділеній на кількість електронів, які приєднує (віддає) 1 моль окисника (відновника).

$$\underset{}{\boldsymbol{KMnO_4}} \rightarrow \underset{pH>7}{\boldsymbol{K_2MnO_4}} \rightarrow \underset{pH\approx 7}{\boldsymbol{MnO_2\downarrow}} \rightarrow \underset{pH<7}{\boldsymbol{Mn^{2+}}}$$

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O, \qquad pH < 7$

$f_{екв}\,(KMnO_4) = \frac{1}{5}; \quad M_{екв}(KMnO_4) = \frac{1}{5} \cdot 158 = 31{,}6$ (г/моль)

$M\,(KMnO_4) = 158$ г/моль.

$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_2\downarrow + 4OH^-, \quad pH \approx 7$

$f_{екв}\,(KMnO_4) = \frac{1}{3}; \quad M_{екв}(KMnO_4) = \frac{1}{3} \cdot 158 = 52{,}7$ (г/моль).

$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}, \qquad pH > 7$

$f_{екв}\,(KMnO_4) = \frac{1}{1} = 1; \quad M_{екв}(KMnO_4) = 1 \cdot 158 = 158$ (г/моль).

$NO_2^- + H_2O + 2e^- = NO_3^- + 2H^+$

$f_{екв}\,(NaNO_2) = \frac{1}{2}; \quad M_{екв}(NaNO_2) = \frac{1}{2} \cdot 69 = 34{,}5$ (г/моль).

$M\,(NaNO_2) = 69$ г/моль.

8.5 Типові окисники та відновники. Окисно-відновна двоїстість

Реакції, в яких змінюються ступені окиснення елементів, – окисно-відновні. Елемент, який втрачає електрони, називається *відновником*; при цьому він окиснюється, а *ступень окиснення* його *підвищується*. Елемент, який приймає електрони, називається *окисником*; при цьому він відновлюється, а *ступень окиснення* його *зменшується*.

Найважливіші окисники:

1. Прості речовини – неметали VI та VII груп: $Br + e^- \rightarrow Br^-$

2. Катіони металів в вищій ступені окиснення:

$$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}; \quad Fe^{3+} + 1e^- \rightarrow Fe^{2+}.$$

3. Аніони, в яких центральний атом має вищий ступень окиснення – $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-, NO_3^-, SO_4^{2-}.

4. Пероксиди металів – Na_2O_2, BaO_2.

Найважливіші відновники:

1. Метали – $Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$.

2. Катіони, у яких ступень окиснення може зростати

$$Sn^{2+} - 2e^- \rightarrow Sn^{4+}; \quad Fe^{2+} - 1e^- \rightarrow Fe^{3+}.$$

3. Аніони прості та складні, в яких центральний атом має нижчий або проміжний ступень окиснення – Cl^-. S^{2-}, SO_3^{2-}, NO_2^-, тощо.

4. Гідриди – CaH_2, NaH, SiH_4, CH_4.

5. Водень, вуглець, монооксид вуглецю, сірка – H_2, C, CO, S – при високих температурах.

Окисно-відновна двоїстість характерна для сполук, йонів, в яких елемент знаходиться в проміжній ступені окиснення, та в залежності від умов може виявляти як окисні, так і відновні властивості.

Сполуки елемента з вищим ступенем окиснення завжди окисники, а з нижчим ступенем окиснення – відновники.

Здатність сполуки вступати в реакції з окисниками та відновниками називається ***окисно-відновною двоїстістю***.

$\overset{-3}{N}H_3$	$\overset{0}{N}_2$	$\overset{+2}{N}O$	$H\overset{+3}{N}O_2$	$H\overset{+5}{N}O_3$
відновник	може бути як віднов-ником так і окисником			окисник

8.6 Типи окисно-відновних реакцій

Розрізняють окисно-відновні реакції трьох типів: міжмолекулярні, внутрішньомолекулярні, реакції самоокиснення-самовідновлення (диспропорціювання).

Міжмолекулярні реакції – реакції, в яких окисник та відновник належать до різних молекул, атомів:

$$\overset{0}{Cu} + 4H\overset{+5}{N}O_3 = \overset{+2}{Cu}(NO_3)_2 + 2\overset{+4}{N}O_2 + 2H_2O$$

Внутрішньомолекулярні реакції – реакції, в яких окисник та відновник належать до однієї молекули:

$$2K\overset{+5}{Cl}\overset{-2}{O}_3 = 2K\overset{-1}{Cl} + 3\overset{0}{O}_2$$

В молекулі $KClO_3$ – окисник $\overset{+5}{Cl}$; відновник - $\overset{-2}{O}$.

Реакції самоокиснення-самовідновлення – реакції, в яких окисник та відновник атоми одного елемента в проміжній ступені окиснення:

$$\overset{0}{Cl}_2 + H_2O = H\overset{+1}{Cl}O + H\overset{-1}{Cl}$$

Тут хлор окислюється та відновлюється.

На характер перебігу окисно-відновних реакцій впливають:

а) природа реагуючих речовин

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

$$4Mg + 10HNO_3 = 4Mg(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

Mg – більш активний відновник.

б) концентрація окислювача

$$Zn + \underset{розв.}{H_2SO_4} = ZnSO_4 + H_2\uparrow$$

$$Zn + 2\underset{конц.}{H_2SO_4} = ZnSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

в) температура ($t_2^0 > t_1^0$)

$$3Zn + 4\underset{конц.}{H_2SO_4} \overset{t_1}{=} 3ZnSO_4 + S\downarrow + 4H_2O$$

$$4Zn + 5\underset{конц.}{H_2SO_4} \overset{t_2}{=} 4ZnSO_4 + H_2S\uparrow + 4H_2O$$

г) водневий показник (***pH***) середовища

На прикладі відновлення окисника $KMnO_4$ в кислому, нейтральному та лужному середовищ ми з'ясували, що найповніше відновлення окисника відбувається в кислому середовищі.

8.7 Приклади розв'язання завдань

Завдання 1. Методом електронно-йонного балансу визначити коефіцієнти в рівняннях окисно-відновних реакцій, вказати процеси окиснення, відновлення та вказати окисник, відновник.

Приклад 1. ***Визначити коефіцієнти в рівняннях ОВР в кислому середовищі.***

$$KI + NaNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + NO + K_2SO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$$

Розв'язок.

1) Записуємо рівняння в йонно-молекулярному вигляді:

$$K^+ + I^- + Na^+ + NO_2^- + 2H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow I_2 + NO + 2K^+ + SO_4^{2-} + 2Na^+ + SO_4^{2-} + H_2O$$

I_2 – проста речовина, NO – оксид, вони в розчині не дисоціюють, H_2O – дуже слабкий електроліт. Тому ці сполуки записуємо у вигляді молекул.

2) Записуємо спрощене рівняння: однакові йони незалежно від кількості не записуємо ні в лівій частині рівняння, ні в правій.

$$I^- + NO_2^- + 2H^+ \rightarrow I_2 + NO + H_2O$$

3) Визначаємо середовище. В лівій частині рівняння присутні йони водню H^+ – середовище кисле. В правій частині рівняння присутні молекули води – нейтральне середовище. Тобто реакція перебігає в кислому середовищі з утворенням нейтрального середовища. Допоміжні йони – йони водню H^+.

4) Записуємо схеми напівреакцій:

$$\begin{array}{ll} I^- & \rightarrow I_2 \\ NO_2^- & \rightarrow NO \end{array}$$

5) Визначаємо баланс атомів та іонів:

$$\left| \begin{array}{l} \textit{відновник} - 2I^- - 2e^- \rightarrow I_2 - \textit{процес окиснення} \\ \textit{окисник} - NO_2^- + 2H^+ + 1e^- \rightarrow NO + H_2O - \textit{процес відновлення} \end{array} \right.$$

Йон NO_2^- за допомогою двох йонів водню H^+ перетвориться в молекули NO та H_2O, прийнявши один електрон, тобто NO_2^- – окисник. Йони йоду утворюють молекулу I_2, яка складається з двох атомів, тому потрібно взяти $2I^-$, які втратять 2 електрони, тобто I^- – відновник.

6) Знаходимо для напівреакцій найменше спільне кратне – 2 ($2e^-$ та $1e^-$), яке поділимо на кількість електронів в напівреакціях, та визначимо коефіцієнти:

$$\left| \begin{array}{ll} 2I^- - 2e^- \rightarrow I_2 & 1 \\ NO_2^- + 2H^+ + 1e^- \rightarrow NO + H_2O & 2 \end{array} \right.$$

7) Підсумовуємо напівреакції з урахуванням коефіцієнтів

$$2I^- + 2NO_2^- + 4H^+ \rightarrow I_2 + 2NO + 2H_2O$$

8) Записуємо молекулярне рівняння зі знайденими коефіцієнтами

$$2KI + 2NaNO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow I_2 + 2NO + K_2SO_4 + Na_2SO_4 + 2H_2O$$

За законом збереження матерії перевіряємо кількість атомів кожного елемента в лівій та правій частині рівняння

$$2K \rightarrow 2K; \quad 2I \rightarrow I_2; \quad 2Na \rightarrow 2Na;$$
$$2N \rightarrow 2N; \quad 12O \rightarrow 12O; \quad 4H \rightarrow 4H; \quad 2S \rightarrow 2S.$$

Відповідь: визначені коефіцієнти в рівняннях ОВР, процес втрати йонами I^- електронів – процес окиснення; процес приєднання електрону до йону NO_2^- – процес відновлення; йон I^- – відновник; йон NO_2^- – окисник.

Приклад 2. ***Визначити коефіцієнти в рівняннях ОВР в нейтральному середовищі.***

$$I_2 + Cl_2 + H_2O = HIO_3 + HCl$$

Розв'язок:

1) $I_2 + Cl_2 + H_2O = H^+ + IO_3^- + H^+ + Cl^-$

2) рівняння спрощувати не треба

3) нейтральне середовище перейде в кисле

4) $I_2 \rightarrow IO_3^-$

$Cl_2 \rightarrow Cl^-$

5) $\left|\begin{array}{l} відновник - I_2 + 6H_2O - 10e^- \rightarrow 2IO_3^- + 12H^+ - процес\ окиснення \\ окисник - Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^- - процес\ відновлення \end{array}\right.$

6) $\begin{array}{l} I_2 + 6H_2O - 10e^- \rightarrow 2IO_3^- + 12H^+ \\ Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^- \end{array}\left|\begin{array}{l} 1 \\ 5 \end{array}\right.$

7) $I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2IO_3^- + 12H^+ + 10Cl^-$

8) $I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2HIO_3 + 10HCl$

$I_2 \rightarrow 2I;\ 5Cl_2 \rightarrow 10Cl;\ 12H \rightarrow 12H;\ 6O \rightarrow 6O.$

Відповідь: Визначені коефіцієнти в рівняннях ОВР, процеси окиснення, відновлення; окисник – Cl_2^0, відновник – I_2^0.

Приклад 3. ***Визначити коефіцієнти в рівняннях ОВР в лужному середовищі.***

$$Mn(OH)_2 + Br_2 + NaOH \rightarrow Mn(OH)_4 + NaBr$$

Розв'язок:

$$Mn(OH)_2 + Br_2 + Na^+ + OH^- \rightarrow Mn(OH)_4 + Na^+ + Br^-$$

$Mn(OH)_2$, $Mn(OH)_4$ – слабкі електроліти, Br_2 – неелектроліт.

$$Mn(OH)_2 + Br_2 + OH^- \rightarrow Mn(OH)_4 + Br^-$$

лужне середовище

$Mn(OH)_2 \rightarrow Mn(OH)_4$

$Br_2 \rightarrow Br^-$

$\begin{array}{l} відновник\ 1 \\ окисник\ 1 \end{array}\left|\begin{array}{l} Mn(OH)_2 + 2OH^- - 2e^- \rightarrow Mn(OH)_4 - процес\ окиснення \\ Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^- - процес\ відновленя \end{array}\right.$

$$Mn(OH)_2 + Br_2 + 2OH^- \rightarrow Mn(OH)_4 + 2Br^-$$

$$Mn(OH)_2 + Br_2 + 2NaOH = Mn(OH)_4 + 2NaBr$$

Відповідь: визначені коефіцієнти в рівняннях ОВР; процеси окиснення, відновлення; окисник – Br_2, відновник – $Mn(OH)_2$.

8.8 Індивідуальні завдання

Варіант: Методом електронно-йонного балансу знайти коефіцієнти в рівняннях ОВР; вказати процеси окиснення, відновлення; окисник, відновник.

1. $NaBr + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + Br_2 + SO_2 + H_2O$
$Ce(SO_4)_2 + H_2O_2 + NaOH \rightarrow Ce_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + O_2 + H_2O$
$Ca(OCl)Cl + NaBr + H_2O \rightarrow CaCl_2 + Br_2 + NaOH$

2. $SnS_2 + HNO_3 \rightarrow H_2SnO_3\downarrow + NO_2$
$Al + NaNO_3 + H_2O + NaOH \rightarrow Na_3[Al(OH)_6] + NH_3\uparrow$
$SO_2\uparrow + NaIO_3 + H_2O \rightarrow I_2 + Na_2SO_4 + H_2SO_4$

3. $As + H_2SO_4 \rightarrow H_3AsO_3 + SO_2\uparrow$
$NaCrO_2 + H_2O_2 + NaOH \rightarrow Na_2CrO_4 + H_2O$
$SO_2\uparrow + SeO_2 + H_2O \rightarrow Se + H_2SO_4$

4. $C + Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow CO\uparrow + Na_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$
$K_2FeO_4 + NH_4OH \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + N_2 + KOH$
$Na_2S_2O_3 + SeO_2 + H_2O \rightarrow Se + Na_2S_4O_6 + NaOH$

5. $PbO_2\downarrow + Mn(NO_3)_2 + HNO_3 \rightarrow Pb(NO_3)_2 + HMnO_4 + H_2O$
$Cl_2 + NaCrO_2 + NaOH \rightarrow Na_2CrO_4 + NaCl + H_2O$
$H_3PO_3 + CuSO_4 + H_2O \rightarrow Cu + H_3PO_4 + H_2SO_4$

6. $KNO_3 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow NO\uparrow + Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$
$NaIO_3 + P + NaOH \rightarrow Na_3PO_4 + NaI + H_2O$
$Cl_2 + H_2S + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + HCl$

7. $Ta + HNO_3 + HF \rightarrow H_2[TaF_7] + NO\uparrow + H_2O$
$HOCl + CrCl_3 + NaOH \rightarrow Na_2CrO_4 + NaCl + H_2O$
$Br_2 + H_2SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + HBr$

8. $Nb + HNO_3 + HF \rightarrow H_2[NbF_7] + NO\uparrow + H_2O$
$AsH_3 + AuCl_3 + NaOH \rightarrow Au + Na_3AsO_3 + H_2O$
$HClO_3 + S + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + HCl$

9. $Zn + KNO_3 + HCl \rightarrow ZnCl_2 + KCl + NO\uparrow + H_2O$
$KMnO_4 + Na_2SO_3 + KOH \rightarrow K_2MnO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$
$H_3PO_3 + AgNO_3 + H_2O \rightarrow Ag + H_3PO_4 + HNO_3$

10. $K_2Cr_2O_7 + Al + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + H_2O$
$Cl_2 + Na_2SeO_3 + NaOH \rightarrow Na_2SeO_4 + NaCl + H_2O$
$Al + NaOH + H_2O \rightarrow Na[Al(OH)_4] + H_2\uparrow$

11. $KI + NaOCl + H_2SO_4 \rightarrow NaCl + I_2 + K_2SO_4 + H_2O$
$KClO_3 + MnO_2 + KOH \rightarrow K_2MnO_4 + KCl + H_2O$
$Na_2SnO_2 + AgNO_3 + H_2O \rightarrow Na_2SnO_3 + Ag + HNO_3$

12. $H_2O_2 + MgI_2 + H_2SO_4 \rightarrow MgSO_4 + I_2 + H_2O$
$Cl_2 + NaIO_3 + NaOH \rightarrow NaIO_4 + NaCl + H_2O$
$HOCl + Pb(CH_3COO)_2 + H_2O \rightarrow PbO_2\downarrow + HCl + CH_3COOH$

13. $SO_2\uparrow + FeCl_2 + HCl \rightarrow S + FeCl_3 + H_2O$
$H_2O_2 + Cr_2(SO_4)_3 + NaOH \rightarrow Na_2CrO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$
$KMnO_4 + MnSO_4 + H_2O \rightarrow MnO_2 + K_2SO_4 + H_2SO_4$

14. $Au + HNO_3 + HCl \rightarrow H[AuCl_4] + NH_4Cl + H_2O$
$Br_2 + NaNO_2 + NaOH \rightarrow NaNO_3 + NaBr + H_2O$
$NO\uparrow + MoCl_3 + H_2O \rightarrow H_2MoO_4 + NH_4Cl + HCl$

15. $V + HNO_3 + HF \rightarrow H[VF_6] + NO\uparrow + H_2O$
$K_3[Fe(CN)_6] + H_2O_2 + KOH \rightarrow K_4[Fe(CN)_6] + O_2 + H_2O$
$NaBrO_3 + XeF_2 + H_2O \rightarrow Xe + NaBrO_4 + HF$

16. $Zn + H_3PO_3 + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + PH_3\uparrow + H_2O$
$Cl_2 + NaNO_2 + NaOH \rightarrow NaNO_3 + NaBr + H_2O$
$PdCl_2 + CO\uparrow + H_2O \rightarrow Pd + CO_2\uparrow + HCl$

17. $W + HNO_3 + HF \rightarrow H_2[WF_6] + NO\uparrow + H_2O$
$Br_2 + Cr_2(SO_4)_3 + NaOH \rightarrow Na_2CrO_4 + NaBr + Na_2SO_4 + H_2O$
$MnS\downarrow + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O \rightarrow MnSO_4 + FeSO_4 + H_2SO_4$

18. $H_2S\uparrow + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow S + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$
$Fe_2(SO_4)_3 + KNO_3 + KOH \rightarrow K_2FeO_4 + KNO_2 + K_2SO_4 + H_2O$
$KMnO_4 + Sb_2(SO_4)_3 + H_2O \rightarrow MnSO_4 + H_3SbO_4 + K_2SO_4 + H_2SO_4$

19. $NaBr + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + SO_2\uparrow + Br_2 + H_2O$
$NaCrO_2 + PbO_2\downarrow + NaOH + H_2O \rightarrow Na_2CrO_4 + Na_2[Pb(OH)_4]$
$AgNO_3 + AsH_3 + H_2O \rightarrow Ag + H_3AsO_4 + HNO_3$

20. $K_2CrO_4 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$
$AgNO_3 + NH_3\uparrow + NaOH \rightarrow Ag + N_2 + NaNO_3 + H_2O$
$Se + AuCl_3 + H_2O \rightarrow Au + H_2SeO_3 + HCl$

21. $FeSO_4 + KClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + Cl_2 + H_2O$
$I_2 + NH_3\uparrow + NaOH \rightarrow N_2 + NaI + H_2O$
$NaBrO + Fe(OH)_2\downarrow + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + NaBr$

22. $KMnO_4 + FeCl_2 + HCl \rightarrow MnCl_2 + FeCl_3 + KCl + H_2O$
$Mn(OH)_2\downarrow + Cl_2 + KOH \rightarrow MnO_2\downarrow + KCl + H_2O$
$NO\uparrow + Fe(OH)_2\downarrow + H_2O \rightarrow NH_3\uparrow + Fe(OH)_3\downarrow$

23. $MnS\downarrow + HNO_3 \rightarrow Mn(NO_3)_2 + NO\uparrow + S + H_2O$
$K_2[Sn(OH)_4] + Br_2 + KOH \rightarrow K_2[Sn(OH)_6] + KBr + H_2O$
$FeCl_3 + H_2SO_3 + H_2O \rightarrow FeCl_2 + H_2SO_4 + HCl$

24. $K_2Cr_2O_7 + SnCl_2 + HCl \rightarrow H_2[SnCl_6] + CrCl_3 + KCl + H_2O$
$Br_2 + Sb_2O_3 + KOH \rightarrow KSbO_3 + KBr + H_2O$
$As_2S_3 + HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3AsO_4 + H_2SO_4 + NO\uparrow$

25. $Fe + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2O_3 + SO_2\uparrow + H_2O$
$K[Cr(OH)_4] + Cl_2 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + KBr + H_2O$
$K_2Cr_2O_7 + Na_2S + H_2O \rightarrow Cr(OH)_3\downarrow + Na_2SO_4 + KOH$

26. $MnO_2\downarrow + KBr + H_2SO_4 \rightarrow Br_2 + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$
$KClO_3 + CrCl_3 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + KCl + H_2O$
$KMnO_4 + SO_2\uparrow + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + MnO_2\downarrow + KOH$

27. $K_2MnO_4 + K_2S + H_2SO_4 \rightarrow S + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$
$CrCl_3 + NaClO + NaOH \rightarrow Na_2CrO_4 + NaCl + H_2O$
$Br_2 + H_2SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + HBr$

28. $Al + HNO_3 \rightarrow Al_2O_3 + NO_2 + H_2O$
$KClO_3 + MnSO_4 + KOH \rightarrow K_2MnO_4 + KCl + K_2SO_4 + H_2O$
$I_2 + KNO_2 + H_2O \rightarrow KNO_3 + HI$

29. $HI + H_2SO_4 \rightarrow H_2S + I_2 + H_2O$
$KClO_3 + Cr_2O_3\downarrow + NaOH \rightarrow Na_2CrO_4 + KCl + H_2O$
$KMnO_4 + NO_2\uparrow + H_2O \rightarrow KNO_3 + Mn(OH)_4\downarrow + HNO_3$

30. $Al + KClO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + KCl + H_2O$
$MnCl_2 + KBrO + KOH \rightarrow MnO_2 + KBr + KCl + H_2O$
$K_2CrO_4 + H_2SO_3 + H_2O \rightarrow Cr(OH)_3\downarrow + H_2SO_4 + KOH$

9 ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ

9.1 Гальванічні елементи

9.1.1 Електрохімічні процеси

Електрохімія вивчає окисно-відновні реакції, які супроводжуються перетворенням хімічної енергії в електричну і навпаки.

Окисно-відновні реакції можуть відбуватися при безпосередньому контакті окисника та відновника або, коли окисник та відновник відокремлені один від одного, а перехід електронів відбувається по зовнішньому провіднику.

Гетерогенні окисно-відновні процеси використовують в гальванічних елементах для отримання електричного струму.

Процеси прямого перетворення хімічної енергії в електричну і навпаки називаються ***електрохімічними процесами.***

Електрохімічні процеси можна поділити на 2 основні групи:

1) процеси перетворення хімічної енергії в електричну (в гальванічних та паливних елементах);
2) процеси перетворення електричної енергії в хімічну (при електролізі).

Пристрої, які застосовують для безпосереднього перетворення хімічної енергії в електричну, називають ***хімічними джерелами електричної енергії*** або ***гальванічними елементами*** (на честь італійського фізика Гальвані).

Електрохімічна система складається з 2-ох електродів, які занурені у електроліт. Електроди замкнені металевим провідником. Йонним провідником є розчини чи розплави електролітів.

9.1.2 Електродні потенціали металів

В вузлах кристалічної гратки металу знаходяться позитивно заряджені йони або нейтральні атоми. На поверхні металу встановлюється рівновага між йонами та вільними електронами

$$Me_{(m} \leftrightarrows \boldsymbol{Me}^{n+}_{(p)} + \boldsymbol{n\bar{e}}$$

При занурені металу в воду чи в розчин його солі йони металу під дією полярних молекул розчинника переходять у розчин. Розчин при цьому заряджається позитивно. На металічній поверхні накопичується надлишок електронів і метал несе негативний заряд. На межі метал-розчин виникає подвійний електричний шар. Між металом і розчином встановлюється різниця потенціалів, яка називається ***електродним***

потенціалом. Цей потенціал є характеристикою окисно-відновної здатності металу в твердій фазі.

При встановленні рівноваги потенціал називається ***рівноважним електродним потенціалом***. Концентрація електроліту, яка відповідає рівноважному потенціалу називається ***рівноважною концентрацією***.

Якщо метал занурений в електроліт з концентрацією меншою ніж рівноважна ($C_{Me} < C_{рівн.}$), то метал буде розчинятися. Відбувається окиснення металу:

$$Me - n\,e^- \rightarrow Me^{n+}$$

Якщо метал занурений в електроліт з більшою концентрацією ніж рівноважна ($C_{Me} > C_{рівн}$), то відбувається осадження металу із розчину на електрод (відновлення йонів металу):

$$Me^{n+} + n\,e^- \rightarrow Me^0$$

9.1.3 Стандартний водневий електрод та воднева шкала потенціалів. Рівняння Нернста

Абсолютна величина рівноважного потенціалу не визначена, тому користуються відносними значеннями електродних потенціалів. Для цього знаходять різницю потенціалів між вимірюваним електродом та стандартним електродом.

За ***стандартний електрод*** прийнято ***водневий електрод***. Останній являє собою платинову платівку, яка покрита губчастою платиною. Цей електрод занурюється в розчин кислоти, крізь який пропускається водень (p = 101325 Па, T = 298 К, C = 1 моль/л). На електроді відбуваються процеси:

$$H_2 \underset{+2e}{\overset{-2e}{\rightleftarrows}} 2H^+$$

Абсолютне значення величини $\varphi_{H_2/2H^+} = 0$ невідомо, але умовно його приймають за нуль.

Для вимірювання стандартного електродного потенціалу металу складають гальванічний елемент при стандартних умовах. Одним електродом є вимірювальний метал, а іншим водневий електрод.

Електрорушильна сила цього елемента і буде ***стандартним електродним потенціалом металу***.

Схему гальванічного елемента записуємо так:

$$Me \mid Me^{n+} \parallel H^+ \mid H_2\,(Pt)$$

Наприклад,

$$(\text{А}-)\quad Zn \mid Zn^{2+} \parallel H^{+} \mid H_2\,(Pt)\quad (\text{К}+)$$

Якщо кількість електронів на металі більша, ніж на водневому електроді, то потенціал металу негативний і він є анодом (А –),

$$\text{А}-)\qquad Zn - 2e^{-} \rightarrow Zn^{2+}$$
$$\text{К}+)\qquad 2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$$

а катодом (К+) буде водневий електрод.

Коли електронів на металі менше, то потенціал металу позитивний – він катод (К+), а водневий електрод є анодом (А–).

$$(\text{К}+)\quad Cu \mid Cu^{2+} \parallel H^{+} \mid H_2\,(Pt)\quad (\text{А}-)$$

$$\text{А}-)\qquad H_2 - 2e^{-} \rightarrow 2H^{+}$$
$$\text{К}+)\qquad Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu^{0}.$$

Метали, які розташовані в напрямку збільшення стандартних електродних потенціалів, складають таблицю стандартних потенціалів або ряд напруг металів. Чим менша величина електродного потенціала металу, тим сильніше відновлювальні властивості має метал, і тим менші окислювальні властивості катіона цього металу. Здатність металів витискати менш активні метали із їх розчинів вивчав М.М. Бекетов.

Величина електродного потенціалу залежить від природи речовин, від концентрацій цих речовин, температури, тиску (для газів).

Величину електродного потенціалу металу (φ) можна визначити за ***рівнянням Нернста***

$$\varphi = \varphi^{0} + \frac{2{,}3RT}{nF} lg\, C$$

де φ, φ^{0} – електродний та стандартний електродний потенціал металу;

2,3 – перехід від натурального до десяткового логарифма;

R – універсальна газова стала – 8,314 Дж/моль·К;

T – температура, К;

n – кількість електронів, яку втрачає атом;

F – стала Фарадея – 96484 Кл/моль;

C – концентрація молярна, моль/л.

При стандартних умовах (***p*** = 1 атм, ***T*** = 298 К, ***C*** = 1 моль/л) рівняння Нернста приймає вигляд:

$$\varphi = \varphi^{0} + \frac{0{,}059}{n} lg\, C$$

9.1.4 Потенціали газових електродів

Електродні потенціали газових електродів залежать від парціальних тисків газів.

Потенціал водневого електроду при 298 К

$$\varphi_{2H^+/H_2} = \frac{0{,}059}{2} lg \frac{a^2(H^+)}{p(H_2)},$$

де $p(H_2)$ – парціальний тиск H_2;

$a(H^+)$ – активність H^+ в електроліті, $lg\ a(H^+) = -pH$.

$$\varphi_{2H^+/H_2} = -0{,}0295\, lg\ p(H_2) - 0{,}059\, pH,$$

Якщо p = 1 атм та pH = 7, то $\varphi_{2H^+/H_2} = 0 - 0{,}059 \cdot 7 = -0{,}41$ В,

при pH = 14, $\varphi_{2H^+/H_2} = 0 - 0{,}059 \cdot 14 = -0{,}83$ В.

Потенціал водневого електроду зменшується зі збільшенням тиску та величини pH.

Кисневий електрод подібний водневому

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$$

$$\varphi_{OH^-/O_2} = \varphi^0{}_{OH^-/O_2} + \frac{0{,}059}{4} lg \frac{p(O_2) \cdot a^2(H_2O)}{a^4(OH^-)},$$

оскільки $a(H_2O) = const$, то її вводять в $\varphi^0{}_{OH^-/O_2}$.

Тоді

$$\varphi_{OH^-/O_2} = \varphi^0{}_{OH^-/O_2} + 0{,}0147\, lg \frac{p(O_2)}{a^4(OH^-)},$$

$$a(OH^-) = \frac{K_w}{a(H^+)}$$

$$\varphi_{OH^-/O_2} = 1{,}23 + 0{,}0147\, lg\ p(O_2) - 0{,}059\, pH.$$

При тиску p = 1 атм парціальний тиск O_2 = 0,21 та при pH = 7

$$\varphi_{OH^-/O_2} = 1{,}23 + 0{,}0147\, lg\ 0{,}21 - 0{,}059 \cdot 7 = 0{,}80\ B.$$

Потенціал кисневого електрода зростає зі збільшенням тиску та зменшенням величини pH.

9.1.5 Електрорушільна сила. Поляризація електродів та її усунення

Максимальна різниця потенціалів електродів – напруга гальванічного елемента, – яка може бути отримана при роботі гальванічного елемента, називається ***електрорушильною силою (ЕРС)*** гальванічного елемента або напругою (***ε***).

Розглянемо ***гальванічний елемент Данієля-Якобі***.

Електрична схема гальванічного елемента:

$$(\text{А -})\quad Zn \mid ZnSO_4 \leftrightarrows Zn^{2+} + SO_4^{2-} \parallel CuSO_4 \leftrightarrows Cu^{2+} + SO_4^{2-} \mid Cu \quad (\text{К +})$$

$$\varphi_{Zn^0/Zn^{2+}} = -0{,}76\ \text{В} \qquad \varphi_{Cu^0/Cu^{2+}} = +0{,}34\ \text{В}$$

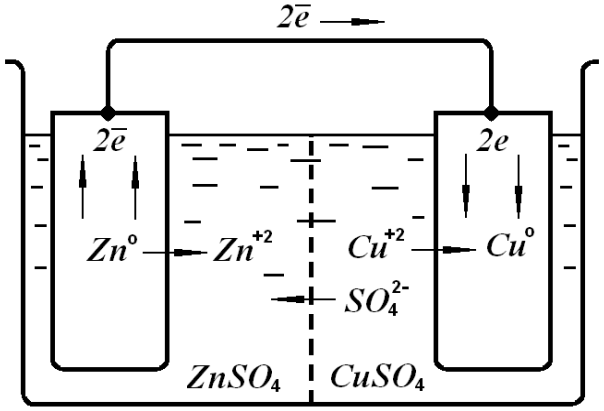


Рис.9.1. Схема мідно-цинкового гальванічного елемента

Оскільки електродний потенціал цинку менший, то цинк більш активний метал та виступає в якості анода (А–), а мідь буде катодом. Анод окиснюється

$$\text{А} -) \qquad Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{2+} \qquad \mid 1$$

на катоді відновлюються йони Cu^{2+}

$$\underline{\text{К} +) \qquad Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0 \quad \mid 1}$$

йонне рівняння $Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu^0$

молекулярне рівняння $Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu.$

Електрорушильна сила завжди позитивна величина

$$\boldsymbol{EPC = \varphi_{\text{катодного процесу}} - \varphi_{\text{анодного процесу}}}$$

$$EPC = +0{,}34\ \text{В} - (-0{,}76\ \text{В}) = 1{,}1\ \text{В}.$$

Практична величина *ЕРС* завжди менша теоретичної. Причина цього – поляризація електродів.

Поляризація – зміна величини електродного потенціалу катода чи анода внаслідок зміни поверхні електрода при роботі гальванічного елемента. На поверхні електрода можуть утворюватися газові, оксидні плівки, плівки нерозчинних солей (***хімічна поляризація***).

Розглянемо ***гальванічний елемент Вольта*:**

$$(\text{А}-)\quad Zn \mid H_2SO_4 \leftrightarrows 2H^+ + SO_4^{2-} \mid Cu \quad (\text{К}+)$$

$$\text{А}-)\quad Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{2+} \quad \Big| \quad 1$$

$$\text{К}+)\quad 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \quad \Big| \quad 1$$

$$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$$

$$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$$

На мідному катоді утворюється газова плівка водню, яка ізолює поверхню катода – виникає поляризація (воднева перенапруга). При поляризації величина позитивного електрода зменшується, а негативного збільшується. Внаслідок цього знижується *ЕРС* елемента.

При роботі гальванічного елемента Данієля-Якобі біля анода зростає концентрація йонів Zn^{2+}, а у катода зменшується концентрація йонів Cu^{2+}, що призводить до зближення потенціалів та зменшення *ЕРС*.

Це приклад ***концентраційної поляризації***. Усунення поляризації називається ***деполяризацією***.

Концентраційну поляризацію зменшують перемішуванням електроліту. Хімічну поляризацію можна усунути деполяризаторами – сильними окисниками, які зв'язують продукти реакції.

Сильні деполяризатори – Au^{3+}, Cu^{2+}, Ag^+, $Cr_2O_7^{2+} + 14H^+$.

Деполяризатори середньої дії – діоксиди свинцю та марганцю – PbO_2, MnO_2.

9.1.6 Напрямок окисно-відновних реакцій в гальванічних елементах

В гальванічних елементах ОВР перебігають в такому напрямку: від електрохімічної системи з більш високим потенціалом (окисника) до електрохімічної системи з меншим потенціалом (відновника).

1. Окисником завжди є електрохімічна система з більш високим значенням електродного потенціалу.

2. Якщо значення потенціалів близькі, то напрямок ОВР визначається концентрацією речовин.

3. Якщо ОВР перебігає з участю H^+, OH^-, H_2O, то треба враховувати величину *pH* розчину.

4. В реакціях ОВР метали – відновники, йони металів – окисники.

В розведених, холодних, нестислих розчинах напрямок ОВР можна визначити за величиною стандартних електродних потенціалів. Якщо різниця $\Delta\varphi > 0$, то процес можливий в прямому напрямку, тобто $\varphi_{\text{окисника}} > \varphi_{\text{відновника}}$.

9.1.7 Приклади розв'язання завдань

Задача 1.

Визначити величину електродного потенціалу металу в розчині його солі: $Ni|NiCl_2$, $C_M(NiCl_2) = 0{,}05$ моль/дм^3.

Розв'язок:

Із таблиці стандартних електродних потенціалів знаходимо значення $\varphi^0_{Ni/Ni^{2+}} = -0{,}25$ В.

За рівнянням Нернста

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0{,}059}{n} lg\, C$$

визначаємо потенціал нікелю в 0,05 М розчині його солі:

$$\varphi = -0{,}25 + \frac{0{,}059}{2} \lg 0{,}05 = -0{,}25 + 0{,}0295 \cdot (-1{,}3) = -0{,}288 \text{ В}$$

Концентрацію солі $C_M = 0{,}05$ моль/дм^3 переводимо в степений вигляд та визначаємо логарифм

$$C_M = 0{,}05 \text{ моль/дм}^3 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$$
$$lg\ 5 \cdot 10^{-2} = lg\ 5 + lg\ 10^{-2} = 0{,}7 + (-2) = -1{,}3$$

Відповідь: електродний потенціал нікелю в 0,05 М розчині його солі становить $\varphi_{Ni/Ni^{2+}} = -0{,}288$ В.

Задача 2.

Визначити анод та катод в наведеній схемі гальванічного елемента. Записати процеси на електродах та визначити електрорушильну силу елемента при стандартних умовах $Zn \mid ZnCl_2 \parallel CoCl_2 \mid Co$.

Розв'язок:

Знаходимо із ряду напруг металів стандартні електродні потенціали цинку та кобальту

$$(\text{А } -) \quad Zn \mid ZnCl_2 \parallel CoCl_2 \mid Co \quad (\text{К } +)$$
$$\varphi^0_{Zn/Zn^{2+}} = -0{,}76 \text{ В} \qquad \varphi^0_{Co/Co^{2+}} = -0{,}277 \text{ В}$$

Визначаємо, що найменша величина електродного потенціалу у цинка, тобто він буде анодом як система з найменшим потенціалом.

На аноді відбувається окиснення металу, а на катоді відновлення йона металу.

Записуємо процеси на аноді та катоді

$$\begin{array}{lll} \text{А} -) & Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{2+} & \mid 1 \\ \text{К} +) & Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co^0 & \mid 1 \end{array}$$

$Zn + Co^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Co^0$ – сумарне йонне рівняння

$Zn + CoCl_2 \rightarrow ZnCl_2 + Co^0$ – молекулярне рівняння

Розраховуємо електрорушильну силу елемента

$$\mathcal{E}\,(EPC) = \varphi_{\text{катодного процесу}} - \varphi_{\text{анодного процесу}}$$

$$\mathcal{E} = -0{,}277 - (-0{,}76) = 0{,}453 \text{ В}.$$

Відповідь: в наведеній схемі гальванічного елемента цинк як система з найменшим потенціалом є анодом, кобальт – катод. Напруга гальванічного елемента становить 0,453 В.

Задача 3.

В наведеній схемі гальванічного елемента визначити анод та катод; записати рівняння електродних процесів та визначити напругу ($\mathcal{E}$ (EPC)) елемента.

Приклад. Скласти рівняння процесів, що відбуваються при роботі *Cd–Ni* гальванічного елемента та визначити його напругу:

$$Cd \mid CdSO_4 \parallel NiSO_4 \mid Ni$$

Розв'язок:

1. З таблиці стандартних електродних потенціалів (табл. 9.1) знаходимо стандартні потенціали *Cd* та *Ni*

$$\text{(А -)} \quad Cd \mid CdSO_4 \parallel NiSO_4 \mid Ni \quad \text{(К +)}$$

$$\varphi^0_{Cd/Cd^{2+}} = -0{,}40 \text{ В} \qquad \varphi^0_{Ni/Ni^{2+}} = -0{,}25 \text{ В}$$

та визначаємо анод – систему з найменшим потенціалом (*Cd*) та систему з найбільшим потенціалом (*Ni*). Робимо ці позначки на схемі гальванічного елемента.

2. При роботі гальванічного елемента відбуваються наступні процеси:

Cd – анод, окиснюється – з основного стану перейде у розчин у вигляді йону Cd^{2+}; на катоді – йон із розчину Ni^{2+} відновиться та перейде на металевий катод – Ni^0.

(А -) $\underline{Cd} \mid CdSO_4 \parallel \underline{NiSO_4} \mid \underline{Ni}$ (К +)

А –)	$Cd - 2e^- \rightarrow Cd^{2+}$	1	- процес окиснення
К +)	$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni^0$	1	- процес відновлення

$Cd + Ni^{2+} \rightarrow Cd^{2+} + Ni^0$ – сумарне йонне рівняння

$Cd + NiSO_4 \rightarrow CdSO_4 + Ni^0$ – молекулярне рівняння

Напруга $\boldsymbol{\varepsilon}$ ***(EPC)*** завжди позитивна та визначається за формулою

$$\varepsilon\,(EPC) = \varphi_{катодного\ процесу} - \varphi_{анодного\ процесу}$$

$$\varepsilon = -0{,}25 - (-0{,}40) = 0{,}15 \text{ В}.$$

Відповідь: *Cd* – анод окиснюється, йони Ni^{2+} – відновлюються. Напруга *Cd–Ni* гальванічного елемента становить 0,15 В.

Задача 4.

Розрахувати електродний потенціал заліза в розчині його солі при концентрації $C_{Fe^{2+}}$ = 0,03 моль/л.

Розв'язок:

Електродний потенціал елемента в розчині його солі при стандартних умовах можна визначити за рівнянням Нернста

$$\boldsymbol{\varphi = \varphi^0 + \frac{0{,}059}{n} lg\, C}$$

Знаходимо стандартний електродний потенціал ($\boldsymbol{\varphi^0}$) з табл. 9.1

$$\varphi^0_{Fe/Fe^{2+}} = -0{,}44 \text{ В}$$

Визначаємо ***lg C*** за допомогою таблиці логарифмів (стор. 232)

С = 0,03 моль/л.

$$lg\ 0{,}03 = lg\ 3\cdot 10^{-2} = lg\ 3 + lg\ 10^{-2} = 0{,}48 + (-2) = -1{,}52$$

Розраховуємо електродний потенціал заліза при нестандартних умовах за рівнянням Нернста

$$\varphi_{Fe} = -0{,}44 + \frac{0{,}059}{2}(-1{,}52) = -0{,}44 + (-0{,}045) = -0{,}485 \text{ В}.$$

Відповідь: електродний потенціал заліза при нестандартних умовах становить $\varphi_{Fe/Fe^{2+}}$ = -0,485 В.

Задача 5.

В якому напрямку будуть перебігати електрони по зовнішньому колу в гальванічному елементі при нестандартних умовах

$$Co \mid CoCl_2 \parallel CoCl_2 \mid Co$$

С=0,1 моль/л; С=2 моль/л

Визначити напругу цього елемента.

Розв'язок:

1. Знаходимо з табл. 9.1 стандартний електродний потенціал *Co* – $\varphi^0_{Co/Co^{2+}}$ = -0,28 В.

2. За рівнянням Нернста визначаємо електродні потенціали за нестандартними умовами:

$$\varphi_1 = -0{,}28 + \frac{0{,}059}{2}(-1) = -0{,}28 + (-0{,}03) = -0{,}31\ \text{В}.$$

lg 0,1 = ***lg*** 10^{-1} = -1

$$\varphi_2 = -0{,}28 + \frac{0{,}059}{2}(-0{,}3) = -0{,}28 + 0{,}009 = -0{,}271\ \text{В}.$$

lg 2 = 0,3

3. Система з меншим потенціалом ($\varphi_1 == -0{,}31\ \text{В}$; С = 10^{-1} М) стане анодом, а система з більшим потенціалом ($\varphi_2 = -0{,}271\ \text{В}$; С = 2 М) стане катодом.

$$\text{А}-)\ \overset{2e^-}{\longrightarrow}\ Co \mid CoCl_2 \parallel CoCl_2 \mid Co\ \ (\text{К}+)$$

С=0,1 моль/л; С=2 моль/л

Електрони по зовнішньому колу перебігають від анода (А –) до катода (К +).

4. Напруга цього гальванічного елемента дорівнює

$$\varepsilon\ (\text{ЕРС}) = \varphi_{\text{катодного процесу}} - \varphi_{\text{анодного процесу}}$$

$$\varepsilon\ (\text{ЕРС}) = -0{,}271 - (-0{,}31) = 0{,}039\ \text{В}$$

Відповідь: електрони перебігають від *Co* зануреного в розчин солі з $C_{Co^{2+}}$ =0,1 моль/л (А –) до *Co*, зануреного в розчин з $C_{Co^{2+}}$ =2 моль/л (К +). Напруга елемента становить 0,039 В.

Таблиця 9. 1 – Стандартні електродні потенціали в водних розчинах при t = 25 °С

Електрод	Електродна реакція	φ^0, В	Електрод	Електродна реакція	φ^0, В
Li^+/Li	$Li^+ + e = Li$	-3,045	Sn^{2+}/Sn	$Sn^{2+} + 2e = Sn$	-0,136
Rb^+/Rb	$Rb^+ + e = Rb$	-2,925	Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+} + 2e = Pb$	-0,126
K^+/K	$K^+ + e = K$	-2,925	W^{3+}/W	$W^{3+} + 3e = W$	-0,05
Cs^+/Cs	$Cs^+ + e = Cs$	-2,923	Fe^{3+}/Fe	$Fe^{3+} + 3e = Fe$	-0,036
Ra^{2+}/Ra	$Ra^{2+} + 2e = Ra$	-2,916	H^+/H_2	$H^+ + e = 1/2H_2$	+0,00
Ba^{2+}/Ba	$Ba^{2+} + 2e = Ba$	-2,906	Ge^{2+}/Ge	$Ge^{2+} + 2e = Ge$	+0,01
Ca^{2+}/Ca	$Ca^{2+} + 2e = Ca$	-2,866	Sb^{3+}/Sb	$Sb^{3+} + 3e = Sb$	+0,20
Na^+/Na	$Na^+ + e = Na$	-2,714	Bi^{3+}/Bi	$Bi^{3+} + 3e = Bi$	+0,23
La^{3+}/La	$La^{3+} + 3e = La$	-2,522	Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+} + 2e = Cu$	+0,337
Mg^{2+}/Mg	$Mg^{2+} + 2e = Mg$	-2,363	O_2/OH^-	$1/2O_2 + H_2O + 2e = 2OH^-$	+0,401
Be^{2+}/Be	$Be^{2+} + 2e = Be$	-1,847	Te^{2+}/Te	$Te^{2+} + 2e = Te$	+0.402
Al^{3+}/Al	$Al^{3+} + 3e = Al$	-1,662	Cu^+/Cu	$Cu^+ + e = Cu$	+0,521
Ti^{2+}/Ti	$Ti^{2+} + 2e = Ti$	-1,628	I_2/I^-	$1/2I_2 + e = I^-$	+0,535
V^{2+}/V	$V^{2+} + 2e = V$	-1,186	$Hg_2^{2+}/2Hg$	$Hg_2^{2+} + 2e = 2Hg$	+0.798
Mn^{2+}/Mn	$Mn^{2+} + 2e = Mn$	-1,180	Ag^+/Ag	$Ag^+ + e = Ag$	+0,799
Cr^{2+}/Cr	$Cr^{2+} + 2e = Cr$	-0,913	Hg^{2+}/Hg	$Hg^{2+} + 2e = Hg$	+0,854
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2e = Zn$	-0,763	Pd^{2+}/Pd	$Pd^{2+} + 2e = Pd$	+0,987
Cr^{3+}/Cr	$Cr^{3+} + 3e = Cr$	-0,744	Br_2/Br^-	$1/2Br_2 + e = Br^-$	+1,065
S^0/S^{2-}	$S^0 + 2e = S^{2-}$	-0,51	Pt^{2+}/Pt	$Pt^{2+} + 2e = Pt$	+1,2
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2e = Fe$	-0,440	Cl_2/Cl^-	$1/2Cl_2 + e = Cl^-$	+1,359
Cd^{2+}/Cd	$Cd^{2+} + 2e = Cd$	-0,403	Au^{3+}/Au	$Au^{3+} + 3e = Au$	+1,498
Tl^+/Tl	$Tl^+ + e = Tl$	-0,336	Au^+/Au	$Au^+ + e = Au$	+1,691
Co^{2+}/Co	$Co^{2+} + 2e = Co$	-0,277	H_2/H^-	$1/2H_2 + e = H^-$	+2,2
Ni^{2+}/Ni	$Ni^{2+} + 2e = Ni$	-0,250	F_2/F^-	$1/2F_2 + e = F^-$	+2,87
Mo^{3+}/Mo	$Mo^{3+} + 3e = Mo$	-0,20			

9.1.8 Індивідуальні завдання

„Гальванічний елемент”

Для наступних варіантів:

1. Розрахувати електродний потенціал …… в розчині його солі при концентрації [ ] моль/л (М).

2. Записати схему …… гальванічного елемента, вказати анод та катод. Визначити процеси, які відбуваються на електродах. Обчислити **ε** *(ЕРС)* при стандартних умовах.

3. В якому напрямку будуть переміщатися електрони по зовнішньому колу в гальванічному елементі ……., якщо розчини електролітів одномолярні. Записати рівняння процесів на аноді та катоді та молекулярне рівняння роботи елемента.

4. Визначити, який із металів можна використовувати як анод (катод), якщо катодом (анодом) буде……

5. Гальванічний елемент складається з двох електродів, один з яких стандартний. У який розчин варто занурити інший електрод для одержання найбільшої *ЕРС (***ε***)*.

1. 1М; 2. 0,01М; 3. 10^{-4}М; 4. 0,00001М.

Варіант Завдання

1. 1. Mg^{2+}, 0,01 М
$\varphi^{0}_{Mg/Mg^{2+}}$**= -2,363 В.**
2. *Au - Ni*
3. **Zn | $ZnSO_4$ || $FeSO_4$ | Fe**
4. як катод, якщо анод *Cd*
5. водневих електродів.

2. 1. Be^{2+}, 0,01 М
$\varphi^{0}_{Be/Be^{2+}}$**= -1,847 В**
2. *Sn - Cr*
3.**Pb | $Pb(NO_3)_2$ || $Cu(NO_3)_2$ | Cu**
4. як анод, якщо катод *Sn*
5. мідних електродів.

3. 1. Cr^{3+}, 0,001 М,
$\varphi^{0}_{Cr/Cr^{3+}}$**= -0,744 В**
2. *Sn – Pt*
3. **Fe | $FeSO_4$ || $MgSO_4$ | Mg**
4. як катод, якщо анодом є *Cu*
5. магнієвих електродів.

Варіант Завдання

4. 1. Al^{3+}, 0,0001М,
$\varphi^{0}_{Al/Al^{3+}}$**= -1,662 В**
2. *Sn – Ni*
3. **Zn | $ZnSO_4$ || $AgNO_3$ | Ag**
4.як анод, якщо катодом є *Al*
5. залізних електродів.

5. 1. Au^{3+}, 10^{-3} М,
$\varphi^{0}_{Au/Au^{3+}}$**= +1.5 В**
2. *Fe-Mn*
3.**Cu | $Cu(NO_3)_2$ || $AgNO_3$ | Ag**
4. як катод, якщо анодом є *Mn*
5. водневих електродів

6. 1. Ca^{2+}, 0,01 М.
$\varphi^{0}_{Ca/Ca^{2+}}$**= -2,87 В**
2. *Al-Pb*
3.**Mn | $Mn(NO_3)_2$ ||$Pb(NO_3)_2$|Pb**
4. як анод, якщо катодом є *Ni*
5. мідних електродів

Варіант Завдання

7. 1. *Fe*, 0,001 М
$\varphi^0_{Fe/Fe^{3+}}$ **= -0,036 В**
2. *Au - Zn*
3. **Mg | $MgSO_4$ || $Al_2(SO_4)_3$ | Al**
4. як катод, якщо анодом є *Ag*
5. кадмієвих електродів

8. 1. Zn^{2+}, 0,1М
$\varphi^0_{Zn/Zn^{2+}}$ **= -0,76 В**
2. *Cr – Ni*
3. **Pb |$Pb(NO_3)_2$ || $Ni(NO_3)_2$ | Ni**
4. як анод, якщо катодом є *Ti*
5. свинцевих електродів.

9. 1. *Mn*, 0,001М,
$\varphi^0_{Mn/Mn^{2+}}$ **= -1,18 В**
2. *Hg-Ni*
3. **Pt | $Pt(NO_3)_2$ || $AgNO_3$ | Ag**
4. як катод, якщо анодом є *Zn*
5. олов'яних електродів

10. 1. Sn^{2+}, 0,1М,
$\varphi^0_{Sn/Sn^{2+}}$ **= -0,136 В**
2. *Ag-Cr*
3. **Mg | $MgSO_4$ || $FeSO_4$ | Fe**
4. як анод, якщо катодом є *Co*
5. свинцевих електродів

11. 1. Ti^{2+}, 0,01М,
$\varphi^0_{Ti/Ti^{2+}}$ **=-1,628 В**
2. *Mn-Ni*
3. **Fe |$FeSO_4$ || $CuSO_4$ | Cu**
4.як катод, якщо анодом є *V.*
5. платинових електродів

12. 1. La^{3+}, 0,0001М ,
$\varphi^0_{La/La^{3+}}$ **= -2,714 В**
2. *Fe-Pt*
3.**Fe | ($Fe_2(SO_4)_3$ || $Au_2(SO_4)_3$|Au.**
4. як анод, якщо катодом є водневий електрод
5. свинцевих електродів.

Варіант Завдання

13. 1. Ge^{2+}, 0,01М,
$\varphi^0_{Ge/Ge^{2+}}$ **= +0,01 В**
2. *Cr-Zn*
3. **Ni | $NiSO_4$ || $Al_2(SO_4)_3$ | Al**
4. як катод, якщо анодом є *Cu*
5. залізних електродів.

14. 1. Cd^{2+}, 0,001М,
$\varphi^0_{Cd/Cd^{2+}}$ **= +0,40 В**
2. *Ag-Cu*
3. **Fe | $FeSO_4$ || $CuSO_4$ | Cu**
4. як анод, якщо катодом є *Cd*
5. мідних електродів

15. 1. *Cu*, 0,01М,
$\varphi^0_{Cu/Cu^{2+}}$ **= +0,34 В**
2. *Ti-Pb*
3. **Fe |$FeSO_4$ || $CuSO_4$ | Cu**
4. як анод, якщо катодом є *Zn*
5. магнієвих електродів

16. 1. Ca^{2+}, 0,01 М,
$\varphi_{Ca/Ca^{2+}} = -2{,}87$ В
2. *Mn - Zn*
3. **Pb | $Pb(NO_3)_2$ || $Zn(NO_3)_2$ |Zn**
4. як катод, якщо анод *Zn*
5. цинкових електродів

17. 1. Al^{3+}, 0,001 М,
$\varphi_{Al/Al^{3+}} = -1{,}66$ В
2. *Ti-Cr*
3. **Fe | $FeCl_2$ || $SnCl_2$ | Sn**
4. як анод, якщо катод *Cd*
5. хромових електродів

18. 1. Sn^{2+}, 0,02 М,
$\varphi_{Sn/Sn^{2+}} = -0{,}136$ В
2. *Zn-Cd*
3. **Ti | $TiSO_4$ || $CoSO_4$ | Co**
4. як катод, якщо анод *Cr*
5. нікелевих електродів

Варіант Завдання

19. 1. Fe^{2+}, 0,5 М,
$\varphi_{Fe/Fe^{2+}} = -0{,}44$ В
2. *Cd-Ni*
3. **Sn | $SnCl_2$ || $NiCl_2$ | Ni**
4. як анод, якщо катод *Fe*
5. сурм'яних електродів

20. 1. Zn^{2+}, 0,4 М,
$\varphi_{Zn/Zn^{2+}} = -0{,}76$ В
2. *Fe-Cr*
3. **Al | $AlCl_3$ || $MgCl_2$ | Mg**
4. як катод, якщо анод *Zn*
5. кобальтових електродів

21. 1. Ag^{+}, 0,002 М,
$\varphi_{Ag/Ag^{+}} = +0{,}799$ В
2. *Mg-Cu*
3. **Ni | $NiSO_4$ || $MnSO_4$ | Mn**
4. як анод, якщо катод *Co*
5. вісмутових електродів.

22. 1. Pb^{2+}, 0,05 М,
$\varphi_{Pb/Pb^{2+}} = -0{,}126$ В
2. *Fe-Cd*
3. **Ni | $NiSO_4$ || H_2SO_4| H_2 (Pt)**
4. як катод, якщо анод *Cr*
5. срібних електродів

23. 1. Fe^{2+}, 0,07 М,
$\varphi_{Fe/Fe^{2+}} = -0{,}44$ В
2. *Mg-Ti*
3. **Co | $CoCl_2$ || $FeCl_2$ | Fe**
4. як анод, якщо катод *Ni*
5. оловяних електродів

24. 1. Cr^{2+}, 0,003 М,
$\varphi_{Cr/Cr^{2+}} = -0{,}91$ В
2. *Sn-Cd*
3. **Ag | $AgNO_3$ || $Ni(NO_3)_2$ | Ni**
4. як катод, якщо анод *Cd*
5. свинцевих електродів

Варіант Завдання

25. 1. Co^{2+}, 0,2 М,
$\varphi_{Co/Co^{2+}} = -0{,}277$ В
2. *Cd-Pb*
3. **Zn | $ZnSO_4$ || $Ni(NO_3)_2$ | Ni**
4. як анод, якщо катод *Fe*
5. оловяних електродів

26. 1. Ti^{2+}, 2 М,
$\varphi_{Ti/Ti^{2+}} = -1{,}63$ В
2. *Cu-Ag*
3. **Cr | $Cr_2(SO_4)_3$|| $ZnSO_4$ | Zn**
4. як катод, якщо анод *Cu*
5. платинових електродів

27. 1. Ni^{2+}, 3 М, $\varphi_{Ni/Ni^{2+}} = -0{,}25$ В
2. *Fe-Mo*
3. **Mg | $MgCl_2$ || $CuCl_2$ | Cu**
4. як анод, якщо катод *Be*
5. кобальтових електродів

28. 1. Bi^{3+}, 0,2 М,
$\varphi_{Bi/Bi^{3+}} = +0{,}22$ В
2. *Fe-Mo*
3. **Fe | $FeCl_2$ || $CrCl_3$ | Cr**
4. як анод, якщо катод *Cd*
5. вісмутових електродів

29. 1. Cu^{2+}, 0,5 М,
$\varphi_{Cu/Cu^{2+}} = 0{,}34$ В
2. *Mn- Fe*
3. **Zn | $ZnCl_2$ || $CuCl_2$ | Cu**
4. як катод, якщо анод *Fe*
5. марганцевих електродів

30. 1. Pb^{2+}, 0,06 М,
$\varphi_{Pb/Pb^{2+}} = -0{,}126$ В
2. *Fe-Pt*
3. **Cr | $CrSO_4$ || $FeSO_4$ | Sn**
4. як анод, якщо катод *Sn*
5. кадмієвих електродів.

9.2 Електроліз розчинів та розплавів електролітів

9.2.1 Сутність електролізу

При електролізі електричні форми руху матерії перетворюються в хімічні процеси.

Електроліз – це сукупність процесів, які відбуваються при проходженні електричного струму крізь розплав або розчин електроліту.

Ці процеси відбуваються коли із зовнішнього джерела сталого струму надходить енергія.

Електроліз складається з процесів спрямованого руху йонів та процесів окиснення на аноді та відновлення на катоді.

К негативному полюсу зовнішнього джерела току приєднується *катод* (**К –**), а к позитивному полюсу – *анод* (**А +**). Електроди занурюють в електроліт. Під час електролізу, як і в гальванічному елементі, на аноді відбувається процес окиснення, а на катоді – процес відновлення.

При включенні електричного струму йони починають рухатися: катіони – до негативного електрода – катода; аніони – до позитивного електрода – анода. На катоді накопичуються:

$$К –) \; – \; Me^{n+}, H_2O, H^+$$

Надлишок електронів з катоду надходить до катіонів розчину (розплаву) електроліта. На катоді відбувається відновлення катіонів електроліту, або води

$$\boldsymbol{Me^{n+} + n\,e^- \rightarrow Me^0} \qquad \text{процеси відновлення}$$
$$2H_2O + 2\,\boldsymbol{e^-} \rightarrow H_2 + 2OH^-$$
$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

На аноді накопичуються:

$$А +) \; – \; A^{n-}, H_2O, Me$$

При досягненні аноду аніони віддають надлишок електронів аноду, відбувається процес окиснення

$$A^{n-} - ne^- \rightarrow A$$
$$2Cl^- – 2e^- \rightarrow Cl_2$$
$$2H_2O – 4\boldsymbol{e^-} \rightarrow O_2 + 4H^+ \quad \text{– процеси окиснення}$$
$$\boldsymbol{Me – ne^- \rightarrow Me^{n+}}$$

Аніони перетворюються в нейтральні атоми, молекули. Окиснення аніонів відбувається в тому випадку, коли матеріал електроду інертний – не взаємодіє з розчином (розплавом) електроліту, тобто ***анод нерозчинний*** (*C, Pt, Ir, Ta*).

Якщо анод виконано із іншого металу, то метал анода може окислюватися, якщо його потенціал найменший серед йонів у анода. Електрони йдуть в зовнішній ланцюг, а катіони переходять в розчин (розплав) електроліту. Такий анод називають ***розчинним анодом***.

У зв'язку з такою різницею в ході анодних процесів електроліз поділяють на два види: ***електроліз з нерозчинними*** електродами (анодами) та ***електроліз з розчинними (окислювальними) анодами.***

9.2.2 Послідовність електродних процесів. Порядок розрядки йонів

Порядок розрядки йонів залежить від багатьох факторів: складу, концентрації і *pH* розчину; матеріалу електродів, стану їх поверхні; густини струму; перенапруги та ін. Але найголовніше він залежить від окисно-відновних потенціалів йонів.

На катоді в першу чергу відновлюються катіони, молекули, **потенціал** яких **найбільший**. Чим сильніший окислювач, тим легше він відновлюється.

Якщо електролізу підлягають водні розчини, то треба враховувати величини потенціалів йонів водню або молекул води.

В кислому середовищі

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2\uparrow;\ \varphi_{H_2/2H^+} = 0 \qquad \text{при } pH = 0$$

В нейтральному та лужному середовищі:

$$2H_2O + 2\,e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

Відновний потенціал води

$$\varphi_{2H_2O/H_2+2OH^-} = -0{,}41\ \text{В}\ \ \textit{при pH} = 7$$
$$= -0{,}83\ \text{В}\ \ \textit{при pH} = 14$$

На катоді можливі три види реакцій при електролізі водних розчинів електролітів:

1) якщо потенціал металу $\varphi_{Me} > 0$, то його йони практично повністю відновлюються;
2) якщо $\varphi_{Me} \geq -1$ В, то йони відновлюються одночасно з йонами водню з води. Це метали середньої частини ряду напруги – *Zn, Cr, Fe, Cd, Ni.*
3) якщо $\varphi_{Me} \leq -1{,}66$ В, то метали, що знаходяться в ряду напруги по алюміній включно не відновлюються на катоді при електролізі водних розчинів, а відновлюються тільки йони водню H^+ води.

На аноді найлегше окислюються ті йони, атоми чи молекули, **потенціал** яких **менший**. У водних розчинах електролітів треба враховувати можливість окиснення води.

Окисний потенціал води

В нейтральному та кислому середовищі окисний потенціал води становить

$$\varphi^{0}_{2H_2O/O_2+4H^+} = +1{,}23\ \text{В} \quad \text{при } pH = 0,$$

або $\varphi^{0} = +0{,}81\ \text{В}$ при $pH = 7$

В лужному середовищі -

$$\varphi_{4OH^- / 2H_2O+O_2} = +0{,}4\ \text{В} \quad при\ pH = 14.$$

На ***інертному (нерозчинному) аноді*** в першу чергу окислюються:

1) аніони безкисневих кислот – Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}

φ = 1,36; 1,06; 0,54; -0,52 В.

(крім *HF*, та фторид-йонів $\varphi_{F_2 / 2F^-} = -2{,}88\ \text{В}$)

2) окиснення води

$2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+$; φ = +1,23 В.

або $4OH^- \rightarrow 2H_2O + O_2$; φ = +0,4 В.

3) аніони кисневовмістних кислот та самі кислоти із водних розчинів електролітів не окислюються, а окислюються молекули води.

Коли ***анод активний – металевий***, то може окислюватися сам анод, якщо його потенціал менший.

Електроліз водних розчинів лугів, кисневовмістних кислот, їх солей, фтороводневої кислоти, фторидів призводить до окиснення води на аноді з виділенням кисню

$$2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+$$

При електролізі розплавів цих сполук відбуваються такі процеси:

$$4OH^- - 4e^- \rightarrow 2H_2O + O_2;$$
$$2SO_4^{2-} - 4e^- \rightarrow 2SO_3 + O_2.$$

9.2.3 Електрохімічна поляризація. Перенапруга

Електрохімічною поляризацією називають зміну величини електродного потенціалу катоду чи аноду із-за зміни стану поверхні

електроду внаслідок утворення на ньому нерозчинних солей, оксидних чи газових плівок. Це призводить до зближення значень величин електродних потенціалів.

Поляризація буває катодною чи анодною. Чим сильніше поляризовано електрод, тим з більшою швидкістю на ньому відбувається напівреакція.

На катоді із розчинів, які вміщують суміш декількох катіонів, послідовно відновлюються метали відповідно зменшення їх електродних потенціалів. Якщо в розчині знаходяться йони металів початку ряду стандартних потенціалів приблизно до титану ($\varphi_{Ti/Ti^{2+}} = -1{,}63$ В), то на катоді буде відновлюватися вода та виділятися водень. Метали, які мають негативний потенціал, але не нижче ніж φ = -0,41 В, виділяються на катоді одночасно з воднем (приблизно від *Zn* до *Sn*). Залежно від умов електролізу масові співвідношення металу та водню можуть бути різними. Такі труднощі виділення водню називають ***водневою перенапругою***. Воднева перенапруга збільшується з підвищенням густини струму – сила струму на 1 $см^2$ поверхні електроду – та зменшується з підвищенням температури. Перенапруга залежить також від матеріалу електрода та обробки його поверхні.

Таблиця 9.2 – Величина перенапруги H_2 та O_2 на деяких електродах[*]

Електрод	**Перенапруга η, В**	
	H_2	O_2
Pt	0	+0,44
C (графіт)	-0,14	-
Fe	-0,17	+0,24
Cu	-0,19	+0,25
Pb	-0,40	+0,30
Hg	-0,57	-

Тоді потенціал водневої перенапруги можна визначити як:

$$\varphi_{2H_2O/H_2+2OH^-} = -0{,}41\,\text{В} + \eta^0$$

Найменша перенапруга водню на платині, найбільша – на ртуті та свинці. Внаслідок чого на свинцевому катоді практично виділяється тільки свинець, що дозволяє проводити його очистку електролізом та успішно використовувати в акумуляторах.

[*] Див.: Химия: Справочник. -М.: Химия, 1989. – с. 230.

На аноді часто відбувається ***киснева перенапруга*** при окисненні води до кисню:

$$\varphi_{2H_2O/O_2+4H^+} = +1{,}23\ \text{В} + \eta^0.$$

Через кисневу перенапругу при електролізі водних розчинів хлоридів на аноді виділяється не кисень, а хлор, хоча його стандартний потенціал ($\varphi_{Cl_2/2Cl^-} = +1{,}36\ \text{В}$) має більше значення.

Перенапругою називається перевищення потенціалу розрядки йонів (η^0) над рівноважним потенціалом.

Для розрядки йонів до електродів треба надати певну електрорушильну силу, яка відповідає різниці потенціалів, додати *EPC* необхідну для здолання опору електроліта та суми катодної та анодної перенапруги, які обумовлені побічними процесами, що відбуваються при електролізі.

Перенапруга виділення водню та кисню залежить від природи реакції; матеріалу та стану поверхні електродів; складу розчину та його *pH*; густини струму, температури тощо. Перенапруга зменшує потенціал виділення водню на катоді, а потенціал виділення кисню на аноді від перенапруги збільшується, тобто перенапруга збільшує напругу розкладу (електролізу) електроліта. Напруга розкладу електролізу – мінімальна напруга, при якій починається процес електролізу.

9.2.4 Закони електролізу

Співвідношення між кількістю речовини, яка виділилась на електродах, чи перейшла в електроліт, та кількістю електрики визначається законами Фарадея (1791 – 1867 рр.).

Маса речовини, що виділилась під час електролізу, пропорційна кількості електрики, яка пройшла крізь електроліт

$$\boldsymbol{m = k \cdot Q},$$

де $\boldsymbol{к} = \dfrac{\boldsymbol{M_{екв}}}{\boldsymbol{F}}$, $M_{екв}$ – молярна маса еквівалента;

F – число Фарадея – 96484 Кл(А·с)/моль або – 26,8 А·год/моль;

$\boldsymbol{Q = I \cdot t}$; I – сила струму; t – час його перебігу.

Якщо I = 1 амп, t = 1 с., то $\boldsymbol{Q}$ = 1 Кл і

$$\boldsymbol{m = K_e},$$

$\boldsymbol{K_e}$ – електрохімічний еквівалент дорівнює масі речовини, що виділилася на електроді при проходженні струму силою 1 ампер за 1 с або кількості електрики в 1 Кл.

Однакові кількості електрики під час електролізу хімічних сполук утворюють еквівалентні кількості речовин.

<u>Наслідок:</u>

Для утворення під час електролізу одного еквівалента будь-якої речовини необхідно витратити одну й ту саму кількість електрики.

$$m = \frac{M_{екв} \cdot I \cdot t}{F}$$

або $$V = \frac{V_{екв} \cdot I \cdot t}{F}$$

Відношення маси, що утворилася при електролізі реально, до теоретичної маси, помноженої на 100, називають ***виходом за током***.

$$B_i = \frac{m_{експ.}}{m_{теор.}} \cdot 100$$

Оскільки $m = \frac{M_{екв} \cdot I \cdot t}{F}$, то

$$B_i = \frac{m_{експ.} \cdot F}{m_{теор.} \cdot I \cdot t}.$$

9.2.5 Застосування електролізу в промисловості

Електролізом розплавлених сполук та водних їх розчинів в металургійній промисловості добувають метали. Електролізом розплавлених сполук отримують активні метали зі стандартним електродним потенціалом $\varphi \leq 1{,}66$ В.

Очищення металів від домішок і вилучення цінних компонентів - ***електролітичне рафінування***. При цьому на аноді знаходиться метал з домішками, а на катоді – метал без домішок. За допомогою електролізу на поверхні металевих виробів наносять шар інших металів для захисту їх від корозії або з декоративною метою. Цей метод отримав назву ***гальваностегії.*** Катодом буде виріб, який покривають металом. Найважливішим є хромування та нікелювання. ***Гальванопластика*** – виготовлення об’ємних копій, предметів електроосадженням на них металу.

В промисловості поширена обробка металів: електрополірування сталі; оксидування алюмінію, магнію; травлення напівпровідників тощо. За допомогою електролізу добувають фтор, хлор, їдкий натр, водень, кисень тощо.

9.2.6 Приклади розв'язання завдань

Задача 1. ***Визначити послідовність процесів, які відбуваються при електролізі суміші водних розчинів солей. Розрахувати напругу розкладу для кожної стадії процесу.***

Приклад. Відбувся електроліз розчину суміші солей CaI_2 та $NiSO_4$. визначити послідовність процесів та напругу розкладу сполук.

Розв'язок.

Записуємо дисоціацію сполук

$$CaI_2 \leftrightarrows Ca^{2+} + 2I^-$$

$$NiSO_4 \leftrightarrows Ni^{2+} + SO_4^{2-}$$

Вказуємо на схемі, які іони надходять до електродів та їх стандартні потенціали

А+		**К –**	
$\varphi_{I_2/2I^-} = +0{,}54$ В	I^-	Ca^{2+}	$\varphi_{Ca/Ca^{2+}} = -2{,}8$ В
$\varphi_{2SO_4^{2-}/S_2O_8^{2-}} = +2{,}05$ В	SO_4^{2-}	Ni^{2+}	$\varphi_{Ni/Ni^{2+}} = -0{,}25$ В
$\varphi_{2H_2O/O_2+4H^+} = +1{,}23$ В	H_2O	H_2O	$\varphi_{2H_2O/H_2+2OH^-} = -0{,}41$ В

Спочатку на аноді окиснюються йони, молекули, стандартний потенціал яких найменший, а на катоді відновлюються йони, молекули з найбільшим потенціалом.

Тому

I стадія

$$\begin{array}{ll} A+) & 2I^- - 2e^- \rightarrow I_2 \\ K-) & Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni^0 \end{array} \Bigg| \begin{array}{l} 2 \\ 1 \end{array}$$

Одночасно на катоді відновлюється вода.

Сумарний процес:

$$2I^- + Ni^{2+} \rightarrow I_2 + Ni^0$$

Розрахуємо напругу розкладу суміші солей

$$\varepsilon = \varphi_{\text{анодного пр.}} - \varphi_{\text{катодного пр}}$$

$$\varepsilon = 0{,}54 - (-0{,}25) = 0{,}79 \text{ В}.$$

II стадія

$$\begin{array}{ll} A+) & 2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+ \\ K-) & 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \end{array} \Bigg| \begin{array}{l} 1 \\ 2 \end{array}$$

$$2H_2O + \cancel{4H_2O} \rightarrow O_2 + 2H_2 + 4H^+ + 4OH^- \quad (\cancel{4H_2O})$$

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 2H_2$$

$$\varepsilon = \varphi_{\text{анодного пр.}} - \varphi_{\text{катодного пр}} = 1{,}23 - (-0{,}41) = 1{,}64 \text{ В}.$$

Відповідь: Послідовність процесів така:

а) на аноді окиснюються йони, молекули, потенціал яких найменший: 1) $2I^- \rightarrow I_2$; 2) $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+$; 3) йони SO_4^{2-} окиснюватися із водних розчинів не будуть.

б) на катоді відновлюються йони, молекули, потенціал яких найбільший: 1) $Ni^{2+} \rightarrow Ni^0$; 2) $2H_2O \rightarrow H_2 + 2OH^-$;

3) йони Ca^{2+} відновлюватися із водних розчинів не будуть.

Задача 2. ***Визначити процеси, що відбуваються при електролізі на інертних та металевих електродах.***

Приклад. Скласти електронні рівняння процесів електролізу, що відбуваються при електролізі водного розчину азотнокислого кадмію на

а) вугільному аноді; б) на кадмієвому аноді.

Розв'язок.

$$Cd(NO_3)_2 \rightarrow Cd^{2+} + 2NO_3^-$$
$$H_2O$$

А+ **К –**

NO_3^- Cd^{2+} $\varphi_{Cd/Cd^{2+}} = -0{,}40\ B$

$\varphi_{2H_2O/O_2+4H^+} = +1{,}23\ B + \eta^0$ H_2O H_2O $\varphi_{2H_2O/H_2+2OH^-} = -0{,}41\ B + \eta^0$

Оскільки кисневмісні йони (NO_3^-) на аноді не окиснюються, то

а) на ***вугільному аноді***

$$\text{А +)} \quad 2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+ \qquad |1$$

На катоді відновлюється йон Cd^{2+}, оскільки його потенціал більший ніж у молекул води з перенапругою

$$\text{К –)} \quad Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd^0 \qquad | \ 2$$

Підсумовуємо: $2H_2O + 2Cd^{2+} \rightarrow O_2 + 4H^+ + 2Cd^0$.

б) ***на кадмієвому аноді*** слід враховувати потенціал *Cd*, який найменший ніж у води. Тому

$$\text{А +)} \quad Cd^0 - 2e^- \rightarrow Cd^{2+}$$
$$\text{К –)} \quad Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd^0$$
$$Cd^0 + Cd^{2+} \rightarrow Cd^{2+} + Cd^0$$

Відповідь: а) на інертному (вугільному) аноді йде окиснення води до кисню. На катоді відновлюється йон Cd^{2+}.

б) на кадмієвому аноді відбувається розчинення кадмію (металу з домішками) й на катоді йде рафінування металу.

Всі домішки з $\varphi^0 > \varphi_{Cd}$ осідають в електролітичній ванні в вигляді шламу, що окупає витрати всього процесу.

Задача 3. ***Визначити які речовини та в якій кількості виділяються на електродах при електролізі.***

Приклад. Визначити які речовини та в якій кількості виділяються на вугільних електродах при електролізі водного розчину нітрату срібла за 2,5 години при силі струму I = 6 А.

Розв'язок.

$$AgNO_3 \leftrightarrows Ag^+ + NO_3^-$$

На аноді А+) NO_3^-, H_2O

$$\varphi_{2H_2O/O_2+4H^+} = +1{,}23\,\text{В} + \eta^0$$

На аноді окиснюються молекули води, оскільки кисневмісні йони NO_3^- не окиснюються.

$$\text{А}+) \quad 2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+$$

За законом Фарадея визначаємо: об'єм кисню

$$V_{O_2} = \frac{V_{екв} \cdot I \cdot t}{F} = \frac{5{,}6 \cdot 6 \cdot 2{,}5}{26{,}8} = 3{,}13\ \text{л}$$

$$V_{екв}(O_2) = f_{екв} \cdot V_m = \frac{1}{4} \cdot 22{,}4 = 5{,}6\ \text{л/моль}$$

масу кисню $$m = \frac{M_{екв} \cdot I \cdot t}{F} = \frac{8 \cdot 6 \cdot 2{,}5}{26{,}8} = 4{,}48\ \text{г}$$

$$M_{екв}(O_2) = f_{екв} \cdot M = \frac{1}{4} \cdot 32 = 8\ \text{г/моль}$$

На катоді К–) Ag^+, H_2O

$$\varphi_{Ag^0/Ag^+} = +0{,}80\ \text{В} \qquad \varphi_{2H_2O/H_2+2OH^-} = -0{,}41\,\text{В} + \eta^0$$

На катоді відновлюється йони з більшим стандартним потенціалом – Ag^+.

$$\text{К}-) \quad Ag^+ + 1e^- \rightarrow Ag^0$$

Рахуємо масу срібла, яке виділилось за 2,5 години при силі струму I = 6 А.

$$m = \frac{M_{екв} \cdot I \cdot t}{F} = \frac{108 \cdot 6 \cdot 9000}{96500} = 60{,}5\ \text{г}.$$

t = 2,5·60·60 = 9000 с.

$M_{екв}(Ag) = f_{екв} \cdot M$ = 1 · 108 г/моль.

Відповідь: на аноді виділилось 3,13 л кисню, а на катоді 60,5 г срібла.

9.2.7 Хімічні джерела електрики

До хімічних джерел струму належать:

1. гальванічні елементи – елементи одноразової дії, в них відбуваються незворотні хімічні процеси.
2. акумулятори – елементи, працездатність яких може бути поновлена шляхом їх зарядження.
3. паливні елементи – електрохімічні генератори.

Елементи одноразової дії використовують в вигляді сухих герметичних батарей або наливних, в які перед роботою заливають воду або електроліт. Ці елементи працюють в різних вимірювальних приладах, в установках зв'язку тощо.

Розглянемо як працює сухий ***цинково-марганцевий елемент Лекланше***. У вугільний електрод цього елемента запресовується окисник – MnO_2.

$$\overset{e^-}{\longrightarrow}$$

А–) $\boldsymbol{Zn \mid NH_4Cl \leftrightarrows NH_4^+ + Cl^- \mid C\ (MnO_2)}$ (К+)

загусник - крохмаль

А–)	$Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}$	2
	$Zn^{2+} + 4NH_3 \rightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+}$	
К+)	$4NH_4^+ + 4e \rightarrow 4NH_3 + 2H_2$	
	$2MnO_2 + 2H_2 \rightarrow 2Mn(OH)_2$	

$$2Zn + 4NH_4^+ + 2MnO_2 = [Zn(NH_3)_4]^{2+} + Zn^{2+} + 2Mn(OH)_2$$

$$2Zn + 4NH_4Cl + 2MnO_2 = [Zn(NH_3)_4]Cl_2 + ZnCl_2 + 2Mn(OH)_2$$

Напруга цього елемента – 1,4 – 1,6 *В*.

Дихроматний гальванічний елемент,

в якому приймає участь електроліт в якості деполяризатора.

$$\overset{e^-}{\longrightarrow}$$

А–) $\boldsymbol{Zn \mid K_2Cr_2O_7 \leftrightarrows 2K^+ + Cr_2O_7^{2-} \mid C}$ (К+)

$\boldsymbol{H_2SO_4 \leftrightarrows 2H^+ + SO_4^{2-}}$

А–)	$Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}$	3
К+)	$14H^+ + Cr_2O_7^{2-} + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1

$$3Zn + 14H^+ + Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 3Zn^{2+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$3Zn + 7H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7 \rightarrow 3ZnSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O + K_2SO_4$$

$$\boldsymbol{\varepsilon = \varphi_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} - \varphi_{Zn/Zn^{2+}} = 1{,}46\ B - (-0{,}76\ B) = 2{,}22\ B.}$$

Акумулятори – це гальванічні елементи, які можна регенерувати, пропускаючи крізь них сталий електричний струм зарядки, підключивши «+» до «+», а «–» до «–».

В залежності від характеру електроліта розрізняють кислотні та лужні акумулятори.

Кислотні свинцеві акумулятори найбільш поширені, їх використовують як джерела струму для стартерів двигунів внутрішнього згорання, для освітлення тощо. Платівки акумулятора виготовлено зі свинцю з сурмою, в комірки яких запресовано діоксид свинцю. Платівки занурюють в 30% розчин сірчаної кислоти (H_2SO_4), який має максимальну електропровідність. Потім заряджають, пропускаючи електричний струм. При розрядженні акумулятор працює як гальванічний елемент, при зарядженні відбуваються процеси як при електролізі.

$$\text{A+)} \quad \boldsymbol{Pb \mid H_2SO_4 \leftrightarrows 2H^+ + SO_4^{2-} \mid PbO_2} \quad \text{(K–)}$$

30% розчин

$$\varphi_{Pb+SO_4^{2-}/PbSO_4} = -0{,}355\ B \qquad \varphi_{PbO_2+4H^++SO_4^{2-}/PbSO_4+2H_2O} = 1{,}693\ B$$

Розрядка – гальванічний елемент

$$\text{A -)} \quad Pb - 2e + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4$$
$$\text{K+)} \quad PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$$

Зарядка – електроліз

$$\text{K -)} \quad PbSO_4 + 2e \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$$
$$\text{A+)} \quad PbSO_4 + 2H_2O - 2e \rightarrow PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-}$$

Підсумовуємо процеси:

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \underset{\text{зарядка}}{\overset{\text{розрядка}}{\rightleftarrows}} 2PbSO_4 + 2H_2O$$

Різниця потенціалів становить 2,1 *В*.

Перевага свинцевого акумулятора – велика електрична ємність, надійність в роботі, витримує велику кількість циклів зарядка-розрядка, недорогий.

Недоліки – велика вага, мала питома ємність, негерметичний, виділяє водень при розрядженні.

$$Pb + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + H_2$$
$$Pb + PbO_2 \rightarrow 2PbO$$
$$PbO + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + H_2O$$

Лужні акумулятори мають більший строк роботи, вони герметичні та застосовуються в апаратурі зв'язку, в радіоприймачах, магнітофонах, електронній апаратурі. Лужні акумулятори мають велику питому ємність (А·год/кг), високу різницю потенціалів, яка мало змінюється в процесі роботи.

Розглянемо роботу ***залізо-нікелевого*** та ***кадмій-нікелевого*** акумуляторів

(А-) $\boldsymbol{Fe \mid KOH, H_2O \mid NiOOH}$ (К+)

Розрядка: А-) $Fe - 2e + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$

К+) $2NiOOH + 2H_2O + 2e \rightarrow 2Ni(OH)_2 + 2OH^-$

Зарядка: К-) $Fe(OH)_2 + 2e \rightarrow Fe^0 + 2OH^-$

А+) $2Ni(OH)_2 + 2OH^- - 2e \rightarrow 2NiOOH + 2H_2O$

Підсумовуємо процеси:

$$Fe + 2NiOOH + 2H_2O \underset{\text{зарядка}}{\overset{\text{робота}}{\rightleftarrows}} Fe(OH)_2 + 2Ni(OH)_2$$

Аналогічно працює ***кадмій-нікелевий акумулятор***

(А-) $\boldsymbol{Cd \mid KOH, H_2O \mid NiOOH}$ (К+)

$$Cd + 2NiOOH + 2H_2O \underset{\text{зарядка}}{\overset{\text{робота}}{\rightleftarrows}} Cd(OH)_2 + 2Ni(OH)_2$$

Срібно-цинковий акумулятор легкий, застосовується в авіації, у космосі.

(А-) $\boldsymbol{Zn \mid KOH, H_2O \mid Ag_2O}$ (К+)

Розрядка: А-) $Zn - 2e + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2$

К+) $Ag_2O + 2H_2O + 2e \rightarrow 2Ag + 2OH^-$

Зарядка: К-) $Zn(OH)_2 + 2e \rightarrow Zn^0 + 2OH^-$

А+) $2Ag + 2OH^- - 2e \rightarrow Ag_2O + H_2O$

$$Zn + Ag_2O + 2H_2O \underset{\text{зарядка}}{\overset{\text{робота}}{\rightleftarrows}} Zn(OH)_2 + 2Ag$$

Паливні елементи. В електрохімічних елементах хімічна енергія металів безпосередньо перетворюється в електричну енергію. Якщо замість металів взяти звичайно паливо, горючі матеріали та перетворити їх потенційну енергію в електричну, то отримуємо *паливні елементи* – прилади, в яких окисник та відновник зберігаються окремо від елемента та подаються безпосередньо до електродів. Продукти горіння безперервно відводяться. В паливних елементах електроди не приймають участь в процесі здобуття енергії, вони графітові чи нікелеві, з металокераміки, пористі з додатками благородних металів (*Pt, Pd, Ag*) – каталізаторів. Вони не змінюються при роботі елемента та не мають обмежень в строках

роботи. В якості електроліта застосовують кислотні або лужні розчини, розплави солей.

Електрохімічна реакція протікає на межі трьох фаз: газ-електроліт-електрод. Подача окисника та відновника відбувається безперервно, продовж тривалого часу.

В якості відновника застосовують водень, гідразін (N_2H_4), метанол (CH_3OH), вуглеводи, паливо (вугілля), кокс, оксид вуглецю (II), етилен. Окисник – це повітря, кисень, пероксиди.

Розглянемо роботу воднево-кисневого паливного елемента з лужним та кислотним електролітами.

Воднево-кисневий паливний елемент

(A-) $\boldsymbol{H_2 \mid KOH \leftrightarrows K^+ + OH^- \mid O_2}$ (K+)

A-) $H_2 - 2e + 2OH^- \rightarrow 2H_2O$ | 2 - окиснення

K+) $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$ | 1 – відновлення

$$2H_2 + 4OH^- + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4H_2O + 4OH^-$$

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

(A-) $\boldsymbol{H_2 \mid HX \leftrightarrows H^+ + X^- \mid O_2}$ (K+)

A-) $2H_2 - 4e \rightarrow 4H^+$ - окиснення

K+) $O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow H_2O$ - відновлення

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

Внаслідок роботи утворюється екологічно чиста вода.

Перевага паливних елементів:- необмежений час дії; високий ККД (> 80%); великий інтервал температур (25 ÷ 2000 °С), тиску (101,3–5067 кПа); економічно дешеві відновники, окисники; малогабаритні, безшумні в роботі; відсутність шкідливих продуктів реакції – екологічно чисті.

Паливні елементи характеризуються напругою ($\boldsymbol{\varepsilon}$), потужністю та коефіцієнтом корисної дії (***ККД***).

Напруга киснево-водневого паливного елемента за стандартних умов дорівнює:

$$\boldsymbol{\varepsilon = \varphi^0 = -\frac{\Delta G^0_{298}}{nF} = -\frac{227 \text{ кДж/моль}}{2 \cdot 96{,}5 \text{ кДж/В} \cdot \text{моль}} = 1{,}23} \text{ В}$$

Система з батарей паливних елементів, приладів для підвода палива та окисника; відводу з елемента продуктів реакції; підтримки та регулювання температури одержала назву ***електрохімічного генератора***. Потужність електрохімічних генераторів від 10 Вт до 1000 кВт.

Киснево-водневі генератори застосовуються на космічних апаратах, в ракетній техніці, медицині.

9.2.8 Індивідуальні завдання

“Електроліз розчинів”

При виконанні завдання треба користуватися таблицею стандартних електродних потенціалів.

1. При електролізі водного розчину електроліту при проходженні струму силою ***I*** … виділилась за час ***t*** … маса ***m***… металу. Визначити молярну масу еквівалента металу.
2. Вказати послідовність процесів, що відбуваються на аноді та катоді при електролізі суміші водних розчинів електролітів … Визначити напругу розкладу для кожної стадії процесу.
3. При електролізі водного розчину солі значення ***pH*** біля одного з електродів змінилось (збільшилось ↑, зменшилось ↓). Електроліз якої солі відбувся: …?
4. Записати процеси, які відбуваються на вугільному (С) та металевому (…) анодах та катоді при електролізі водного розчину солі …
5. Визначити які речовини та в якій кількості виділились при електролізі водного розчину електроліту … на вугільних електродах протягом 2 год при силі струму 4 А.

Варіант

1. 1) ***I*** = 2А; ***t*** = 40 хвил; ***m*** = 5,18 г
2) $Ni(NO_3)_2$; $CdCl_2$
3) pH↑; $CaCl_2$; $Ni(NO_3)_2$; $CuSO_4$
4) Cd; $Cd(NO_3)_2$
5) $MgSO_4$

2. 1) ***I*** = 4А; ***t*** = 2 год; ***m*** = 9,60 г
2) $FeCl_3$; NaI
3) pH↓; $AuCl_3$; $CuSO_4$; $NaCl$
4) Zn; $ZnCl_2$
5) $SrBr_2$

3. 1) ***I*** = 8А; ***t*** = 30 хвил; ***m*** = 4,42 г
2) CaI_2; $Cr(NO_3)_2$
3) pH↑; $NaNO_3$; $CuCl_2$; $ZnCl_2$
4) Co; $Co(NO_3)_2$
5) $Al_2(SO_4)_3$

Варіант

4. 1) ***I*** = 2А; ***t*** = 2 год; ***m*** = 8,43 г
2) Na_2SO_4; $MoCl_3$
3) pH↓; $Cu(NO_3)_2$; $NaCl$; CdI_2
4) Ni; $NiSO_4$
5) $AgNO_3$

5. 1) ***I*** = 4А; ***t*** = 40 хвил; ***m*** = 10,80 г
2) $TiCl_2$; $ZnSO_4$
3) pH↑; $NaBr$; $Sn(NO_3)_2$; $ZnCl_2$
4) Sn; $Sn(NO_3)_2$
5) KBr

6. 1) ***I*** = 11А; ***t*** = 15 хвил; ***m*** = 6,57 г
2) $CuSO_4$; VCl_2
3) pH↓; $Zn(NO_3)_2$; $CuCl_2$; KI
4) Sb; $Sb(NO_3)_2$
5) $NaNO_3$

7. 1) ***I*** = 2А; ***t*** = 4год; ***m*** = 8,80 г
2) $CoCl_2$; $Mg(NO_3)_2$
3) pH↑; $FeBr_2$; $CaSO_4$; NiI_2
4) Fe; $FeCl_3$
5) $Sb(NO_3)_2$

8. 1) ***I*** = 11А; ***t*** = 15 хвил; ***m*** = 2,80 г
2) $Pb(NO_3)_2$; $MnCl_2$
3) pH↓; CoF_2; $ZnCl_2$; $CuBr_2$
4) Al; $Al_2(SO_4)_3$
5) $NiCl_2$

9. 1) ***I*** = 4А; ***t*** = 1 год; ***m*** = 1,59 г
2) $Cr_2(SO_4)_3$; MnI_2
3) pH↑; $LiCl$; $Cu(NO_3)_2$; $CdBr_2$
4) Zn; $ZnSO_4$
5) K_2SO_4

10. 1) ***I*** = 2А; ***t*** = 2 год; ***m*** = 9,85г
2) $Ba(NO_3)_2$; $SnCl_2$
3) pH↓; $Cu(NO_3)_2$; $SnCl_2$; $FeCl_2$
4) Cd; $CdSO_4$
5) $W(NO_3)_2$

11. 1) ***I*** = 3А; ***t*** = 1 год; ***m*** = 4,06 г
2) $Cd(NO_3)_2$; Na_2SO_4
3) pH↑; $RbCl$; $MoCl_3$; $MnSO_4$
4) V; $V(NO_3)_3$
5) $FeCl_3$

12. 1) ***I*** = 15А; ***t*** = 11 хвил; ***m*** = 5,95г
2) $Cu(NO_3)_2$; VCl_2
3) pH↓; $Cu(NO_3)_2$; $SnCl_2$; $FeCl_2$
4) Cd; $CdSO_4$
5) $W(NO_3)_2$

13. 1) ***I*** = 8А; ***t*** = 30 хвил; ***m*** = 8,90 г
2) $ZnSO_4$; $BaCl_2$
3) pH↑; $AgCl$; $CuSO_4$; $NaCl$
4) Ag; $AgNO_3$
5) $NiSO_4$

14. 1) ***I*** = 2А; ***t*** = 40 хвил; ***m*** = 3,07 г
2) $MoCl_3$; $CdSO_4$
3) pH↓; KCl; $Cu(NO_3)_2$; $NaBr$
4) Sn; $Sn(NO_3)_2$
5) HBr

15. 1) ***I*** = 11А; ***t*** = 15 хвил; ***m*** = 5,53 г
2) $Al_2(SO_4)_3$; MgI_2
3) pH↑; $BaCl_2$; $CuSO_4$; MnI_2
4) Sb; $Sb(SO_4)_3$
5) $CrCl_3$

16. 1) ***I*** = 4А; ***t*** = 2 год; ***m*** = 9,80 г
2) $MgSO_4$; $CuCl_2$
3) pH↓; $CaSO_4$; $AuCl_3$; $ZnBr_2$
4) Pb; $Pb(NO_3)_2$
5) $Ba(NO_3)_2$

17. 1) ***I*** = 3А; ***t*** = 1 год; ***m*** = 11,60 г
2) $AgNO_3$; $NaCl$
3) pH↑; KNO_3; $CuSO_4$; $AgNO_3$
4) Cd; $CdCl_2$
5) $TiSO_4$

18. 1) ***I*** = 8А; ***t*** = 30 хвил; ***m*** = 5,45г
2) $MnCl_2$; $Pb(NO_3)_2$
3) pH↓; $NaBr$; $FeSO_4$; $ZnCl_2$
4) Ti; $TiCl_2$
5) $Bi(NO_3)_3$

19. 1) ***I*** = 2А; ***t*** = 40 хвил; ***m*** = 5,40 г
2) $CdCl_2$; $NaBr$
3) pH↑; $Sr(NO_3)_2$; $CuBr_2$; AgF
4) W; $W(NO_3)_3$
5) VCl_2

20. 1) ***I*** = 6А; ***t*** = 1год; ***m*** = 12,60 г
2) $BaCl_2$; $NiSO_4$
3) pH↓; $NaCl$; $Ni(NO_3)_2$; $CdCl_2$
4) Co; $CoCl_2$
5) KBr

21. 1) ***I*** = 4А; ***t*** = 15 хвил; ***m*** = 1,19 г
2) $BaCl_2$; $Sb_2(SO_4)_3$
3) pH↑; $Bi(NO_3)_3$; KF; $Ca(NO_3)_2$
4) Cd; CdI_2
5) $MnCl_2$

22. 1) ***I*** = 3А; ***t*** = 2год; ***m*** = 5,90 г
2) $ZnCl_2$; $Sn(NO_3)_2$
3) pH↓; NaF; $NaBr$; KI
4) Pb; $Pb(NO_3)_2$
5) $CoCl_2$

23. 1) ***I*** = 2А; ***t*** = 40 хвил; ***m*** = 2,97 г
2) $Pb(NO_3)_2$; $NaCl$
3) pH↑; $CaCl_2$; $Cu(NO_3)_2$; MnI_2
4) Cr; $Cr(NO_3)_3$
5) $ZnCl_2$

24. 1) ***I*** = 8А; ***t*** = 30 хвил; ***m*** = 9,19 г
2) $ZnCl_2$; $Mg(NO_3)_2$
3) pH↓; $FeBr_2$; $MgSO_4$; $AlCl_3$
4) Ni; NiI_2
5) $CdSO_4$

25. 1) ***I*** = 2А; ***t*** = 3 год; ***m*** = 6,60 г
2) $NaNO_3$; $MoCl_3$
3) pH↑; $BaCl_2$; $NiSO_4$; CrI_3
4) Zn; $ZnSO_4$
5) $Fe_2(SO_4)_3$

26. 1) ***I*** = 6А; ***t*** = 1год; ***m*** = 12,14 г
2) $CaCl_2$; $Cd(NO_3)_2$
3) pH↓; $PtCl_2$; $FeSO_4$; $CuBr_2$
4) Al; AlI_3
5) $CuCl_2$

27. 1) ***I*** = 4А; ***t*** = 45 хвил; ***m*** = 22,05 г
2) $Ba(NO_3)_2$; $ZnCl_2$
3) pH↑; $MnBr_2$; $MgSO_4$; $CoCl_2$
4) Cu; $CuCl_2$
5) $CaSO_4$

28. 1) ***I*** = 2А; ***t*** = 2год; ***m*** = 1,40 г
2) $CuSO_4$; $CoCl_2$
3) pH↓; $FeCl_2$; $CdSO_4$; ZnI_2
4) Sn; $Sn(NO_3)_2$
5) $Cr_2(SO_4)_3$

29. 1) ***I*** = 8А; ***t*** = 30 хвил; ***m*** = 4,90 г
2) $AlBr_3$; $Ni(NO_3)_2$
3) pH↑; $NiCl_2$; $CaCl_2$; $CuCl_2$
4) Fe; $FeSO_4$
5) $LiCl$

30. 1) ***I*** = 2А; ***t*** = 45 хвил; ***m*** = 3,68 г
2) NaI; $CuSO_4$
3) pH↓; $Co(NO_3)_2$; $SnCl_2$; $NiBr_2$
4) V; VCl_3
5) $Pb(NO_3)_2$

9.3 Корозія металів

9.3.1 Основні різновиди корозії

Корозія – це довільне руйнування металів під впливом хімічної, електрохімічної дії навколишнього середовища. Внаслідок корозії метали з вільного стану перетворюються в хімічнозв'язаний стан. При цьому метали окиснюються та відновлюються йони, молекули навколишнього середовища. Корозія – самодовільний процес, який перебігає зі зменшенням енергії Гіббса, $\Delta G < 0$. $Me - n\,e^- \rightarrow Me^{n+}$

Корозія завдає великої шкоди народному господарству. Понад 10% виплавленого металу за рік втрачається внаслідок корозії. Непрямі втрати від корозії пов'язані з руйнуванням готових виробів, втратою енергії, мастил, антифризів, газу, води тощо. Внаслідок корозії метали втрачають важливі фізичні та механічні властивості, руйнуються механізми, машини, забруднюється навколишнє середовище.

За характером руйнування розрізняють корозію: 1) рівномірну; 2) місцеву; 3) міжкристалічну; 4) крапкову; 5) пітингову; 6) селективну; 7) плямисту; 8) розтріскуючу.

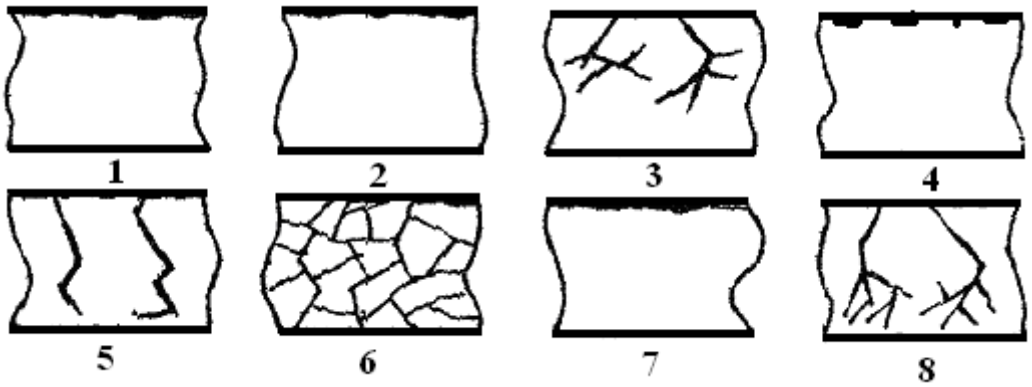


Рис 9.2 – Види корозійних пошкоджень.

За механізмом перебігу корозійного процесу, який залежить від характеру зовнішнього середовища, з яким взаємодіє метал, розглядають: ***хімічну, електрохімічну*** корозію та ***електрокорозію*** – корозію під дією блукаючого струму, ***біокорозією.***

Швидкість корозії вимірюється втратою маси металу ***Δm*** за одиницю часу (*t*) на одиниці поверхні металу (***S***):

$$V = \frac{\Delta m}{S \cdot t}$$

9.3.2 Хімічна корозія

Хімічна корозія характерна для середовищ, які не проводять електричний струм. Розрізняють *газову корозію* та *корозію в неелектролітах* – агресивних органічних рідинах (сірчиста нафта, бензин, мастильні матеріали, дизельне пальне тощо).

Газова корозія відбувається в газах та парах у відсутності вологи, при високотемпературній обробці металів, в двигунах внутрішнього згорання, в ракетних двигунах.

При хімічній корозії відбуваються окисно-відновні реакції, в яких електрони металу безпосередньо перебігають до окисника (кисню, галогенам і т.інш.) – складовим компонентам навколишнього середовища.

Основне рівняння газової корозії заліза

$$4Fe + 3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3$$

або для металів $nMe + mO \rightarrow Me_nO_m$

Продуктами корозії є оксиди, гідроксиди, нерозчинні солі. Швидкість корозії залежить від характеру продуктів корозії.

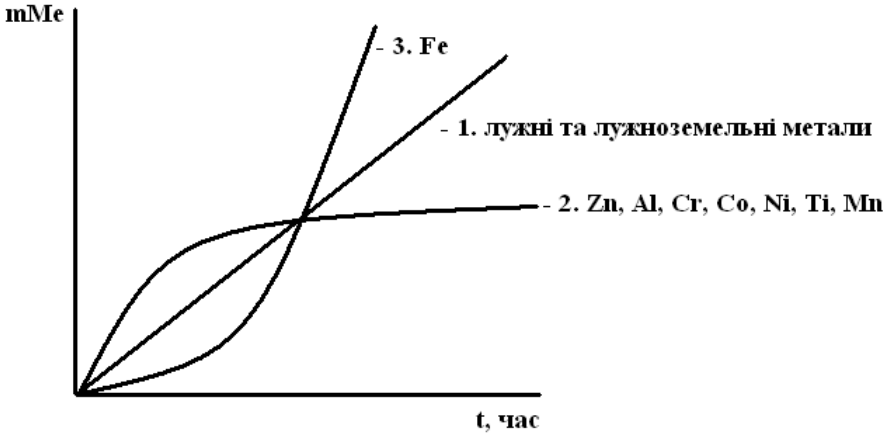


Рис. 9.3 – Швидкість корозії металів

1. Якщо плівка корозії розчинна у воді, для лужних та лужноземельних металів спостерігається лінійний зріст товщини плівки – швидкість корозії рівномірна у часі.
2. Якщо плівка нерозчинна у воді, то швидкість корозії уповільнюється у часі – *Co, Ni, Ti, Mn.*

У цинку, алюмінію, хрому оксидні плівки мають високі захисні властивості й швидкість корозії цих металів низька.

3. Оксидна плівка заліза пухка та не захищає метал від корозії. Тому швидкість корозії заліза зростає у часі.

Швидкість корозії в різних середовищах залежить від властивостей плівок на поверхні металів. При зміні складу середовища змінюється склад захисної плівки та її фізико-хімічні властивості. Так *Al, Zn, Cr* стійки в атмосфері кисню, але швидко руйнуються в присутності хлору.

Температура підвищує інтенсивність корозії. Але кобальт, нікель, мідь, свинець, кадмій, титан стійки в атмосфері водневого пару ($t > 100$ °C).

9.3.3 Електрохімічна корозія

Електрохімічна корозія спостерігається в агресивних середовищах, які проводять електричний струм (електролітах) тобто руйнуються метали при контакті з електролітами.

Різновиди електрохімічної корозії: контактна, атмосферна, грунтова.

Електрохімічна корозія супроводжується переносом електронів з однієї ділянки металу на іншу. Електрони при корозії не виходять з корозійного металу.

Атмосферна корозія

Електрохімічна корозія пояснюється виникненням багатьох гальванічних мікропар за рахунок різних домішок металів та неметалів. При виплавленні заліза у доменних печах воно має різні домішки: вуглець або сплав Fe_3C – цементит, кремній, інші метали. Сталь, крім заліза, містить домішки *Mn, Cr, Ni, C, Se* та інші. На поверхні металу завжди є плівка електроліту, який утворюється із води, зконденсованої із вологого повітря, та розчинених в ній газів – CO_2, SO_2, NO_2, O_2:

$$H_2O + CO_2 \leftrightarrows H_2CO_3 \leftrightarrows H^+ + HCO_3^-$$

$$H_2O + SO_2 \leftrightarrows H_2SO_3 \leftrightarrows H^+ + HSO_3^-$$

Утворюється гальванічний елемент, де залізо знаходиться у контакті з вуглецем в розчині слабкого електроліту.

$$\text{A–)}\quad \overset{e^-}{\boldsymbol{Fe \mid H_2O,\ O_2,\ H^+,\ HCO_3^-,\ HSO_3^- \mid C}} \quad \text{(K+)}$$

Анодом буде метал, який окиснюється, а катодом – вуглець, на поверхні якого відновлюється окисник.

$$\begin{array}{ll|l} \text{A-)} & Fe - 2e \rightarrow Fe^{2+} & 2 \\ \text{K+)} & O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^- & 1 \text{ процес деполяризації} \end{array}$$

$$2Fe + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + 4OH^- \rightarrow 2Fe(OH)_2$$

$$Fe(OH)_2 \rightarrow FeO + H_2O$$

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3$$

$$4Fe(OH)_3 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 6H_2O$$

Так утворюється - $nFeO \cdot m\,Fe_2O_3 \cdot qH_2O$ – іржа.

Контактна корозія

В різних металах чи сплавах є різні домішки, які при певних обставинах утворюють гальванопари.

Якщо така гальванопара опинеться у кислому середовищі, то руйнуватися буде більш активний метал.

а) Алюміній в контакті з міддю в розчині *HCl*.

$$\text{A–)}\quad \overset{e^-}{\overbrace{\boldsymbol{Al}\,\big|\,\boldsymbol{HCl} \leftrightarrows \boldsymbol{H^+ + Cl^-}\,\big|\,\boldsymbol{Cu}}}\quad \text{(K+)}$$

$$\varphi_{Al/Al^{3+}} = -1{,}66\ \text{В} \qquad \varphi_{Cu/Cu^{2+}} = +0{,}34\ \text{В}$$

A-) $Al - 3e \rightarrow Al^{3+}$ | 2

K+) $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ | 3

$$2Al + 6H^+ \rightarrow 2Al^{3+} + 3H_2$$

На мідному катоді відбувається воднева поляризація.

б) Алюміній в контакті з магнієм в розчині *HCl*.

$$\text{(K+)}\quad \boldsymbol{Al}\,\big|\,\boldsymbol{HCl} \leftrightarrows \boldsymbol{H^+ + Cl^-}\,\big|\,\boldsymbol{Mg}\quad \text{(A–)}$$

$$\varphi_{Al/Al^{3+}} = -1{,}66\ \text{В} \qquad \varphi_{Mg/Mg^{2+}} = -2{,}36\ \text{В}$$

A-) $Mg - 2e \rightarrow Mg^{2+}$

K+) $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$

$$Mg + 2H^+ \rightarrow Mg^{2+} + H_2$$

На алюмінієвому катоді відбувається воднева поляризація.

Висновки:

а) при контактній корозії окиснюється більш активний метал;

б) на катоді відновлюються молекули, йони навколишнього середовища;

в) менш активний метал піддається поляризації, тобто не окиснюється (*Cu* із пари *Al- Cu*, та *Al* із пари *Mg- Al*).

г) в кислому середовищі деполяризатором є йони водню H^+, а в нейтральному – розчинений у воді кисень.

Інтенсивність корозії значно зростає в присутності H_2S, CO_2, SO_2, SO_3, Cl_2, HCl, SO_4^{2-} та ін.

Речовини, які прискорюють корозію, називаються *активаторами* або *стимуляторами корозії*.

Умови, що сприяють електрохімічній корозії:

- наявність окисника, електроліта;
- наявність контакту різнорідних металів;
- розчинність продуктів корозії;
- наявність активаторів корозії, температури, вологи, середовища з певним *pH*, випромінювання та ін.

При нерівномірній аерації відбувається різний доступ кисню до різних ділянок поверхні металу. Та ділянка, де кисню менше, стає анодом і окиснюється.

Корозія під дією блукаючого струму – **електрокорозія** – виникає коли блукаючий електричний струм попадає при заземленні, роботі електротранспорту. Особливо енергійно при цьому руйнуються різні трубопроводи, кабелі, металеві конструкції. Місто входження електричного струму – катодна ділянка, місто виходу його – анодна ділянка. На анодній ділянці окиснюється метал, на катодній – в кислих грунтах відновлюються йони водню:

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2,$$

в нейтральних – $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$.

Піщані грунти заважають корозії, бо мають великий електричний опір.

Біохімічна корозія, біокорозія викликана життєдіяльністю різних мікроорганізмів, які споживають метал або виділяють продукти, які руйнують метал. Вона, звичайно, розвивається в грунтах, застійних водах, в деяких біоорганічних середовищах.

9.3.4. Методи захисту від корозії

Для запобігання корозії та зменшення її інтенсивності існують 2 групи методів:

- відділення шкідливих домішок (активаторів) з навколишнього середовища;
- ізолювання металів від впливу навколишнього середовища.

Перша група методів застосовується до обмеженого простору. Наприклад, при живленні парових котлів кип’ятять воду для виділення кисню.

Сюди можна віднести і зміну властивостей середовища шляхом додання *уповільнювачів – інгібіторів* корозії. Інгібітори – це речовини, незначні домішки яких до корозійного середовища різко зменшують корозію металів та сплавів. Інгібітори зменшують активність металу, змінюють його електродний потенціал. В якості інгібіторів можна

використовувати різні неорганічні та органічні сполуки: хромати, нітрати, уротропін, формалін, амінополікарбонові кислоти тощо.

Також агресивне середовище можна замінити інертною атмосферою – N_2, CO_2, Ar.

Так, такі метали, як алюміній, титан варять в атмосфері аргону.

До другої групи належать методи ізолювання металів від навколишнього середовища. Це нанесення різного покриття на метали:

1) неметалевого – лаків, емалей, фарб, резини, полімерних плівок, епоксидних смол;

2) захисних плівок:

- оксидних – оксидування; при високій температурі – вороніння;
- пасивація – утворення оксидної плівки під дією сильних окисників – NO_3^-, $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-}.

$$2Fe + 6HNO_{3\ конц.} = Fe_2O_3 + 6NO_2 + 3H_2O$$

- фосфатних – фосфатування – плівки із солей фосфатної кислоти – $Mn(H_2PO_4)_2$;
- нітридних – азотування – плівки з азотом - FeN, нітридна плівка дуже стійка;

3) легірування – отримання корозійностійких сплавів при введенні у сталь легіруючих елементів – *Cr*, *Mo*, *Ti*, *Ni*. Наприклад, неіржавіюча сталь містить: *Cr* – 18%, *Ni* – 8%.

4) нанесення металевого покриття: з металів, які мають захисну оксидну плівку – *Al*, *Zn*, *Cr*, *Ni*, *Sn* або хімічно пасивних – *Cu*, *Ag*, *Au*, *Pt*.

Якщо ізолюємо метал більш активним металом, то при пошкодженні покриття виникає гальванічний елемент, в якому метал покриття буде анодом і тоді покриття зветься *анодним*. Окиснюватися буде більш активний метал.

Корозія оцинкованого заліза

А–) $\boldsymbol{Zn \mid H_2O, O_2, H^+, HCO_3^- \mid Fe}$ (К+)

$\varphi_{Zn/Zn^{2+}} = -0{,}76$ В $\qquad\qquad$ $\varphi_{Fe/Fe^{2+}} = -0{,}44$ В

$$\begin{array}{ll} \text{А-)}\ Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+} & \mid 2 \\ \text{К+)}\ O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^- & \mid 1 \end{array}$$

$$2Zn + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Zn^{2+} + 4OH^- \rightarrow 2Zn(OH)_2$$

Руйнується *Zn*, захищаючи *Fe*. Відновлюється – кисень.

Якщо метал ізольований менш активним металом, то при пошкодженні плівки покриття буде руйнуватися захищаємий метал. Таке покриття називається *катодним*.

Корозія лудженого заліза

$$\text{А–)}\quad \boldsymbol{Fe} \mid \boldsymbol{H_2O,\ O_2,\ H^+,\ HCO_3^-} \mid \boldsymbol{Sn} \quad \text{(К+)}$$

$$\varphi_{Fe/Fe^{2+}} = -0{,}44\ \text{В} \qquad \varphi_{Sn/Sn^{2+}} = -0{,}14\ \text{В}$$

$$\begin{array}{ll} \text{А-)}\ Fe - 2e \rightarrow Fe^{2+} & \mid\ 2 \\ \text{К+)}\ O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^- & \mid\ 1 \end{array}$$

$$2Fe + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + 4OH^- \rightarrow 2Fe(OH)_2$$

На олов'яному катоді відбувається киснева поляризація, він не окиснюється.

5) електрохімічний захист полягає в тому, що конструкція, яку захищають, підключається до катоду зовнішнього джерела струму і стає катодом. Анодом стає металевий брухт, який піддається корозії та захищає споруду. Електрохімічний захист застосовується для металевих конструкцій у воді, грунтах.

9.3.5 Приклади розв'язання завдань

Приклад 1.

Скласти електронні рівняння анодного та катодного процесів при атмосферній корозії, якщо існує контакт двох металів *Fe – Mn.*

Розв'язок.

При атмосферній корозії окисник кисень, тому можна записати схему гальванічного елементу, який виникає при контакті металів

$$\text{К+)}\quad \boldsymbol{Fe} \mid \boldsymbol{O_2 + 2H_2O \rightarrow 4OH^-} \mid \boldsymbol{Mn} \quad \text{(А-)}$$

$$\varphi_{Fe/Fe^{2+}} = -0{,}44\ \text{В} \qquad \varphi_{Mn/Mn^{2+}} = -1{,}18\ \text{В}$$

Виписуємо стандартні електродні потенціали металів та визначаємо анод (менша величина) та катод.

Записуємо електродні процеси

$$\begin{array}{ll} \text{А-)}\ Mn - 2e \rightarrow Mn^{2+} & \mid\ 2 \\ \text{К+)}\ O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^- & \mid\ 1 \end{array}$$

$$2Mn + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Mn^{2+} + 4OH^- \rightarrow 2Mn(OH)_2$$

продукт корозії

Відповідь.

На залізі відбувається киснева деполяризація, тобто залізо не окиснюється, а окиснюється метал на аноді – *Mn*.

Приклад 2.

У розчин хлороводневої кислоти занурена пара металів *Zn – Cd*. Вказати, який метал є анодом та скласти рівняння процесів, які відбуваються на електродах.

Розв'язок.

Записуємо схему гальванічного елемента, який виникає при контактній корозії:

$$\text{(А-)} \quad \boldsymbol{Zn \mid HCl \leftrightarrows H^+ + Cl^- \mid Cd} \quad \text{(К+)}$$
$$\boldsymbol{\varphi_{Zn/Zn^{2+}} = -0{,}76\ \text{В}} \qquad \boldsymbol{\varphi_{Cd/Cd^{2+}} = -0{,}40\ \text{В}}$$

Виписуємо значення електродних потенціалів та визначаємо анод (*Zn*) та катод (*Cd*).

Записуємо електродні процеси:

$$\text{А-)} \quad Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}$$
$$\text{К+)} \quad 2H^+ + 2e \rightarrow 2H_2$$
$$Zn + 2H^+ \rightarrow 2H_2 + Zn^{2+}$$

Відповідь: на аноді окиснюється більш активний метал – *Zn*, на кадмії відбувається воднева поляризація і він не окиснюється, а окиснюються йони водню хлороводневої кислоти.

Приклад 3.

За допомогою електронних рівнянь ***пояснити сутність протекторного захисту*** та з'ясувати, ***який метал*** в парі залізо-хром ***буде протектором.***

Розв'язок:

Записуємо схему гальванічного елементу, яка виникає при контакті заліза з хромом:

$$\text{К+)} \quad \boldsymbol{Fe \mid O_2 + 2H_2O \rightarrow 4OH^- \mid Cr} \quad \text{(А-)}$$
$$\boldsymbol{\varphi_{Fe/Fe^{2+}} = -0{,}44\ \text{В}} \qquad \boldsymbol{\varphi_{Cr/Cr^{2+}} = -0{,}91\ \text{В}}$$

Знаходимо електродні потенціали металів та визначаємо анод (*Cr*) та катод (*Fe*). Записуємо електродні процеси:

$$\begin{array}{rl} \text{А-)} \ Cr - 2e \rightarrow Cr^{2+} & \mid \ 2 \\ \text{К+)} \ O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^- & \mid \ 1 \end{array}$$
$$2Cr + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Cr^{2+} + 4OH^- \rightarrow 2Cr(OH)_2$$

Відповідь: Залізо вкрито хромом, більш активним металом. Анод (*Cr*) окиснюється – руйнується. Це анодне покриття, яке захищає основний метал (*Fe*), зветься ***протекторним***, а ***Cr є протектором***.

9.3.6 Індивідуальні завдання

“Корозія металів”

1. На підставі стандартних електродних потенціалів визначити, який із зазначених металів найбільш корозійностійкий у розчині розведеної сірчаної кислоти.

Варіант		**Варіант**		**Варіант**	
1.	$\varphi_{Ca/Ca^{2+}} = -2{,}866$ В $\varphi_{Cu/Cu^{2+}} = +0{,}337$ В $\varphi_{Fe/Fe^{2+}} = -0{,}44$ В $\varphi_{Pt/Pt^{2+}} = +1{,}2$ В	**7.**	$\varphi_{Be/Be^{2+}} = -1{,}847$ В $\varphi_{Pd/Pd^{2+}} = +0{,}987$ В $\varphi_{Bi/Bi^{3+}} = +0{,}23$ В $\varphi_{Ca/Ca^{2+}} = -2{,}866$ В	**13.**	$\varphi_{Ag/Ag^{+}} = +0{,}799$ В $\varphi_{V/V^{2+}} = -1{,}186$ В $\varphi_{Cr/Cr^{3+}} = -0{,}744$ В $\varphi_{Mg/Mg^{2+}} = -2{,}363$ В
2.	$\varphi_{Sb/Sb^{2+}} = +0{,}2$ В $\varphi_{Ag/Ag^{+}} = +0{,}799$ В $\varphi_{Cd/Cd^{2+}} = -0{,}403$ В $\varphi_{Ba/Ba^{2+}} = -2{,}906$ В	**8.**	$\varphi_{Au/Au^{+}} = +1{,}691$ В $\varphi_{Mn/Mn^{2+}} = -1{,}180$ В $\varphi_{Pb/Pb^{2+}} = -0{,}126$ В $\varphi_{La/La^{3+}} = -2{,}522$ В	**14.**	$\varphi_{Ca/Ca^{2+}} = -2{,}866$ В $\varphi_{Ge/Ge^{2+}} = +0{,}01$ В $\varphi_{Zn/Zn^{2+}} = -0{,}763$ В $\varphi_{Pd/Pd^{2+}} = +0{,}987$ В
3.	$\varphi_{Bi/Bi^{3+}} = +0{,}23$ В $\varphi_{Mg/Mg^{2+}} = -2{,}363$ В $\varphi_{Ti/Ti^{2+}} = -1{,}628$ В $\varphi_{Pd/Pd^{3+}} = +0{,}987$ В	**9.**	$\varphi_{Ca/Ca^{2+}} = -2{,}866$ В $\varphi_{Pt/Pt^{2+}} = +1{,}2$ В $\varphi_{Sb/Sb^{3+}} = +0{,}20$ В $\varphi_{V/V^{2+}} = -1{,}186$ В	**15.**	$\varphi_{Mo/Mo^{3+}} = -0{,}20$ В $\varphi_{Pb/Pb^{2+}} = -0{,}126$ В $\varphi_{Au/Au^{+}} = +1{,}691$ В $\varphi_{Cr/Cr^{2+}} = -0{,}913$ В
4.	$\varphi_{Hg/Hg^{2+}} = +0{,}854$ В $\varphi_{Al/Al^{3+}} = -1{,}662$ В $\varphi_{Li/Li^{+}} = -3{,}045$ В $\varphi_{Ge/Ge^{2+}} = +0{,}01$ В	**10.**	$\varphi_{Mn/Mn^{2+}} = -1{,}180$ В $\varphi_{Ag/Ag^{+}} = +0{,}799$ В $\varphi_{Bi/Bi^{3+}} = +0{,}23$ В $\varphi_{Mg/Mg^{2+}} = -2{,}363$ В	**16.**	$\varphi_{La/La^{3+}} = -2{,}522$ В $\varphi_{Ti/Ti^{2+}} = -1{,}628$ В $\varphi_{Mo/Mo^{3+}} = -0{,}20$ В $\varphi_{Ra/Ra^{2+}} = -2{,}916$ В
5.	$\varphi_{Mg/Mg^{2+}} = -2{,}363$ В $\varphi_{Cu/Cu^{+}} = +0{,}521$ В $\varphi_{La/La^{3+}} = -2{,}522$ В $\varphi_{Ni/Ni^{2+}} = -0{,}25$ В	**11.**	$\varphi_{Pd/Pd^{2+}} = +0{,}987$ В $\varphi_{Sb/Sb^{3+}} = +0{,}20$ В $\varphi_{Mg/Mg^{2+}} = -2{,}363$ В $\varphi_{Cr/Cr^{3+}} = -0{,}744$ В	**17.**	$\varphi_{Cd/Cd^{2+}} = -0{,}403$ В $\varphi_{Cu/Cu^{+}} = +0{,}521$ В $\varphi_{Bi/Bi^{3+}} = +0{,}23$ В $\varphi_{Co/Co^{2+}} = -0{,}277$ В
6.	$\varphi_{Fe/Fe^{3+}} = -0{,}036$ В $\varphi_{Tl/Tl^{+}} = -0{,}336$ В $\varphi_{Hg/Hg^{2+}} = +0{,}854$ В $\varphi_{Mg/Mg^{2+}} = -2{,}363$ В	**12.**	$\varphi_{Fe/Fe^{2+}} = -0{,}44$ В $\varphi_{Sn/Sn^{2+}} = -0{,}136$ В $\varphi_{La/La^{3+}} = -2{,}522$ В $\varphi_{Pt/Pt^{2+}} = +1{,}2$ В	**18.**	$\varphi_{Mo/Mo^{3+}} = -0{,}20$ В $\varphi_{Mg/Mg^{2+}} = -2{,}363$ В $\varphi_{W/W^{3+}} = -0{,}05$ В $\varphi_{Ag/Ag^{+}} = +0{,}799$ В

19.	$\varphi_{Te/Te^{2+}} = +0{,}402$ В $\varphi_{Fe/Fe^{3+}} = -0{,}036$ В $\varphi_{Ba/Ba^{2+}} = -2{,}906$ В $\varphi_{Co/Co^{2+}} = -0{,}277$ В	**23.**	$\varphi_{Bi/Bi^{3+}} = +0{,}23$ В $\varphi_{Hg/Hg^{2+}} = +0{,}854$ В $\varphi_{La/La^{3+}} = -2{,}522$ В $\varphi_{Al/Al^{3+}} = -1{,}662$ В	**27.**	$\varphi_{Mn/Mn^{2+}} = -1{,}180$ В $\varphi_{Mn/Mn^{2+}} = -1{,}180$ В $\varphi_{Te/Te^{2+}} = +0{,}402$ В $\varphi_{Mo/Mo^{3+}} = -0{,}20$ В
20.	$\varphi_{Zn/Zn^{2+}} = -0{,}763$ В $\varphi_{Bi/Bi^{3+}} = +0{,}23$ В $\varphi_{Mg/Mg^{2+}} = -2{,}363$ В $\varphi_{Pd/Pd^{2+}} = +0{,}987$ В	**24.**	$\varphi_{Ag/Ag^{+}} = +0{,}799$ В $\varphi_{Ra/Ra^{2+}} = -2{,}916$ В $\varphi_{V/V^{2+}} = -1{,}186$ В $\varphi_{Cd/Cd^{2+}} = -0{,}403$ В	**28.**	$\varphi_{Zn/Zn^{2+}} = -0{,}763$ В $\varphi_{Pb/Pb^{2+}} = -0{,}126$ В $\varphi_{La/La^{3+}} = -2{,}522$ В $\varphi_{Cu/Cu^{+}} = +0{,}521$ В
21.	$\varphi_{Cu/Cu^{2+}} = +0{,}337$ В $\varphi_{Ba/Ba^{2+}} = -2{,}906$ В $\varphi_{Hg/Hg^{2+}} = +0{,}854$ В $\varphi_{V/V^{2+}} = -1{,}186$ В	**25.**	$\varphi_{Pd/Pd^{2+}} = +0{,}987$ В $\varphi_{Mg/Mg^{2+}} = -2{,}363$ В $\varphi_{Ti/Ti^{2+}} = -1{,}628$ В $\varphi_{Sn/Sn^{2+}} = -0{,}136$ В	**29.**	$\varphi_{Au/Au^{3+}} = +1{,}498$ В $\varphi_{Ti/Ti^{2+}} = -1{,}628$ В $\varphi_{Cr/Cr^{3+}} = -0{,}744$ В $\varphi_{Ba/Ba^{2+}} = -2{,}906$ В
22.	$\varphi_{Mg/Mg^{2+}} = -2{,}363$ В $\varphi_{Te/Te^{2+}} = +0{,}402$ В $\varphi_{Cr/Cr^{2+}} = -0{,}913$ В $\varphi_{Ge/Ge^{2+}} = +0{,}01$ В	**26.**	$\varphi_{W/W^{3+}} = -0{,}05$ В $\varphi_{Mo/Mo^{3+}} = -0{,}20$ В $\varphi_{Pt/Pt^{2+}} = +1{,}2$ В $\varphi_{Be/Be^{2+}} = -1{,}847$ В	**30.**	$\varphi_{Mg/Mg^{2+}} = -2{,}363$ В $\varphi_{V/V^{2+}} = -1{,}186$ В $\varphi_{Cd/Cd^{2+}} = -0{,}403$ В $\varphi_{W/W^{3+}} = -0{,}05$ В

2. Для запобігання корозії **…** його поверхня вкрита **…**.Визначити тип захисту від корозії. Записати рівняння корозії в кислому та нейтральному середовищі.

Варіант		**Варіант**		**Варіант**	
1.	*Fe – Mo*	**11.**	*Zn – Cd*	**21.**	*Mn – Fe*
2.	*Cd – Fe*	**12.**	*Ag – Fe*	**22.**	*Sn – Fe*
3.	*Cu – Zn*	**13.**	*Bi – Sn*	**23.**	*Cd – Sn*
4.	*Cr – Fe*	**14.**	*Fe – Mg*	**24.**	*Fe – Au*
5.	*Fe – Ni*	**15.**	*Sn – Fe*	**25.**	*Fe – Bi*
6.	*Fe – Mn*	**16.**	*Fe – Cr*	**26.**	*Al – Fe*
7.	*Cd – Ni*	**17.**	*Cu – Ag*	**27.**	*Pb – Ni*
8.	*Zn – Fe*	**18.**	*Cd – Zn*	**28.**	*Cd – Co*
9.	*Ni – Sn*	**19.**	*Fe – Co*	**29.**	*V – Ni*
10.	*Al - Mo*	**20.**	*Mn – Cd*	**30.**	*W - Fe*

3. Визначити, який метал в парі **…** - **…** буде руйнуватися при контактній корозії (використати ряд напруг металів) в нейтральному середовищі.

Варіант		Варіант		Варіант	
1.	*Ni – Cu*	**11.**	*Ni – Mn*	**21.**	*Pb – Mn*
2.	*Ag – Zn*	**12.**	*Fe –Cd*	**22.**	*Au – Cu*
3.	*Hg – Au*	**13.**	*Sn – Fe*	**23.**	*Zn – Cd*
4.	*Hg – Ni*	**14.**	*Cr – Zn*	**24.**	*Ti – Ni*
5.	*Co – Fe*	**15.**	*Ni – Fe*	**25.**	*Co – Ag*
6.	*Cu – Al*	**16.**	*Fe – Cr*	**26.**	*Ni – Cd*
7.	*Fe – Ni*	**17.**	*Pb – Ag*	**27.**	*Fe – Co*
8.	*Sn – Bi*	**18.**	*Cr – Cd*	**28.**	*Ti – Fe*
9.	*Zn –Sb*	**19.**	*Ti – Fe*	**29.**	*Pb – Zn*
10.	*Cr - Co*	**20.**	*Mn - Co*	**30.**	*Ni - Mg*

4. При контакті основного ***Me-…*** з наведеними далі **…** визначити, в якому випадку швидкість корозії більш інтенсивна.

Варіант		Варіант		Варіант	
1.	*Fe* з *Mg, Ni, Ag*	**11.**	*Fe* з *Zn, Sn, Ag*	**21.**	*Cu* з *Ag, Co, W*
2.	*Al* з *Zn, Sn, Cu*	**12.**	*Ni* з *Bi, Cu, Cd*	**22.**	*Pb* з *Ni, Sb, Hg*
3.	*Cd* з *Fe, Co, Sb*	**13.**	*Co* з *Ni, Al, Ag*	**23.**	*V* з *Sn, Ge, Cd*
4.	*Mn* з *V, Sn, Bi*	**14.**	*Fe* з *Mo, Cd, Cu*	**24.**	*Cr* з *Fe, Sn, V*
5.	*Pb* з *Cu, Bi, Ag*	**15.**	*Zn* з *Sn, Ni, W*	**25.**	*Fe* з *Cr, Pb, Cd*
6.	*Ti* з *Zn, Co, Cu*	**16.**	*Sn* з *Fe, Ni, Ag*	**26.**	*Mo* з *Cd, Bi, Hg*
7.	*V* з *Cr, Fe, Ge*	**17.**	*Mn* з *Fe, Cd, Cu*	**27.**	*Zn* з *Cr, Ni, Cu*
8.	*Be* з *Cd, Sn, Cu*	**18.**	*Cu* з *Ni, Hg, Au*	**28.**	*Ti* з *Cu, Cd, Pb*
9.	*Sn* з *Pb, Ge, Bi*	**19.**	*Cr* з *Fe, Mn, Ge*	**29.**	*Fe* з *Co, Sn, Au*
10.	*Zn* з *Cd, Fe, Ag*	**20.**	*Fe* з *Bi, W, Co*	**30.**	*Mn* з *Fe, Zn, Cr*

5. У повітрі на металі утворюються оксидні плівки. Плівки яких металів здатні захистити метал від корозії, а які руйнують метал.

Варіант		Варіант		Варіант	
1.	*Al, Cd, Cu, Co, Fe*	**11.**	*Na, Mn, Cr, Sn, Ag*	**21.**	*Cu, Zn, Pt, Sb, K*
2.	*Fe, Sn, Ni, Na, Ag*	**12.**	*Bi, Cu, Ge, Cr, Ti*	**22.**	*Fe, Cd, Pb, Cr, Mn*
3.	*Pb, Mg, Fe, Mo, Cr*	**13.**	*Pb, Fe, Co, Cr, V*	**23.**	*Co, W, Pb, Al, Na*
4.	*Ni, Zn, Ti, Fe, Mg*	**14.**	*Be, Ca, Sn, Fe, Al*	**24.**	*Be, Sn, V, Ag, Zn*
5.	*Li, Pt, Bi, Ni, Zn*	**15.**	*Ni, Fe, Mn, V, Au*	**25.**	*Ag, Cu, Fe, Co, Cr*
6.	*Ba, Mn, V, Bi, Pd*	**16.**	*Cd, Bi, Pb, Fe, Zn*	**26.**	*Mn, V, Be, Ge, Ni*
7.	*Be, Na, W, Pb, Fe*	**17.**	*Ti, Mo, Mg, Al, Co*	**27.**	*Co, Sn, W, Zn, Ti*
8.	*Ti, Al, Sn, Ge, Cu*	**18.**	*Ba, V, Fe, Na, Ag*	**28.**	*Bi, Fe, Cr, Pb, Mo*
9.	*Co, Tl, Hg, Zn, Au*	**19.**	*Ni, Zn, Pd, Mn, Fe*	**29.**	*Au, Co, Cu, Mn, Zn*
10.	*Pb, Cd, Fe, Zn, La*	**20.**	*V, Al, Hg, Bi, Mn*	**30.**	*Bi, Al, Mn, Cd, Fe*

ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ЕЛЕМЕНТІВ Д.І. МЕНДЕЛЄЄВА

ПЕРІОД	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	1 **H** 1,0079 Гідроген Водень							2 **He** 4,0026 Гелій
2	3 **Li** 6,941 Літій	4 **Be** 9,0122 Берилій	5 **B** 10,811 Бор	6 **C** 12,011 Карбон Вуглець	7 **N** 14,007 Нітроген Азот	8 **O** 15,999 Оксиген Кисень	9 **F** 18,998 Флуор Фтор	10 **Ne** 20,179 Неон
3	11 **Na** 22,990 Натрій	12 **Mg** 24,305 Магній	13 **Al** 26,982 Алюміній	14 **Si** 28,086 Силіцій	15 **P** 30,974 Фосфор	16 **S** 32,066 Сульфур Сірка	17 **Cl** 35,453 Хлор	18 **Ar** 39,948 Аргон
4	19 **K** 39,098 Калій	20 **Ca** 40,078 Кальцій	21 **Sc** 44,956 Скандій	22 **Ti** 47,88 Титан	23 **V** 50,942 Ванадій	24 **Cr** 51,996 Хром	25 **Mn** 54,938 Манган	26 **Fe** 55,847 Ферум Залізо / 27 **Co** 58,933 Кобальт / 28 **Ni** 58,69 Нікол Нікель
	29 **Cu** 63,546 Купрум Мідь	30 **Zn** 65,39 Цинк	31 **Ga** 69,723 Галій	32 **Ge** 72,59 Германій	33 **As** 74,922 Арсен	34 **Se** 78,904 Селен	35 **Br** 79,904 Бром	36 **Kr** 83,80 Криптон
5	37 **Rb** 85,468 Рубідій	38 **Sr** 87,62 Стронцій	39 **Y** 88,906 Ітрій	40 **Zr** 91,224 Цирконій	41 **Nb** 92,906 Ніобій	42 **Mo** 95,94 Молібден	43 **Tc** [99] Технецій	44 **Ru** 101,07 Рутеній / 45 **Rh** 102,91 Родій / 46 **Pd** 106,42 Паладій
	47 **Ag** 107,87 Аргентум Срібло	48 **Cd** 112,41 Кадмій	49 **In** 114,82 Індій	50 **Sn** 118,71 Станум Олово, цина	51 **Sb** 121,75 Стибій	52 **Te** 127,60 Телур	53 **I** 126,90 Іод Йод	54 **Xe** 131,29 Ксенон
6	55 **Cs** 132,91 Цезій	56 **Ba** 137,33 Барій	57 *La 138,91 Лантан	72 **Hf** 178,49 Гафній	73 **Ta** 180,95 Тантал	74 **W** 183,85 Вольфрам	75 **Re** 186,21 Реній	76 **Os** 190,2 Осмій / 77 **Ir** 192,22 Іридій / 78 **Pt** 195,08 Платина
	79 **Au** 196,97 Аурум Золото	80 **Hg** 200,59 Меркурій Ртуть	81 **Tl** 204,38 Талій	82 **Pb** 207,2 Плюмбум Свинець, оливо	83 **Bi** 208,98 Бісмут	84 **Po** [209] Полоній	85 **At** [210] Астат	86 **Rn** [222] Радон
7	87 **Fr** [223] Францій	88 **Ra** 226,03 Радій	89 **Ac** [227] Актиній	104 **Db** [261] Дубній	105 **Jl** [262] Джоліотій	106 **Rf** [263] Резерфодій	107 **Bh** [262] Борій	108 **Hn** [265] Ганій / 109 **Mt** [266] Майтнерій / 110 **Uun** 58,69 Унуннілій

Протонне число (порядковий номер)

26 55,847 **Fe** Ферум Залізо

Хімічний символ — Традиційна назва простої речовини

Відносна атомна маса — Назва елемента

*** Лантаноїди**

58 140,12 **Ce** Церій	59 140,91 **Pr** Празеодим	60 144,24 **Nd** Неодим	61 [147] **Pm** Прометій	62 150,36 **Sm** Самарій	63 151,96 **Eu** Європій	64 157,25 **Gd** Гадоліній	65 158,93 **Tb** Тербій	66 162,50 **Dy** Диспрозій	67 164,93 **Ho** Гольмій	68 167,26 **Er** Ербій	69 168,93 **Tm** Тулій	70 173,04 **Yb** Ітербій	71 174,97 **Lu** Лютецій

**** Актиноїди**

90 323,04 **Th** Торій	91 [231] **Pa** Протактиній	92 238,03 **U** Уран	93 [237] **Np** Нептуній	94 [244] **Pu** Плутоній	95 [243] **Am** Америцій	96 [247] **Cm** Кюрій	97 [247] **Bk** Берклій	98 [251] **Cf** Каліфорній	99 [252] **Es** Ейнштейній	100 [257] **Fm** Фермій	101 [258] **Md** Менделевій	102 [259] **No** Нобелій	103 [260] **Lr** Лоуренсій

Додаток 2

Таблиця розчинності солей та основ у воді

Аніони	Катіони																				
	K^+	Na^+	NH_4^+	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Ag^+	Hg^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Bi^{3+}	Sn^{2+}
OH^-	Р	Р	Р	Р	Р	ВР	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	ВР	Н	Н	Н	Н	Н	Н
F^-	Р	Р	Р	ВР	ВР	ВР	ВР	ВР	Н	ВР	ВР	ВР	ВР	Р	Р	Р	-	ВР	ВР	Н	Н	Р
Cl^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	ВР	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	ВР	-	Р
Br^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	ВР	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	ВР	-	Р
I^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Р	ВР	Н	Р
S^{2-}	Р	Р	Р	Р	Р	Р	ВР	-	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
SO_3^{2-}	Р	Р	Р	Н	Н	Н	ВР	-	-	-	Н	-	Н	Н	-	Н	-	-	Н	Н	-	-
SO_4^{2-}	Р	Р	Р	Н	ВР	ВР	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	ВР	-	Р	Р	ВР	Р	Р
PO_4^{3-}	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	ВР	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-
CrO_4^{2-}	Р	Р	Р	Н	ВР	Р	Р	-	-	-	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
CO_3^{2-}	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	-	-	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-
NO_3^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-
NO_2^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	ВР	-	Р	Р	Р	Н	-
CH_3COO^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	ВР	Р	Р	Р	Р	-	-

Примітка: Р – розчинні у воді; **ВР** – важкорозчинні (малорозчинні); **Н** – практично нерозчинні; "**–**" риска означає, що речовина не існує або розкладається водою.

СПИСОК ВИКОРИСТАННОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Глинка Н.Л. Общая химия. – Л.: Химия, 1988. - 719 с.
2. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия – М: Высшая шк., 1988. – 640 с.
3. Дей К., Селбин О. Теоретическая неорганическая химия, - М.: Химия, 1971.- 416 с.
4. Барнард А. Теоретические основы неорганической химии, -.: Мир, 1986. – 361 с.
5. Гольбрах Э.Е. Сборник задач и упражнений по химии, - М.: Высшая шк.,. 1987. – 162 с.
6. Корчинський Г.А. Хімія, -Київ: НМКВО, 1992. – 217 с.
7. Бутенко А.М., Булавін В.І., Ярошок Т.П. та ін. Загальна хімія. – Київ, ІЗМН, 1997. – 392 с.
8. Лучинский Г.П. Курс химии. – М.: Высшая шк., 1985. – 416 с.
9. Зайцев О.С. Задачи и вопросы по химии. – М.: Химия, 1985. – 300с.
10. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. – Л.: Химия, 1989. – 272 с.
11. Карапетьянц Н.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая шк., 1993. – 632 с.
12. Романова Н.В. Загальна хімія. – Київ: Перун, 1998. – 480 с.
13. Степин Б.Д. Применение международной системы единиц физических величин в химии. – М.: Высшая шк., 1990. – 96 с.
14. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Задачи по неорганической химии. – М.: Высшая шк., 1990. – 319 с.
15. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. – М.: Химия, 1978. – 482 с.
16. Коровин Н.В. Общая химия: учебное пособие для ВУЗов. – М.: Высшая шк., 2000.
17. Лидин Р.А., Аликберова Л.Ю., Логинова Г.П. Неорганическая химия в вопросах. – М.: Химия, 1991. – 256 с.
18. Любимова Н.Б. Вопросы и задачи по общей и неорганической химии. – М.: Высшая шк., 1990. – 244 с.
19. Химический энциклопедический словарь. – М.: 1983. – 790 с.
20. Химия. Справочные материалы. – М.: 1988. – 223 с.
21. Лукьянов А.Б. Физическая и коллоидная химия. – М.: Химия, 1980. – 224 с.

АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

Авогадро – 11, 14, 15, 22, 28, 39,157
Анаксагор – 71
Арреніус – 179, 214

Бекерель
Бекетов – 176, 179, 257
Бертолле – 24
Бойль – 10, 30, 47, 48, 74
Бор – 10, 72, 73
Больцман – 157

Вааге – 176, 179
Ван-дер-Ваальс - 108
Вант-Гофф – 179, 188, 212, 213
Волостон – 25
Вольт – 260

Гальвані – 255
Гейзенберг – 75
Гей-Люсак – 28, 30
Гельмгольц – 159, 185
Гесс – 154, 163
Гіббс – 161, 158, 159, 183, 185, 214, 285
Гульдберг – 176, 179
Гунд – 81

Дальтон – 10, 6, 10, 24, 25, 32, 71
Даніель – 258, 260
Де-Бройль – 75
Девісон – 75
Демокрит – 10, 71
Дженер - 75
Джоуль – 152
Дюлонг – 35, 54

Ейнштейн -23, 72, 74
Епікур – 10

Каблуков – 214
Канніцаро – 35, 36, 53
Кар – 10
Карно – 156
Кистяковський – 214
Клапейрон – 22, 30, 31, 47, 48, 212
Клаузіус – 156, 157
Клечковский – 82, 83, 85, 86
Курнаков – 24

Лавуазьє – 23, 71, 154
Лаплас- 154
Ле-Шательє – 185, 186, 189, 229
Левкіпп – 10
Лекранше – 278,
Ломоносов – 9, 10, 22, 23, 71
Лукрецій – 10

Маріотт – 30, 47, 48
Майер - 23
Менделєєв – 9, 22, 30, 31, 47, 48, 88, 89, 91, 212, 214
Мозлі – 88

Нернст – 256,

Оствальд – 218, 228

Паулі – 80
Планк – 72, 73, 74
Полінг - 96
Пті – 35, 54
Пруст – 24

Рауль – 211, 213.
Резерфорд – 72
Рихтер – 25

Семенов – 182

Тартаковський – 75
Томсон – 71, 75

Фарадей – 273, 277

Хіншельвуд – 182
Хунд - 81

Чедвік – 72

Шредінгер – 75

Якобі – 258, 260

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

Авогадро стала – 14, 15
Активні молекули – 177
Активований комплекс – 178
Акумулятори – 279
- кислотні – 279
- лужні - 280
Алотропія – 13
Алотропна форма – 13
Анод – 269
- нерозчинний – 269
- розчинний – 270
Атом(и) – 11
- будова – 91
- маса – 14
- моделі – 72, 73
Атомна відносна маса – 13
Атомна одиниця маси – 13

Бертоліди – 24

Валентних зв’язків метод – 98
Валентні електрони – 79, 86
Валентність – 16, 17, 33
Ван-дер-Ваальса сили – 107
Взаємодія
- диполь-дипольна – 107
- дисперсна – 108, 109
- індукційна – 108, 109
- орієнтаційна – 107, 109
Відновлення – 244
Відновники – 243, 247, 248
Водневий показник – 220

Газова стала – 32
Гальванічні елементи – 255
- Данієля-Якобі – 259
- Вольта – 260
- Дихроматний – 278
- Лекранше – 278
Гальванопластика – 274
Гальваностегія – 274
Гібридизація атомних орбіталей – 101
Гідриди металів – 118
Гідроксиди – 120
- амфотерні – 120, 130
- кислотні – 120, 124
- основні – 120, 121
Гідроліз солей – 224
- константа – 227
- ступінь – 227
Густина відносна газу – 32

Дальтоніди – 24
Деполяризація – 260
Дипольний момент – 100
Дисоціація
- води – 220
- електролітична – 214
- кислот – 215
- комплексних сполук – 218
- основ – 216
- солей – 217
- ступінчаста – 216, 217

Еквівалент
- відновника – 246
- кількість речовини – 16, 25, 48
- молярна маса – 15, 16, 26
- молярний об'єм – 16, 26
- окисника - 246
- фактор – 15, 16, 26, 27
- хімічний речовини – 15, 16, 25
Електрод
- водневий – 258
- кисневий – 258
Електроліз - 269
Електроліти – 121, 124, 213
Електрон – 71
Електронегативність – 93, 94, 96, 99
Елемент хімічний – 11, 12
Енергетичний підрівень - 76
- рівень - 75
Енергія
- активації – 177
- вільна – 157
- внутрішня – 149, 151
- Гельмгольца – 159, 185
- Гіббса – 158, 159, 183
- електрична – 255
- зв’язана – 157

- зв’язку – 99
- йонізації – 93
- сольватації – 214
- спорідненості до електрону - 93
Ентальпія – 149, 153
- утворення стандартна – 154, 155
- хімічної реакції – 154, 155
Ентропія – 149, 157

Закон(и)
- Авогадро – 28
- Бойля-Маріотта - 30
- Вант-Гоффа - 212
- Гей-Люссака (об’ємних відношень) – 28, 30
- Гесса – 154
- діючих мас – 176
- Джоуля – 152
- еквівалентів – 25
- збереження маси – 23
енергії – 23
матерії – 23
- кратних відношень – 24
- Лавуазьє-Лапласса – 154
- Мозлі – 88
- Оствальда – 218
- парціальних тисків (Дальтона)- 32
- періодичний Д.І. Менделєєва – 88, 89
- Рауля – 211
- сталості складу – 24
- термодинаміки – 152, 153, 154
- термохімічні – 154
- Фарадея - 273

Індекс - 17
Індикатори – 127, 221

Йони – 11
Йонний добуток води - 220

Каталіз - 179
- гетерогенний – 180
- гомогенний – 180
- каталізатор – 179
- ферментативний – 180
Катод – 269
Квант – 73
Квантові числа – 75, 76, 77,80
Кислоти – 124, 125, 139, 140, 216
Кислотність основ - 122
Кількість речовини - 13
Класи неорганічних сполук - 113
Константа дисоціації - 218
- хімічної рівноваги – 183, 184
- швидкості реакції - 177
Концентрація розчину – 193
- масова – 194
- моляльна – 194
- молярна – 194
- молярна еквівалента – 195
- об’ємна – 194
- процентна – 193
- рівноважна – 183, 256
- розрахунки – 196 – 289
Корозія - 285
- біохімічна – 289
- електрокорозія – 285
- електрохімічна – 285, 287
- інгібітор – 289
- стимулятор – 288
- хімічна – 285, 286
Кристалічні гратки – 108, 109
Коефіцієнт ізотонічний – 213

Луги – 114, 121
Лужні метали – 90
Лужноземельні метали - 90

Метод Канніцаро – 36
Молекула – 11
- маса - 15
Молекулярна відносна маса – 13
Моль – 14, 17
Молярна маса – 14, 26, 33
Молярний об'єм – 14, 26
Молярних орбіталей метод - 98

Неелектроліти – 211, 213
Нейтрони - 72
Номер порядковий - 88

Окиснення – 243

Окисники – 244, 247
Окисно-відновна двоїстість – 248
Оксиди – 113
- амфотерні – 92, 115, 117
- кислотні – 92, 115
- основні – 92, 114
- індиферентні – 92
Орбіталі – 76
Осмос - 212
Основи - 216
- нерозчинні у воді - 123
Основність кислоти – 125

Парціальний тиск – 32
Перенапруга – 273
- воднева – 272
- киснева – 273
Період - 89
Періодична система Д.І. Менделєєва–89
Підгрупа – 89
Планка стала – 73
Покриття анодне – 290
- катодне – 290
Поле – 12
Поляризація – 260
- хімічна – 260
- концентраційна – 260
- електрохімічна – 171
Постулати Бора – 73
Потенціал(и)
- відновний води - 270
- водневий стандартний – 256, 258
- електродний стандартний – 256
- електродний рівноважний – 256
- електрохімічні - 256
- ізобарно-ізотермічні (Гіббса) – 158, 185
- ізохорно-ізотермічні (Гельмгольца) – 159, 185
- йонізаційний – 93
- окисний води – 271
- термодинамічні – 161, 162, 163
- хімічний – 265
Правило(а)
- Вант-Гоффа – 179
- Гесса - 154
- Дюлонга і Пті – 35, 54
- Клечковського – 82
- Хунда - 81
Принцип
- Ле-Шательє – 185
- найменшої енергії - 82
- невизначенності Гейзенберга – 75
- Паулі - 81
Протон - 71

Реакції
- внутрішньомолекулярні – 248
- гетерогенні – 175
- гомогенні – 175
- екзо-(ендо)термічні – 20, 150
- електрохімічні – 255
- заміщення – 18
- каталітичні – 179
- ланцюгова – 181
- міжмолекулярні - 248
- нейтралізації – 126
- необоротні (оборотні) – 19, 182
- обміну – 19, 223
- окисно-відновні – 20, 243
- радикальні – 181
- розкладу – 18
- самоокиснення – самовідновлення – 248
- сполучення – 18
- фотохімічні – 181
Речовина
- проста – 12
- складна – 12
Рівняння
- Арреніуса – 179
- Де-Бройля – 74
- Ейнштейна – 74
- електронно-йонні
- йонні
- Менделєєва-Клапейрона – 31, 47
- Нернста – 257, 257
- Планка - 74
- термохімічні – 150, 155
- хімічні – 17
Робота - 152

Розчини – 193
- ідеальний – 211
- ізотонічні – 212
- склад – 193
Розчинність
- добуток – 222
Ряд
- в періодичній системі – 89, 90
- витиснення металів – 265
- стандартних електродних потенціалів – 265

Символ – 17
Система
- відкрита – 149
- гетерогенна - 149
- гомогенна – 149
- закрита (ізольована) – 149
- термодинамічна – 149
Солі – 132
- кислі – 132, 133
- комплексні – 132, 133
- основні – 133
- середні – 132
  прості – 132
  змішані – 132
  подвійні - 132
Сольватація – 214
Спін – 77
Спектри
- атомні – 72
- лінійчасті – 72
Стехіометрія – 22
Стехіометричні коефіцієнти – 17
- кількості – 18
- розрахунки – 18
Ступінь
- дисоціації – 214
- окиснення – 243, 247

Теорія
- активації – 177
- атомно-молекулярна – 10
- Бора – 73
- гібридизації – 101
- електролітичної дисоціації – 214
- квантово-хвильова – 74
- корпускулярна - 10
Теплоємність атомна – 35, 53
- питома – 53
Теплота – 152
- утворення – 151
- згоряння – 151, 156
Термодинаміка - 148
Термодинамічна функція стану - 152
Термохімічні розрахунки – 163
Титр – 149

Фаза – 149
Ферменти – 180
Формула
- графічна – 113, 114, 117, 129, 141
- електронна атома – 82, 83, 84
- електронна йонів – 84
- емпірична – 17
- структурна – 17
- хімічна – 17, 50

Хімічний зв’язок – 98
- водневий – 106
- донорно-акцепторний – 105
- йонний – 106
- ковалентний – 99, 100
металевий – 106
- неполярний(полярний) – 100
Хімічна кінетика – 175
Хімічна рівновага – 182
- динамічна – 183
- зрушення – 185
- константа – 183, 184

Частка масова – 42, 193
- об’ємна – 45, 194
- молярна – 193

Швидкість хімічної реакції - 175
- константа - 177

Явища
- фізичні – 18
- хімічні – 18
Ядро – 72

Навчальне видання

Герасименко Галина Іванівна

ХІМІЯ. ПРАКТИЧНИЙ КУРС

Навчальний посібник

Підп. до друку 10.06.2009 Формат 60х80-16
Умовн. друк. арк. 17,67. Наклад 200 прим. Зам. № 439
Видавництво та друкарня "ТЕС"
(Свідоцтво ДК № 771) Одеса, Канатна 81/2
Надруковано з готового оригінал-макета

Надруковано з готового оригінал-макета

Одеський державний екологічний університет,
65016, м. Одеса, вул. Львівська, 15