

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ  
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**В.В. Костік**

**ХІМІЯ  
З ОСНОВАМИ БІОГЕОХІМІЇ  
частина I**

**Конспект лекцій**

**О д е с а – 2012**

**В.В. КОСТИК**

**ХІМІЯ**

**З ОСНОВАМИ БІОГЕОХІМІЇ**

частина I

Конспект лекцій

Одеса – 2012

ББК 24:28.072  
К72  
УДК 54:550.47

*Рекомендується  
до використання у навчальному процесі  
в електронному вигляді  
протокол №10 від 29.11.2012 р.*

**Костік В.В.**

- K72** Хімія з основами біогеохімії: Конспект лекцій. Частина I – Одеса: Вид-во ОДЕКУ, 2012. – 108 с.

В конспекті лекцій викладені основні теоретичні положення загальної хімії з урахуванням сучасного стану науки та досягнень у галузі методики викладання цієї дисципліни для студентів нехімічних вузів. Для успішного закріплення теоретичних знань розгляд кожної теми завершується питаннями для самостійної роботи студентів.

Конспект лекцій використовується для денної та заочної форми навчання.

## ВСТУП

*Хімія – природна наука, тобто наука, що вивчає природу.*

Поняття «природа» перш за все, визначається як навколошній світ у всій нескінченній різноманітності своїх проявів. Згідно іншого визначення, природа в широкому значенні — весь матеріально-енергетичний і інформаційний світ Всесвіту, сукупність умов існування людського суспільства. Ясно, що, згідно з цим визначенням, до природи відносяться не тільки всі живі організми, що мешкають на Землі, але і всі неживі компоненти середовища, включаючи літосферу, в якій зосереджені найважливіші сировинні і енергетичні ресурси, а також людське суспільство з його виробництвом як природний і закономірний етап еволюції живої матерії у Всесвіті.

Задачею світової спільноти є розумне перетворення природи, створення екологічно чистих технологічних процесів і виробництв, раціональне використування природних ресурсів на користь людей, що нині живуть, і майбутніх поколінь. Необхідно визначити численні джерела забруднення навколошнього середовища розробити їх класифікацію, вивчити будову, склад, фізичні та хімічні властивості, їх токсичність, ГДК і т.д. Для цього вже зараз необхідно поставити наші відносини з природою на строго наукову основу.

Останнім часом набули поширення такі поняття, як «інженерна екологія», «промислова екологія», «технічна екологія» і т.п. Під інженерною екологією, наприклад, розуміється система інженерно-технічних заходів, направлених на збереження якості середовища в умовах промислового виробництва, що зростає. Проте фактично існують дві різні групи задач: задачі екологічні і задачі інженерні, причому перші можуть розв'язуватися за допомогою других. Таким чином, йдеться не про якісь нові напрями розвитку екології, а про інженерну охорону навколошнього середовища або про інженерну охорону природи.

Цілком зрозуміло, що успішне вирішення екологічних задач інженерними методами можливе лише в тому випадку, якщо фахівець володіє певними знаннями в області хімії, що дозволяють йому оцінювати своє виробництво з екологічних позицій, тобто володіє необхідним кожному екологічним мисленням.

Тому однією з основних дисциплін, що викладаються у вузах, безпосередньо пов'язаних з екологічною підготовкою фахівців, є **хімія**.

## ТЕМА І. ОСНОВНІ ЗАКОНИ ХІМІЇ

*Хімія – це наука про речовини і їх хімічний рух, тобто хімічне перетворення одних речовин в інші.*

Речовина – це вид матерії, що має за даних умов певні фізичні властивості.

### 1.1. ЗАДАЧІ, ЦІЛІ І ВЗАЕМОЗВ'ЯЗОК ХІМІЇ З СУМІЖНИМИ НАУКАМИ

Хімія ділиться на розділи, які відрізняються за своїми задачами і методами роботи, але пов'язані між собою і мають ряд межових областей.

#### НАЙВАЖЛИВІШІ РОЗДІЛИ ХІМІЇ

<i>Розділ хімії</i>	<i>Предмет дослідження</i>
Неорганічна хімія	Елементи та їх сполуки (за винятком тих, що містять карбон та його сполуки, які вивчає органічна хімія)
Органічна хімія	Сполуки карбону (за винятком оксидів карбону, карбонової кислоти і її солей, карбідів і деяких інших простих сполук карбону)
Теоретична, загальна і фізична	Будова речовини, фізичні явища і закономірності перебігу хімічних реакцій
Термохімія	Перетворення енергії при хімічних реакціях
Електрохімія	Взаємозв'язок між хімічними реакціями і електричними явищами
Колоїдна хімія	Дисперсні системи та їх властивості, поверхневі явища що відбуваються на межі поділу фаз
Хімічна технологія	Застосування хімічних знань і методів роботи до технологічних виробничих процесів і необхідне для цього промислове устаткування
Аналітична хімія	Якісне і кількісне визначення речовин
Препаративна хімія	Отримання речовин
Біохімія	Хімічні реакції в живих організмах
Хімія навколошнього середовища	Речовини – «забруднювачі» природного і антропогенного походження, особливості їх поведінки в навколошньому середовищі і способи їх утилізації і знешкодження

Аналізуючи цей далеко неповний перелік розділів хімії, легко переконатися у тому, що саме хімія обґрунтовано вважається науковою базою охорони навколошнього середовища, оскільки об'єктом її дослідження є фізичні, хімічні і біологічні параметри функціонування природних систем.

Хімія посідає центральне місце серед природничих наук. Вона поєднує абстрактні фізичні та хімічні уявлення з біологічними і геологічними процесами, явищами живої та неживої природи.

Природнича наука	Об'єкти дослідження	Форма руху об'єктів дослідження
ХІМІЯ	речовина	хімічна
ФІЗИКА І АСТРОНОМІЯ	фізичні тіла і поля	механічна, фізична
БІОЛОГІЯ	організми,	
ФІЗИЧНА ГЕОГРАФІЯ	рослинні і тваринні екосистеми	
ЕКОЛОГІЯ	і біосфера	біологічна

Хімічна форма руху матерії — це вища єдність фізичних форм, але вона є нижчою за біологічну. Багато хімічних перетворень відбувається під дією фізичних факторів — теплоти, електричного струму, випромінювання тощо. Біологічні зміни обумовлені послідовними хімічними реакціями.

Хімічні знання необхідні всім людям, незалежно від їх фаху, з багатьох причин. Так, без хімічних знань неможливе формування наукового світогляду, бо ці знання забезпечать раціональну поведінку, а в багатьох випадках і елементарну безпеку в повсякденному житті та діяльності в усіх галузях виробництва, культури, науки, не пов'язаних з хімією безпосередньо. Хімія — це основа екологічних знань, які необхідні для збереження природного середовища, а крім цього, знання хімії потрібно для усвідомлення її ролі у вирішенні сировинних, енергетичних, харчових та медичних проблем людства, а також для запобігання хемофобії населення.

Хімія має велике практичне значення. Ще багато тисячоліть тому людина використовувала хімічні явища при виготовленні ліків, виплавці металів з руд, отриманні сплавів і так далі. Ще в 1751 р. Ломоносов в своєму знаменитому “Слове о пользе химии” писав:

“Широко распостирает химия руки свои в дела человеческие. Куда ни посмотрим, куда ни оглянемся – везде обращаются перед очами нашими успехи ее применения”.

## 1.2. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЕ ВЧЕННЯ

Хімію як науку першим визначив М.В.Ломоносов. Він вважав, що хімія повинна будуватися на точних кількісних даних – “на мере и весе”. Ломоносов створив вчення про будову речовини і, тим самим, заклав основи атомно-молекулярної теорії. Вчення Ломоносова зводиться до наступних положень, вперше викладених у його роботі “Элементы математической химии”:

- Кожна речовина складається з найдрібніших, далі фізично неподільних частинок (Ломоносов називав їх *корпускулами*, згодом вони були названі *молекулами*).
- Молекули знаходяться в постійному, хаотичному русі.
- Молекули складаються з атомів (Ломоносов називав їх *елементами*).
- Атоми характеризуються певним розміром і вагою (масою).
- Молекули складаються як з однакових, так і з різних атомів.

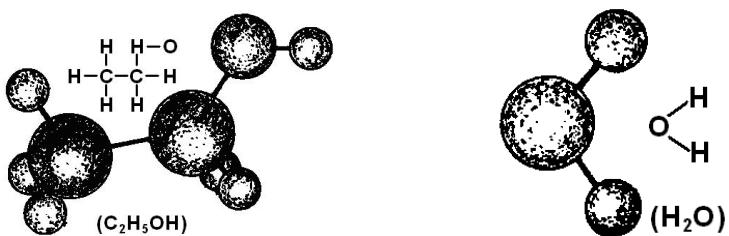
### 1.2.1. АТОМ, МОЛЕКУЛА, ХІМІЧНИЙ ЕЛЕМЕНТ, РЕЧОВИНА

*Молекула* – це найменша частинка речовини, що зберігає його склад і хімічні властивості. Молекула не може дробитися без зміни хімічних властивостей речовини. Між молекулами речовини існує взаємне тяжіння, різне в різних речовинах. Молекули в газах притягуються одна до одної дуже слабко, тоді як між молекулами рідких і твердих речовин сили притягання відносно великі. Молекули будь-якої речовини перебувають в безперервному русі. Цим явищем пояснюється, наприклад, зміна об'єму речовин при нагріванні.

*Атом* – так називають найдрібніші, хімічно неподільні частинки, з яких складаються молекули. Атом – це найменша частинка елементу, що зберігає його хімічні властивості. Атоми розрізняються зарядами ядер, масою і розмірами.

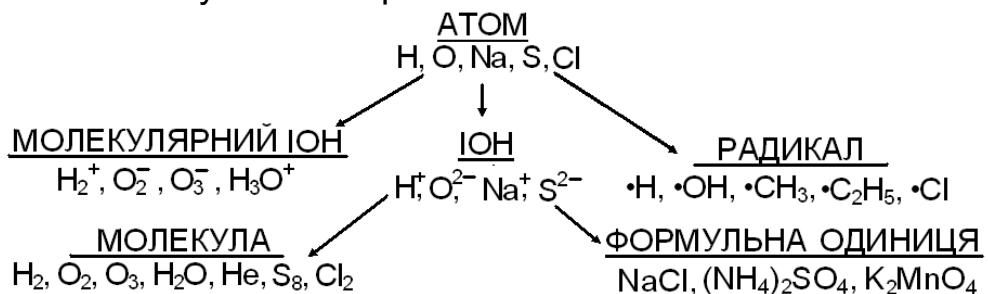
Атоми в молекулі утримуються хімічними зв'язками, що виникають внаслідок перерозподілу зовнішніх (валентних) електронів.

При написанні структурної формули молекули кожна згрупована пара електронів зображується рискою, що поєднує зв'язуванні атоми.



Мал. 1.1. Структурні формулі молекул етилового спирту і води.

При хімічних реакціях атоми не виникають і не зникають, а утворюють молекули нових речовин.



*Елемент* – (хімічний елемент) це вид атомів з однаковим зарядом ядра, хімічні властивості яких однакові, але вони можуть відрізнятися масою. Різновидів атомів одного і того ж елемента з різною масою може бути декілька, вони називаються *ізотопами*. Тому, ізотопів більше ніж хімічних елементів.

*Речовина* – це певна сукупність атомних або молекулярних частинок в будь-якому агрегатному стані (газ, рідина, тверде тіло).

*Проста речовина* – це речовина, що складається з атомів одного і того ж хімічного елемента. Один і той же елемент може утворювати декілька простих речовин ( $O_2$  – кисень,  $O_3$  – озон).

Необхідно розрізняти поняття “*хімічний елемент*” і “*проста речовина*”. Фізичні властивості, характерні для простої речовини, хімічному елементу приписати не можна.

Сучасне трактування основних положень атомно-молекулярного вчення наступне:

1. Всі речовини складаються з атомів.
2. Атоми кожного виду (елементу) однакові між собою, але відрізняються від атомів будь-якого іншого виду (елемента).
3. При взаємодії атомів утворюються молекули: гомоядерні (при взаємодії атомів одного елемента) або гетероядерні (при взаємодії атомів різних елементів).
4. При фізичних явищах молекули зберігаються, при хімічних – руйнуються; в хімічних реакціях атоми зберігаються.
5. Хімічні реакції полягають в утворенні нових речовин з тих же атомів, з яких складаються первинні речовини.

### 1.2.2. АТОМНА МАСА. МОЛЕКУЛЯРНА МАСА

За одиницю атомної маси прийнята  $1/12$  частка маси атома ізотопу *карбону*  $^{12}C$  – це так звана *атомна одиниця маси* (а. о. м.).

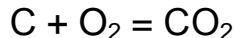
Маса атома або молекули, віднесена до цієї одиниці, називається *відносною атомною* або *молекулярною масою* і позначається відповідно  $A_r$  або  $M_r$  (де  $r$  – від слова «relative» – *відносний*). Відносна молекулярна маса  $M_r$  молекули дорівнює сумі відносних атомних мас  $A_r$  всіх атомів, які складають молекулу. У системі СІ ці відносні маси – є безрозмірними величинами. З іншого боку, 1 а.о.м. – це величина, обернена числу Авогадро, тобто  $1/N_A$  грам. Такий вибір атомної одиниці маси зручний тим, що молярна маса певного елементу, виражена у грамах на **моль**, цілком збігається із масою цього елементу, вираженою в а.о.м. Наприклад:

$$M_r(H_3PO_4) = (3 \times 1) + 31 + (4 \times 16) = 98 \text{ г/моль.}$$

Якщо речовина побудована з атомів або іонів (наприклад, кварц  $SiO_2$  або кухарська сіль  $NaCl$ ), то  $M_r$  визначається як відносна формульна маса, що відображає склад речовини, але не молекули.

### 1.2.3. МОЛЬ – КІЛЬКІСТЬ РЕЧОВИНИ

У хімічну реакцію вступають атоми або молекули вихідних речовин, і для того, щоб вони прореагували повністю, необхідно дотримати певні кількісні співвідношення між ними. Наприклад, для повного згорання певної кількості вугілля у кисні за реакцією:



на один атом карбону йде одна молекула кисню. Але оскільки відлічувати атоми і молекули неможливо, так само не можна відміряти їх кількість в а.о.м.. З цією метою використовується спеціальна фізична величина – *кількість речовини*.

*Кількість речовини (n)* – це фізична величина, визначувана числом структурних частинок, що містяться в цій речовині (атомів, молекул, іонів, електронів, протонів і ін.). Одиноцею виміру кількості речовини є **моль**.

Моль дорівнює такій кількості речовини, в якій міститься стільки ж її структурних частинок, скільки атомів міститься у 12 г карбону.

Маса 1 моль речовини в грамах, або відношення маси речовини до його кількості, називається **молярною масою (M)**:

$$M = m/n,$$

де  $m$  – маса речовини, в грамах;  $n$  – кількість речовини, в моль.

Отже, одиниця молярної маси – грам на моль (г/моль).

Наведена формула дозволяє легко визначати масу речовини, знаючи її молярну масу та кількість.

Об'єм 1 моль речовини, або відношення об'єму речовини, до її кількості називається **молярним об'ємом ( $V_m$ )**:

$$V_m = V/n,$$

де  $V$  – об'єм речовини, в літрах.

Молярний об'єм виражається в літрах на моль (л/моль). Для усіх газоподібних речовин, узятих за  **нормальніх умов (н.у.)**, молярний об'єм однаковий і складає 22,4 л/моль.

В рівняннях хімічних реакцій коефіцієнти вказують на відношення числа моль речовин, що вступили в реакцію. Якщо ж ці речовини – гази, то коефіцієнти виражають відношення їх об'ємів. Наприклад, з рівняння реакції



вітікає, що при утворенні води гідроген і кисень реагують при відношенні молів або об'ємів 2 : 1. Це співвідношення збережеться, якщо рівняння реакції записати так



тобто коефіцієнти можуть бути і дробами.

1 моль будь-якої речовини містить  $6,02 \times 10^{23}$  атомних одиниць маси. Така величина має назву – **постійна Авогадро**.

### 1.3. ОСНОВНІ ХІМІЧНІ ПОНЯТТЯ

#### 1.3.1. ФІЗИЧНІ І ХІМІЧНІ ЯВИЩА

Речовина при певних умовах має постійні фізичні властивості. Тобто, зі зміною умов, властивості речовини міняються. Всі зміни, що відбуваються з речовиною, прийнято називати **явищами**. Явища бувають фізичні і хімічні. Треба вміти їх розрізняти.

**Фізичними** називають такі явища, які призводять до зміни, наприклад, температури речовини або агрегатного стану. Хімічний склад речовин в результаті фізичного явища не змінюється.

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

**Хімічними** називають такі явища, при яких відбувається зміна складу і властивостей речовини. Хімічні явища також називають **хімічними реакціями**. В результаті хімічних реакцій одні речовини перетворюються на інші, тобто утворюються молекули нових речовин, але атоми при хімічних реакціях залишаються незмінними.

Прикладом може служити термічне розкладання **вапняку**:



#### 1.3.2. ПОНЯТТЯ ПРО ВАЛЕНТНІСТЬ

Стикаючись з формулами різних сполук (наприклад,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ), неважко відмітити, що число атомів одного і того ж елементу в молекулах різних речовин різне. Властивість атома елемента утворювати сполуку з певною кількістю атомів іншого елемента отримала назву **валентність**.

Поняття про валентність було введене в хімію в середині XIX століття. Зв'язок між валентністю елемента і його положенням в періодичній системі був встановлений Менделєєвим. Крім цього, він ввів поняття про змінну валентність.

З розвитком теорії будови атомів і молекул поняття валентності отримало фізичне обґрунтування. Валентність – складне поняття, тому існує декілька визначень валентності, які виражають різні сторони цього поняття. Ось найбільш загальне визначення:

**«Валентність – це властивість атома одного елемента приєднувати, утримувати або заміщати в хімічних реакціях певну кількість атомів іншого елемента».**

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

**«Валентність – це властивість атома даного елемента приєднувати або заміщати певну кількість атомів гідрогену».**

Але як бути в тих випадках, коли елемент не сполучається з

гідрогеном? Тоді валентність шуканого елемента визначається по елементу, валентність якого відома. Найчастіше її знаходять по кисню, оскільки валентність його у переважаючій більшості сполук дорівнює двом. Тому, знаючи склад або формулу кисневих сполук того або іншого елемента, можна визначити його валентність. Наприклад, валентність по кисню в сполуках  $N_2O$ ,  $CO$ ,  $SiO_2$ ,  $SO_3$  дорівнює: нітрогену – I, карбону – II, силіцию – IV, сульфуру – VI.

Необхідно зазначити, що більшість елементів проявляють в різних своїх сполуках *змінну валентність*. Так, карбон утворює з киснем два оксиди: монооксид карбону  $CO$  і діоксид карбону  $CO_2$ . У монооксиді карбону валентність карбону рівна II, а в діоксиді – IV.

### 1.3.3. ЗАКОН ЗБЕРЕЖЕННЯ МАТЕРІЇ ТА ЕНЕРГІЇ М.В. ЛОМОНОСОВА

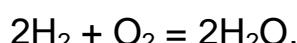
Вперше його висловив М.В. Ломоносов в листі до *Ейлера* від 5 червня 1748р, який було опубліковано російською мовою в 1760р:

*“Все перемены, в натуре случающиеся, такого суть состояния, что, сколько чего у одного тела отнимется, столько присовокупится к другому, ежели где убудет несколько материи, то умножится в другом месте ... . Сей всеобщий закон простирается и в самые правила движения; ибо тело, движущее своей силой другое, столько же онъя у себя теряет, сколько сообщает другому, которое от него движение получает ... ”*

Мова архаїчна, але визначення не застаріле, у природі все зберігається – і матерія, і енергія.

У сучасній трактовці закон збереження маси формулюється таким чином: *маса речовини, що вступила в реакцію, дорівнює масі речовин, що утворилися внаслідок реакції.*

Із закону збереження маси виходить, що атоми елементів при хімічних реакціях зберігаються, тобто не виникають ні з чого, так само як і не зникають в нікуди. Наприклад, в реакції:

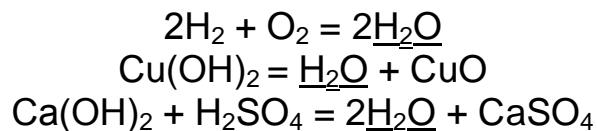


скільки атомів гідрогену вступає в реакцію, стільки їх залишиться і після реакції, тобто число атомів елемента в початкових речовинах дорівнює числу їх в продуктах реакції.

### 1.3.4. ЗАКОН СТАЛОСТІ СКЛАДУ

Цей закон був відкритий французьким хіміком *Прустом* у 1799 р: *всяка чиста речовина (хімічна сполука), яким бы шляхом вона не була отrimана, має строго певний i постійний склад (якісний i кількісний).*

Наприклад, вода може бути одержана внаслідок наступних хімічних реакцій:



Ясно, що молекула води, яка одержана різними способами, завжди складається з двох атомів гідрогену і одного атома кисню. Цей закон суворо виконується лише для речовин молекулярної будови. Такі сполуки називають *стехіометричними* або *далтонідами*.

Існують речовини, які утворені не з молекул, а з атомів або іонів (наприклад, кухарська сіль NaCl). Склад таких сполук залежить від технології їх отримання (дотримання температурного режиму, умов кристалізації та ін.), тому вони не підлягають закону сталості складу. Такі сполуки називають *бертоліди*.

### 1.3.5. ЗАКОН ЕКВІВАЛЕНТІВ (I. Pixter)

*Еквівалент речовини* або *еквівалент* – це реальна або умовна частка, яка може приєднувати, вивільняти або іншим способом бути еквівалентна катіону водню в іонообмінних реакціях або електрону в окислюально-відновних реакціях.

Хімічні елементи з'єднуються один з одним в строго певних кількостях, відповідних їх еквівалентам. Закон еквівалентів формулюється так: *речовини реагують між собою пропорційно їх молярним масам еквівалентів.*

*Молярною масою еквівалента* або *еквівалентною масою E* називають масу одного моля еквівалента.

Поняття еквівалента можна поширити і на складні сполуки. Це можливо завдяки тому, що між валентністю елемента в сполуці, молярною масою його атомів і його еквівалентною масою існує просте співвідношення: *еквівалентна маса елемента дорівнює молярній масі його атомів, що ділиться на валентність елемента в даній сполуці.*

Хімічний еквівалент елемента –  $E_{\text{ел}} = \frac{\text{Молекулярна маса (}M_{\text{ел}}\text{)}}{\text{валентність}}$ ;

кислоти –  $E_{\text{k-mi}} = \frac{\text{Молекулярна маса (}M_{\text{k-mi}}\text{)}}{\text{основність k-mi}}$ ;

основи (луги) –  $E_{\text{осн}} = \frac{\text{Молекулярна маса (}M_{\text{осн}}\text{)}}{\text{кислотність осн.}}$

учасника окислюально-відновної реакції –

$$E_{\text{O.v}} = \frac{\text{Молекулярна маса (}M_{\text{сполуки}}\text{)}}{\text{число електронів}}$$

### 1.3.6. ЗАКОН КРАТНИХ ВІДНОШЕНЬ (Д. Дальтон)

Законом кратних відношень є подальший розвиток закону еквівалентів, заснований на аналізі багатьох хімічних сполук, що утворюються при взаємодії двох будь-яких хімічних елементів.

Закон кратних відношень Дальтон сформулював так:

«Якщо два елементи утворюють між собою декілька молекулярних сполук, то маса одного елемента, що припадає на одну й ту ж масу іншого, відносяться між собою як невеликі цілі числа».

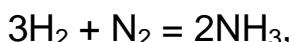
Так, наприклад, при взаємодії нітрогену з киснем утворюються п'ять оксидів. У таблиці наведені співвідношення компонентів у молекулах утворених оксидів, які добре ілюструють закон Дальтона.

Склад відповідних молекул оксидів нітрогену	N <sub>2</sub> O	NO	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
На 1 грам нітрогену в молекулах оксидів доводиться грам кисню	0,57	1,14	1,71	2,28	2,85
Співвідношення нітроген : кисень в утворених молекулах оксидів	2:1	1:1	2:3	1:2	2:5

### 1.3.7. ЗАКОН ОБ'ЄМНИХ ВІДНОШЕНЬ (Ж. Гей-Люссак)

«За рівних умов, об'єми вступаючих у реакцію газів відносяться один до одного і до об'ємів газоподібних продуктів, що утворюються, як невеликі цілі числа».

Так, наприклад, в реакції утворення аміаку з простих речовин – гідрогену та нітрогену:



відношення об'ємів гідрогену, нітрогену і аміаку складає, відповідно 3:1:2.

### 1.3.8. ЗАКОН АВОГАДРО

«У рівних об'ємах будь-яких газів, узятих за одинакових умов, міститься однакове число молекул».

Із закону Авогадро витікають два слідства:

1. Однакове число молекул будь-яких газів за одинакових умов займають одинаковий об'єм.
2. Відносна густина одного газу по іншому рівна відношенню їх молярних мас.

Число Авогадро – число частинок в одному молі будь-якої речовини:  $N_A = 6,02 \times 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>.

Молярний об'єм – об'єм моля будь-якого газу за нормальніх умов, складає  $V_A = 22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

## 1.4. ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ПЕРІОДИЧНОГО ЗАКОНУ Д. І. МЕНДЕЛЄЄВА

За основу класифікації хімічних елементів Менделєєв прийняв масу їх атомів. Розташовуючи відомі на той час елементи:

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
H 1.01	Be 9.01	B 10.8	C 12.0	N 14.0	O 16.0	F 19.0			
Li 6.94	Mg 24.3	Al 27.0	Si 28.1	P 31.0	S 32.1	Cl 35.5			
K 39.1	Ca 40.1		Ti 47.9	V 50.9	Cr 52.0	Mn 54.9	Fe 55.9	Co 58.9	Ni 58.7
Cu 63.5	Zn 65.4			As 74.9	Se 79.0	Br 79.9			
Rb 85.5	Sr 87.6	Y 88.9	Zr 91.2	Nb 92.9	Mo 95.9		Ru 101	Rh 103	Pd 106
Ag 108	Cd 112	In 115	Sn 119	Sb 122	Te 128	I 127			
Ce 133	Ba 137	La 139		Ta 181	W 184		Os 194	Ir 192	Pt 195
Au 197	Hg 201	Ti 204	Pb 207	Bi 209					
			Th 232		U 238				

в порядку зростання їх атомних мас (поняття маса і вага у той час ще не розрізняли), Менделєєв виявив, що властивості елементів періодично повторюються. У 1869 р. Менделєєва відкрив періодичний закон і в 1871 р. сформулював його так:

«Фізичні і хімічні властивості елементів, що виявляються у властивостях простих і складних тіл, ними утворюваних, стоять в періодичній залежності від їх атомної ваги».

Зараз основною характеристикою, що визначає належність атома до того або іншого елемента, є не маса, а заряд ядра атома, який відповідає порядковому номеру елемента в періодичній системі. Тому сучасне формулювання періодичного закону таке:

«Властивості простих речовин, а також форми і властивості сполук хімічних елементів знаходяться в періодичній залежності від заряду ядер атомів елементів або від порядкового номера елементів».

Дійсно, аналізуючи характеристики елементів другого періода, легко переконатися в тому, що по мірі зростання зарядів ядер, властивості елементів від літію до неону змінюються в абсолютно певному напрямі. Так, валентність по оксидену від літію до нітрогену у кожного подальшого елемента збільшується на

одиницю, а валентність по гідрогену від *карбону* до *фтору*, навпаки, зменшується на одиницю. Металеві властивості від *літію* до *фтору* поступово слабшають, а неметалічні – посилюються.

Властивості елементів третього періоду – від *натрію* до *аргону* значною мірою повторюють властивості елементів другого періоду. Причому повторення виявляється в певній послідовності: *натрій* повторює властивості *літію*, *магній* – *берилію*, *алюміній* – *бору* і так далі. Наступний за *аргоном* *калій* (четвертий період) повторює властивості *натрію* і *літію*, *кальцій* – *магнію* і *берилію*, інакше кажучи, властивості елементів періодичної системи повторюються. Цю періодичність не можна розглядати як просте повторення властивостей. Всю сукупність елементів можна представити у вигляді єдиної системи – *періодичної системи хімічних елементів*.

Проте властивості елементів повторюються в різному ступені.

Якщо в трьох перших періодах (вони отримали назву *малі періоди*) із збільшенням порядкового номера всі хімічні властивості елементів змінюються послідовно, то у *великих* періодах (з четвертого по незакінчений сьомий період) деякі властивості елементів повторюються усередині періоду.

Періодичну систему хімічних елементів можна відобразити у формі таблиці, так щоб схожі по властивостях елементи опинилися строго один під одним. У такій таблиці *малі* періоди виявляються розділеними – по 2 елементи на початку і по 6 в кінці таблиці. Між ними в четвертому і п'ятому періодах по 10 елементів, в шостому – 32 елементи (14 *лантаноїдів* разом з *лантаном* розміщуються в одній клітині); всього 10 стовпців.

Елементи з схожими властивостями у вертикальних стовпцях цієї таблиці утворюють підгрупи. Підгрупи з елементами другого і третього малих періодів називаються головними, а останні – побічними. Всього в таблиці 8 головних і 8 побічних підгруп: всього 16. Головні підгрупи позначаються індексом “A” – IA, IIA . . . . Побічні підгрупи позначаються індексом “B” – IB, IIB і так далі.

У підгрупу IIIB входять по 14 елементів сімейства *лантаноїдів* і *актиноїдів*, винесені у вигляді окремих рядків за межі основної таблиці. Це відбувається тому, що елементи цих сімейств мають велику схожість хімічних властивостей і розміщуються в одній клітині основної таблиці.

У скороченій формі таблиці періодичної системи головні і побічні підгрупи поєднані в одну групу, але зрушенні по горизонталі таким чином, що елементи головних і побічних підгруп утворюють окремі стовпці. Великі періоди в скороченій формі таблиці утворюють два рядка. Найчастіше використовується саме скорочена форма таблиці, через її компактність і зручність використання.

## ПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТА

1. Що є об'єктами вивчення в хімії?
2. Що прийняте за атомну одиницю маси?
3. Що позначають індекси при символах елементів?
4. Чим пояснюється електронейтральність атома?
5. Що таке валентність і ступінь окислення елемента?
6. Як називаються маси молю простої і складної речовини?
7. Чим відрізняється проста речовина від складної?
8. Сформулюйте закони стехіометрії?
9. У чому відзнака дальтонідів від бертолідів?
10. На які найважливіші класи діляться неорганічні сполуки?
11. Назвіть наступні сполуки  $K_2O_2$ ,  $NaH_2PO_4$ ,  $BaSO_4$ ,  $Al(OH)_2Cl$ .
12. Дайте визначення еквівалента.
13. Скільки молекул  $CO_2$  міститься в 1 літрі повітря при н.у., якщо його об'ємна частка складає 0,03%?
14. Дайте визначення термінам "катіон" і "аніон".
15. Поясніть різницю у формулюваннях періодичного закону, наданих Д.І. Менделєєвим і сучасних.

## ТЕМА II. ХІМІЧНА БУДОВА РЕЧОВИНИ

### 2.1. ЕЛЕКТРОННА БУДОВА АТОМА

#### 2.1.1. МОДЕЛЬ БУДОВИ АТОМА

Наукові дослідження, що проводилися в кінці XIX – початку XX ст., дозволяють уявити наступну модель будови атома:

- 1) в центрі атома знаходитьться позитивно заряджене ядро;
- 2) весь позитивний заряд і майже вся маса атома зосереджені в його ядрі;
- 3) ядра атомів складаються з протонів і нейтронів (нуклонів). Число протонів в ядрі дорівнює порядковому номеру елемента в періодичній таблиці, а сума чисел протонів і нейтронів відповідає його масовому числу;
- 4) за відомих умов нейtron може перетворюватися на протон і електрон і навпаки;
- 5) довкола ядра по замкнутих орбіталях обертаються електрони. Число електронів дорівнює позитивному заряду ядра, тобто числу протонів.

#### 2.1.2. ІЗОТОПИ. ІЗОБАРИ. ІЗОТОНИ

У 1896 р. Беккерель випадково відкрив *радіоактивність*. Це було першим прикладом ядерних реакцій – перетворень ядер одного елемента на ядра іншого (ядерні реакції відносяться до фізичних явищ і тому в звичайному курсі хімії не розглядаються).

У 1910 р. англійський вчений Содді, вивчаючи радіоактивність, встановив існування атомів одного і того ж елемента з різними масами та радіоактивними властивостями. Такі атоми назвали – ізотопами. В даний час відомі ізотопи майже всіх елементів. Наприклад, *гідроген* має три ізотопи:

$^1H$  – протий;  $^2H$  – дейтерій;  $^3H$  – тритій.

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

З часу відкриття ізотопів вважають:

- 1) хімічний елемент – це вид атомів з однаковим зарядом ядра;
- 2) відносна атомна маса елемента в періодичній системі – це середнє значення атомних мас його ізотопів з урахуванням їх масових часток у природному елементі.

Тому атомна маса не може, як вважав Менделєєв, служити

головною характеристикою атома і елемента. Такою характеристикою є заряд ядра атома. Саме він визначає число електронів в нейтральному атомі, які розподіляються довкола ядра певним чином і визначають хімічні властивості атомів.

Взагалі, термін «*ізотоп*» слід використовувати тільки для позначення різновидів одного елемента. Для позначення ядер атомів з фіксованим масовим числом слід використовувати термін «*нуклід*». Так, позначення  $^{40}_{19}K$  і  $^{40}_{20}Ca$  треба читати: нукліди калію-40 і кальцію-40. Атоми різних елементів з однаковими масами називаються *ізобарами*. Існують нукліди з однаковим числом нейtronів, але різним масовим числом. Вони мають назву *ізотони* –  $^{14}_{6}C$ ,  $^{15}_{7}N$ .

## 2.2. ПОДВІЙНА ПРИРОДА ЕЛЕКТРОНА

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

У 20-х роках ХХ сторіччя було встановлено, що електрон має корпускулярно-хвильову природу. Згідно теорії Л. де Броїля (1924 р.), електрону з імпульсом  $p = \frac{m \cdot v}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$  відповідає хвильовий процес з довжиною хвилі  $\lambda = \frac{h}{p}$ ,

де  $v$  – частота хвилі;  $m$  – маса частинки;  $c$  – швидкість світла;  $h$  – стала Планки.

Експерименти показують – чим менша маса частинки, тим більша довжина хвилі.

Таким чином, характерною особливістю електронів є подвійність їх поведінки, що полягає в здатності проявляти одночасно як властивості частинок, так і властивості хвиль. Так, подібно до частинки, електрони володіють масою і зарядом, тоді як рухомий потік електронів має хвильові властивості – здатність до дифракції.

### 2.2.1. ПОНЯТТЯ ПРО ХВИЛЬОВУ ФУНКЦІЮ

Для елементарних частинок (до яких відноситься електрон) В. Гейзенберг (1927) сформулював принцип невизначеності:

неможливо одночасно визначити положення  
елементарної частинки в просторі і її імпульс.

За принципом Гейзенberга, не можна розрахувати точну траєкторію руху електрона в полі ядра, можна лише оцінити вірогідність його знаходження в атомі.

Статистичне трактування хвиль де Бройля і співвідношення невизначеностей Гейзенберга привели до висновку, що рівнянням руху в квантовій механіці, яке описує рух мікрочастинок в різних силових полях, повинно бути рівняння, з якого би виходили хвильові властивості частинок, які спостерігаються під час досліду. Основне рівняння повинно бути рівнянням відносно хвильової функції  $\Psi(x, y, z, t)$ , оскільки саме вона, або, точніше, величина  $|\Psi|^2$ , визначає ймовірність перебування частинок у момент часу  $\tau$  в об'ємі  $dV$ .

Основне рівняння нерелятивістської квантової механіки було сформульовано Е. Шредінгером. Рівняння Шредінгера, як і всі основні рівняння фізики, не виводиться, а постулюється. Правильність цього рівняння підтверджується узгодженням з експериментами, що, у свою чергу, надає йому характер закону природи.

За рівнянням Шредінгера хвильова функція  $\Psi$  характеризує амплітуду хвилі залежно від координат електрона, а її квадрат ( $|\Psi|^2$ ) визначає просторовий розподіл електрона в атомі. У найпростішому варіанті хвильова функція залежить від трьох просторових координат ( $x, y, z$ ) і дає можливість визначити вірогідність знаходження електрона в атомному просторі або його *орбіталь*.

Таким чином, атомна орбіталь (АО) – область атомного простору, в якому вірогідність знаходження електрона найбільша.

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

## 2.2.2. КВАНТОВІ ЧИСЛА

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

1. Головне квантове число ***n*** – воно визначає енергію електрона в атомі гідрогену і одноелектронних системах ( $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^+$  і т.п.).

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

*n* набуває значення від 1 до  $\infty$ .

Чим менше *n*, тим більше енергія взаємодії електрона з ядром. При *n* = 1 атом гідрогену знаходиться в основному стані, при *n* > 1 – в збудженному.

У багатоелектронних атомах електрони з однаковими значеннями *n* утворюють шар або рівень, що позначається літерами K, L, M, N, O, P та Q. Літера K відповідає першому рівню, L – другому і т.д.

2. *Орбітальне квантове число  $l$*  характеризує форму орбіталей і приймає значення від 0 до  $(n - 1)$ .  $l$  має також буквенні позначення:

Числове позначення $l$	0	1	2	3	4	...
Буквене позначення $l$	$s$	$p$	$d$	$f$	$g$	...

Електрони з однаковим значенням  $l$  утворюють підрівень.

Квантове число  $l$  визначає квантування орбітального моменту кількості руху електрона  $\mu_i = \hbar\sqrt{l(l+1)}$  у полі ядра.

3. *Магнітне квантове число  $m_l$* . Воно визначає просторове розташування атомної орбіталі і приймає цілі значення від  $-l$  до  $+l$  через нуль, тобто має  $2l + 1$  значень.

Розташування орбіталі характеризується значенням проекції вектора орбітального моменту кількості руху  $M_z$  на яку-небудь вісь координат (звичко вісь  $z$ ):  $M_z = m_l \frac{\hbar}{2\pi} = \hbar \cdot m_l$

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

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

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

Електрони з різними значення  $m_s$  позначаються стрілками, направленими вгору  $\uparrow$  і вниз  $\downarrow$ .

### 2.3. ЕЛЕКТРОННІ РІВНІ ТА ОРБІТАЛІ

У багатоелектронних атомах, як і в атомі гідрогену, стан електрона визначається значеннями тих же чотирьох квантових чисел, проте в цьому випадку електрон знаходиться не тільки в полі ядра, але і в полі інших електронів. Тому:

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

Енергія атомних орбіталей зростає згідно ряду:

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

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

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

### 2.3.1. ЗАПОВНЕННЯ АТОМНИХ ОРБІТАЛЕЙ

Заселення електронами АО здійснюється згідно принципу найменшої енергії – принципу *Паули* і правилу *Гунда*.

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

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

Тобто цей принцип забороняє в багатоелектронних атомах перебувати електронам з однаковим набором квантових чисел.

Це означає, що два будь-які електронон в атомі (молекулі або іоні) повинні відрізнятися один від одного значенням хоча б одного квантового числа, тобто на одній орбіталі може бути не більш чим двох електронів з різними спінами (спарених електронів). Кожен підрівень містить  $(2l + 1)$  орбіталі, на яких розміщаються не більш  $2(2l + 1)$  електронів. Звідси витікає, що місткість орбіталей:

на s-орбіталі може розташуватися – 2 електрони  $\begin{array}{|c|} \hline \uparrow \downarrow \\ \hline \end{array}$  на p-орбіталей – 6  $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow \downarrow & \uparrow \downarrow & \uparrow \downarrow \\ \hline \end{array}$ ; на d-орбіталей – 10  $\begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline \uparrow \downarrow & \uparrow \downarrow & \uparrow \downarrow & \uparrow \downarrow & \uparrow \downarrow \\ \hline \end{array}$ ; на f-орбіталей – 14 електронів і т.д.

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

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

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

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

Тобто для орбіталей з однаковими енергіями (вироджені) найменшою енергією володіє електронна конфігурація з максимальним спіном. Це означає, що якщо на p-орбітали три електрони, то вони розташовуються саме так:  $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$  тоді їх сумарний спін буде дорівнювати:  $\Sigma m_s = \left| -\frac{1}{2} \right| + \left| -\frac{1}{2} \right| + \left| -\frac{1}{2} \right| = \frac{3}{2}$ ;

а не так:  $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow & \downarrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$ , в цьому разі:  $\Sigma m_s = \left| -\frac{1}{2} \right| + \left| +\frac{1}{2} \right| + \left| -\frac{1}{2} \right| = \frac{1}{2}$ .

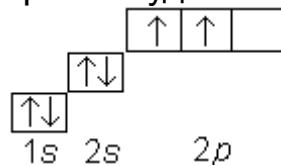
3. Правило Клечковського: порядок заповнення енергетичних станів визначається праґненням атома до мінімального значення суми головного і побічного квантових чисел, причому в межах фіксованого значення  $(n + l)$  насамперед заповнюються стани, що відповідають мінімальним значенням  $n$ .

Розглянемо приклади, що пояснюють наведені закономірності. Вживання правила Клечковського для калію ( $Z = 19$ ) і скандію ( $Z = 21$ ). Попередній калію елемент аргон ( $Z = 18$ ) має наступний розподіл електронів по орбіталях:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ . При розподілі електронів по орбіталях в атомі  $K$  у відповідності з правилом Клечковського перевага віддається орбіталі  $4s$  (сума квантових чисел  $(n + l)$  дорівнює  $4 + 0 = 4$ ), не  $3d$  (сума квантових чисел  $(n + l)$  дорівнює  $3 + 2 = 5$ ), як орбіталі, що має мінімальне значення  $(n + l)$ . Отже, для атома калію  $K$ , маємо:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ .

Попередній скандію елемент кальцій ( $Z = 20$ ) має такий розподіл електронів по орбіталях:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ . З орбіталь  $3d$  ( $n + l$ , яких дорівнює  $3 + 2 = 5$ ) і  $4p$  ( $4 + 1 = 5$ ) При розподілі електронів в атомі  $Sc$  по орбіталях перевагу слід віддати орбіталі  $3d$ , як орбіталі, що має мінімальне значення  $n = 3$  при однакових сумах квантових чисел  $n + l$ , рівних 5. Тому скандій характеризується таким розподілом електронів по орбіталях:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$ .

### 2.3.2. ЕЛЕКТРОННА БУДОВА АТОМУ У НОРМАЛЬНОМУ ТА ЗБУДЖЕНОМУ СТАНАХ

Розглянемо послідовне заповнення електронних оболонок атомів відповідно до вище наведених правил. У записі електронних формул (або конфігурацій), що відображають цю послідовність, перша цифра відповідає головному квантовому числу  $n$ , літера після неї відповідає  $l$ , а правий верхній індекс дорівнює числу електронів в цьому стані. Наприклад, електронна формула літію –  $1s^2 2s^1$ ; карбону –  $1s^2 2s^2 2p^2$ ; хлору –  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ . Заселення електронних оболонок можна представити у вигляді квантових осередків, як це зроблено, наприклад, для електронної будови атома карбону:



На відміну від електронних формул, тут використовуються не два, а всі чотири квантові числа. Видно, що енергія електронів в багатоелектронних атомах визначається як квантовим числом  $n$ , так і  $l$ ; електрони відрізняються значеннями  $m_l$ , а у спарених електронів різні тільки спіни. Вільний осередок в нашому прикладі означає вільну р-орбіталь, яку може займати електрон з орбіталі  $2s$  при збудженні атома.

## Лекція 4

### 2.4. ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ Д.І. МЕНДЕЛЄСВА

#### 2.4.1. ВПЛИВ ЕЛЕКТРОННОЇ БУДОВИ АТОМІВ ЕЛЕМЕНТІВ НА ЇХ ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Сучасна електронна теорія будови атома пояснює залежність властивостей елемента від електронної будови його атома та положення в періодичній системі.

Дійсно, періодичність змін властивостей елементів спостерігається спочатку через 2 елементи, потім через 8, далі через 18 і т. д. Це пояснюється періодичністю забудови енергетичних рівнів і підрівнів у атомах елементів.

Властивості елементів періодично повторюються тому, що періодично повторюється електронна конфігурація їх останніх енергетичних рівнів. І в цьому полягає фізичний зміст періодичності.

Розглянемо, як відбувається формування енергетичних рівнів.

На першому енергетичному рівні максимально може розміститися 2 електрони, тому у першому періоді є тільки 2 елементи з електронними конфігураціями  $1s^1$  (H) і  $1s^2$  (He).

На другому енергетичному рівні максимально може розміститися 8 електронів, тому II період містить 8 елементів (два s-елементи: Li, Be) і шість p-елементів (№ 5–10).

Третій енергетичний рівень вміщує максимально 18 електронів. Але за правилами забудови (див. підрозділ 2.3.1.) після заселення електронами  $3s$ - і  $3p$ -підрівнів, наступні електрони займають не  $3d$ , а  $4s$ -орбіталі. Тому третій період вміщує 8 елементів (№ 11–17).

Елементи, у яких відбувається заповнення  $3d$ -підрівня, належать уже до четвертого періоду, тому що заповнення починається після заповнення  $4s$ -орбіталі, а отже, ці елементи уже мають частково заселений електронами четвертий енергетичний рівень.

Аналогічно, можна пояснити періодичність властивостей елементів вищих періодів. Так, у f-елементів заповнюються в основному f-орбіталі, які закриті 8-електронною передзовнішньою і 2-електронною зовнішньою оболонками. Тому вплив електронної конфігурації f-оболонки на їх властивостях практично не відбувається, і f-елементи настільки схожі, що їх поміщають в одну клітку таблиці (№ 57 – лантаноїди і № 89 – актиноїди).

Отже, періодичність властивостей елементів пов'язана з періодичністю забудови енергетичних рівнів і підрівнів атомів елементів.

## 2.4.2. КІЛЬКІСНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕЛЕМЕНТІВ

Найважливішими властивостями хімічного елемента, безпосередньо зв'язаними з електронною будовою атома, є: іонізаційний потенціал ( $I$ ), енергія споріднення до електрона ( $E$ ) та електронегативність ( $EN$ ).

### 2.4.2.1. ІОНІЗАЦІЙНИЙ ПОТЕНЦІАЛ

$I$  — міра енергії іонізації, яка дорівнює роботі виривання електрона з атома або молекули і характеризує міцність зв'язку електрона в атомі або молекулі. Іонізаційний потенціал прийнято виражати в вольтах (В), чисельно він дорівнює енергії іонізації в електрон-вольтах (eВ), або в  $CI$  в кілоджоулях на моль (кДж/моль)

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

Енергія іонізації (мал. 2.1.) завжди має ендогенеретичне (позитивне) значення (це зрозуміло, тому що щоб відірвати електрон від атома, потрібно докласти енергію, мимовільно це статися не може).

Енергія іонізації атомів виявляє періодичну залежність від електронної будови елементів (мал. 2.1.).



Мал. 2.1 Потенціал іонізації деяких атомів.

Для атомів значення першого  $I$ , відповідного видаленню найбільш слабо зв'язаного електрона з нейтральним атомом в основному стані, складають від 3,894 В для Cs до 24,587 В для He.

Іонізаційний потенціал зростає при підвищенні міри іонізації атома. Так,  $I$  для нейтрального атома Li рівний 5,392 В (перший  $I$ ), для  $\text{Li}^+$  — 75,638 В (другий  $I$ ) і для  $\text{Li}^{++}$  — 122,451 в (третій  $I$ ).

Перші іонізаційні потенціали молекул того ж порядку величини, що і для атомів, і зазвичай складають від 5 до 15 В.

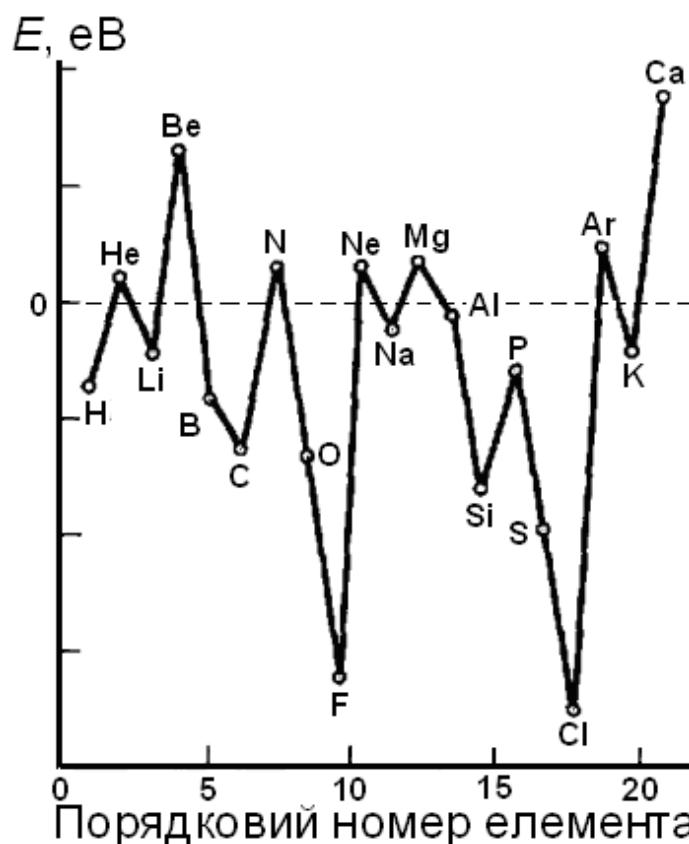
#### 2.4.2.2. ЕНЕРГІЯ СПОРІДНЕНОСТІ ДО ЕЛЕКТРОНА

Спорідненість до електрона ( $E$ ) — це кількість енергії, яка виділяється або поглинається під час приєднання одного електрона до нейтрального атома

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

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

На відміну від іонізаційного потенціалу атома спорідненість атома до електрона описується як екзоенергетичними, так і ендоенергетичними значеннями (див. мал. 2.2.).



Мал. 2.2 Спорідненість до електрона деяких атомів.

Атоми неметалів у зовнішньому енергетичному рівні мають чотири й більше електронів, які міцно зв'язані з ядром. Тому вони, вступаючи в хімічну реакцію, як правило, присідають електрони.

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

#### 2.4.2.3. ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНІСТЬ

Електронегативність ( $EN$ ) — фундаментальна хімічна властивість атома, кількісна характеристика здатності атома в молекулі притягувати до себе спільні електронні пари.

Сучасне поняття про електронегативності атомів було введено американським хіміком Л. Полінгом. Він використовував поняття електронегативності для пояснення того факту, що енергія гетероатомного зв'язку A—B (A, B – символи будь-яких хімічних елементів) у загальному випадку більша середнього геометричного значення гомоатомних зв'язків A—A і B—B.

Періодична зміна електронегативності елементів особливо чітко простежується в 1-6 – м періодах IA - VIIA – груп (табл. 2.1.).

Таблиця 2.1.  
ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНІСТЬ ДЕЯКИХ ЕЛЕМЕНТІВ

ПЕРІОД	ГРУПИ						
	IA	IIA	IIIA	IVA	VIA	VIA	VIIA
1	H 2,10						
2	Li 0,97	Be 1,47	B 2,01	C 2,50	N 3,07	O 3,50	F 4,10
3	Na 1,01	Mg 1,23	Al 1,47	Si 2,25	P 2,32	S 2,60	Cl 2,83
4	K 0,91	Ca 1,04	Ga 1,82	Ge 2,02	As 2,10	Se 2,48	Br 2,74
5	Rb 0,89	Sr 0,99	In 1,49	Sn 1,72	Sb 1,82	Te 2,01	I 2,21
6	Cs 0,86	Ba 0,97	Tl 1,44	Pb 1,55	Bi 1,67	Po 1,76	At 1,90

З таблиці видно, що у кожному періоді Періодичної системи електронегативність елементів збільшується при зростанні порядкового номера (зліва направо). У кожній групі електронегативність зменшується при зростанні порядкового номера (зверху вниз). Фтор F володіє найвищою, а цезій Cs – найнижчою електронегативністю серед елементів 1-6 – го періодів.

У типових неметалів – висока електронегативність, а у типових металів – низька.

#### 2.4.3. ПЕРІОДИЧНІСТЬ ЗМІНИ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕЛЕМЕНТІВ

Розглянемо, як змінюється будова атомів і хімічні властивості елементів у межах одного періоду, наприклад, третього (табл. 2.2.). Атом кожного елемента цього періоду має три енергетичні рівні.

При збільшенні заряду ядер атомів елементів одного періоду зменшується радіус атома і зростає число зовнішніх електронів. Притягання зовнішніх електронів до ядра посилюється, енергія іонізації та спорідненість до електрона збільшуються. Відхилення від цієї тенденції у магнію, фосфору та аргону пояснюється підвищеною стабільністю заповненого 3s-підрівня у магнію, 3p-підрівня у аргона та напівзаповненого 3p-підрівня у фосфора. Тому

в ряду у кожного нового елемента поступово посилюються неметалічні властивості та послаблюються металічні.

Таблиця 2.2.  
ВЛАСТИВОСТІ АТОМІВ ЕЛЕМЕНТІВ ТРЕТЬОГО ПЕРІОДУ

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

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

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

Розглянемо, як змінюються будова атома і хімічні властивості елементів головних підгруп на прикладі IA групи (табл. 2.3.).

Елементи однієї підгрупи мають однакову будову зовнішнього енергетичного рівня та подібні хімічні властивості. В атомах усіх елементів IA групи зовнішній енергетичний рівень містить один електрон на s-підрівні. Але радіус атома і число енергетичних рівнів зростають зі збільшенням порядкового номера елемента (заряду ядра). При цьому притягання зовнішніх електронів до ядра

послаблюється, енергія іонізації зменшується. Тому в головних підгрупах зі збільшенням порядкового номера елементів (тобто зверху до низу) їх металічні властивості посилюються, а неметалічні послаблюються.

Таблиця 2.3.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ

Елемент	Хімічний знак	Порядковий номер	Відносна атомна маса	Електронна конфігурація	Температура плавлення, °C	Густина, кг/м <sup>3</sup>	Атомний радіус, нм	Енергія іонізації, еВ	Електро-негативність	Стандартний потенціал, В
Літій	Li	3	6,490	[He] 2s <sup>1</sup>	180,5	530	0,155	5,39	1,0	-3,05
Натрій	Na	11	29,991	[He] 3s <sup>1</sup>	97,8	970	0,189	5,14	0,9	-2,71
Калій	K	19	39,100	[Ar] 4s <sup>1</sup>	63,7	860	0,236	4,34	0,8	-2,93
Рубідій	Rb	37	85,48	[Kr] 5s <sup>1</sup>	38,9	1530	0,248	4,18	0,8	-2,93
Цезій	Cs	55	132,91	[Xe] 6s <sup>1</sup>	28,7	1870	0,262	3,89	0,7	-2,92
Францій	Fr	87	223*	[Rn] 7s <sup>1</sup>	8,0	2480	0,37	3,83	0,8	-

223\* — масове число найбільш стійкого ізотопа елемента.

Зміну властивостей елементів у періодах і групах схематично можна зобразити у вигляді табл.2.4.

Таблиця 2.4.

ЗМІНА ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕЛЕМЕНТІВ У ПЕРІОДАХ І ГРУПАХ



Якщо всі елементи поділити на метали і неметали, то найсильніші металічні властивості виявляє цезій, а неметалічні — фтор.

Поділ елементів на метали та неметали відносний. Як відомо, існують елементи, сполуки яких мають амфотерні властивості.

Оскільки число електронів зовнішнього енергетичного рівня атомів змінюється періодично із зростанням зарядів ядер атомів — повторюється через період, то і властивості хімічних елементів змінюються періодично (повторюються через період).

## ПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТА

1. Як влаштована електронна оболонка атома.
2. Назвіть основні типи атомних орбіталей.
3. Перерахуйте і охарактеризуйте квантові числа електрона.
4. Що таке енергетичний рівень?
5. Яка послідовність енергетичних рівнів в багато електронних атомах.
6. Скільки енергетичних рівнів може бути при заданому значенні  $l$ ?
7. Напишіть всі квантові числа електронів в атомі бору.
8. Напишіть електронні формули  $\text{Al}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ .
9. Які сімейства елементів вам відомі?
10. Визначіть місцезнаходження в періодичній системі **s**-, **p**-, **d**- і **f**-елементів.
11. Виділіть з періодичної таблиці всі **d**-елементи.
12. Скільки елементів відносяться до головних підгруп?
13. Перерахуйте найважливіші властивості атомів, які характеризують їх періодичність.
14. Як міняється електронегативність елементів в періоді і підгрупі?
15. Як співвідносяться між собою атомні та іонні радіуси?
16. Чим обумовлено **f**-стиснення? У чому виявляється **f**-стиснення?
17. Вкажіть всі елементи, що відносяться до неметалів.
18. Порівняйте формулювання періодичного закону, дане Д. І. Менделєєвим, з сучасним формулюванням. Поясніте, чим обумовлена така зміна формулювання.
19. Чому число елементів в періодах відповідає ряду чисел 2-8-18-32? Поясніть цю закономірність з позиції стану електронів в атомах і їх розташування по енергетичних рівнях.
20. Використовуючи знання теорії будови атомів, поясніть, чому групи елементів розділені на головні і побічні.
21. Поясніть суть поняття «валентність» з точки зору сучасних уявлень про будову атомів і утворення хімічного зв'язку.

## ТЕМА III. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

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

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

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

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

### 3.1. МЕТОД ВАЛЕНТНИХ ЗВ'ЯЗКІВ

Метод валентних зв'язків (МВЗ) інакше називають теорією локалізованих електронних пар, оскільки в основі методу лежить припущення, що хімічний зв'язок між двома атомами здійснюється за допомогою однієї або декількох електронних пар, які локалізовані переважно між ними. Зв'язок в МВЗ завжди двохелектронний і обов'язково двохцентрений. Число елементарних хімічних зв'язків, які здатні утворювати атом або іон, дорівнює його валентності. Тобто, в утворенні хімічного зв'язку беруть участь валентні електрони. Хвильова функція, що описує стан електронів, утворюючих зв'язок, називається локалізованою орбіталлю (ЛО).

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

Проте, принцип локалізованих зв'язків має ряд важливих переваг, одна з яких — його надзвичайна наочність. МВЗ досить добре, наприклад, передбачає валентні можливості атомів і геометрію молекули, що утворюється. Остання обставина пов'язана з так званою гібридизацією орбіталей (ГО), яка була введена для

пояснення того факту, що двохелектронні двохцентркові хімічні зв'язки, утворені за рахунок ГО в різних енергетичних станах, мають однакову енергію. Так,  $\text{Be}(2s^11p^1)$ ,  $\text{B}(2s^12p^2)$ ,  $\text{C}(2s^12p^3)$  утворюють за рахунок  $s$ - і  $p$ -орбіталей відповідно дві, три і чотири зв'язки, а тому одна з них має бути міцніше за інші. Проте досвід показує, що в  $\text{BeH}_2$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{CH}_4$  всі зв'язки рівноцінні. У  $\text{BeH}_2$  кут зв'язку рівний  $180^\circ$ , у  $\text{BCl}_3$  –  $120^\circ$ , а у  $\text{CH}_4$  –  $109^\circ 28'$ .

### 3.1.1. ГІБРИДИЗАЦІЯ ОРБІТАЛЕЙ

Згідно уявленню про гібридизацію, хімічні зв'язки утворюються змішаними – гібридними орбіталями (ГО), які є лінійною комбінацією АО даного атома ( $s$ - і  $p$ -АО  $\text{Be}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{C}$ ), мають однакову енергію і форму, певну орієнтацію у просторі (симетрію). Так  $s$ - і  $p$ -орбіталі (мал. 3.1) дають дві  $sp$ -ГО, розташовані під кутом  $180^\circ$  одна до одної.



Мал. 3.1. Утворення двох  $sp$ -ГО з  $s$ - і  $p$ -орбіталей

У молекулі  $\text{CH}_4$  гібридні орбіталі з чотирьох АО карбона (одна  $s$  і три  $p$  орбіталі), називаються  $sp^3$ -орбіталями, вони повністю еквівалентні енергетично і просторово направлені до вершин тетраедра.

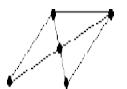
Таким чином, коли один атом утворює декілька зв'язків, а його валентні електрони належать різним орбіталям ( $s$  і  $p$ ;  $s$ ,  $p$  і  $d$ ), для пояснення геометрії молекул в МВЗ необхідно залучати теорію гібридизації атомних орбіталей. Основні положення теорії наступні:

- 1) введення гібридних орбіталей служить для опису направлених локалізованих зв'язків;
- 2) гібридні орбіталі забезпечують максимальне перекривання АО у напрямі локалізованих  $\sigma$ -зв'язків;
- 3) число гібридних орбіталей дорівнює числу АО, що беруть участь в гібридизації;
- 4) гібридизують близькі по енергії валентні АО незалежно від того, заповнені вони в атомі повністю, наполовину або порожні.

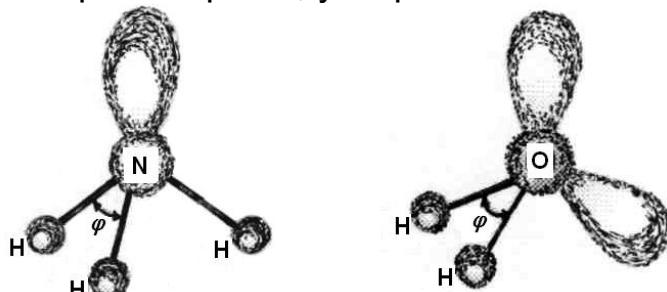
У гібридизації беруть участь АО, що мають спільні ознаки симетрії. Згідно табл. 3.1, молекули, утворені атомами з гібридними орбіталями, мають вигляд правильних геометрических фігур з певними кутами:  $180^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $109^\circ 28'$ ,  $90^\circ$ . Такі молекули

утворюються, коли всі периферійні атоми в багатоелектронній молекулі (або іоні) однакові та їх число збігається з числом гіbridних орбіталей. Проте, якщо число гіybridних орбіталей більше числа зв'язаних атомів, то частка гіybridних орбіталей заселена електронними парами, що не беруть участь в утворенні зв'язку, – незв'язуючими або неподіленими електронними парами.

Таблиця 3.1.

<u>тип гібридизації</u>	<u>геометрії молекули</u>	<u>приклади</u>
$sp$	180°, лінійна 	H–Be–H HC≡CH
$sp^2$	120°, плоска тригональна 	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ $\text{C}_6\text{H}_6$ $\text{BCl}_3$
$sp^3$	109°28', тетраедр 	$[\text{NH}_4]^+$ $\text{CH}_4$ $\text{CCl}_4$ $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$
$sp^2d$	90°, квадратна 	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ $[\text{PtCl}_4]^{2-}$

Як приклад розглянемо молекули  $\text{NH}_3$  і  $\text{H}_2\text{O}$ . Атоми нітрогену і оксигену схильні до  $sp^3$ -гібридизації. У нітрогені на  $sp^3$ -ГО, окрім трьох зв'язуючих пар електронів, утворюючих зв'язок з трьома



атомами гідрогену, залишається одна незв'язуюча пара. Саме вона, займаючи одну  $sp^3$ -ГО, утворює кут  $\varphi$  зв'язку H–N–H, який дорівнює 107,3°. У молекулі  $\text{H}_2\text{O}$  таких незв'язуючих пар дві, і кут  $\varphi$  між H–O–H рівний 104,5°. Електрони зв'язуючих і незв'язуючих пар по-різному взаємодіють між собою.

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

### 3.1.2. ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНІСТЬ ЕЛЕМЕНТІВ І ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

Здатність атома хімічного елемента притягувати до себе спільні електронні пари називається електронегативністю (див. 2.4.2.3.).

Електронегативність елемента ( $EN$ ) визначається сумаю його енергії іонізації та спорідненості до електрона.

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

Під час утворення ковалентного зв'язку спільні електронні пари зміщуються в бік більш електронегативного атома — хлору у молекулі  $HCl$ , окисигену в молекулі  $H_2O$ , нітрогену в молекулі  $NH_3$  тощо. Внаслідок цього зв'язки поляризуються: на атомі звищою електронегативністю ( $Cl$ ,  $O$ ,  $N$ ) виникає від'ємний заряд ( $-q$ ), а на атомі знижкою ( $H$ ) — позитивний ( $+q$ ). Такі заряди атомів у молекулі називаються **ефективними**. Експериментально встановлено, що в молекулі  $HCl$   $q_{(Cl)} = -0,18$ ;  $q_{(H)} = +0,18$ .

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

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

### 3.1.3. ПОЛЯРНІСТЬ ТА ДИПОЛЬНИЙ МОМЕНТ ЗВ'ЯЗКУ

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

Полярність зв'язку може бути виражена через її дипольний момент  $\mu$ , рівний добутку *елементарного заряду електрона* ( $q_e$ ) на *довжину диполя* ( $l$ ):

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

*Диполь — система з двох рівних, але протилежних по знаку зарядів, що знаходяться на одиничній відстані один від одного.*

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

Дипольний момент вимірюється в *кулон-метрах* ( $Кл\cdotм$ ) або в *дебаях* ( $D$ ):

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

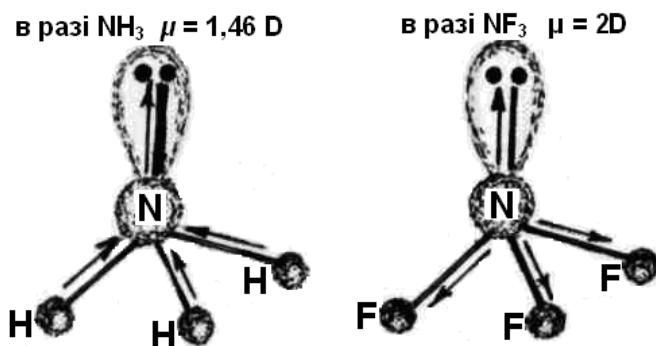
### 3.1.4. ПОЛЯРНІСТЬ МОЛЕКУЛ

Полярність молекули виражається через її дипольний момент, який дорівнює векторній сумі всіх дипольних моментів зв'язків молекули.

Наприклад, для лінійної молекули  $\text{CO}_2$   $\mu = 0$ , але для  $\text{SO}_2$   $\mu = 1,79 \text{ D}$  унаслідок її кутової будови. Дипольні моменти  $\text{NF}_3$  і  $\text{NH}_3$  при однаковій гібридизації атома нітрогену ( $sp^3$ ), приблизно однаковій полярності зв'язків N–F і N–H, що слідує з різниці між *відносними електронегативностями (ВЕН)* елементів –

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

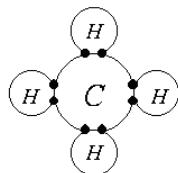
і схожій геометрії молекул істотно розрізняються, оскільки дипольний момент неподіленої пари електронів нітрогену при векторному складанні



### 3.2. КОВАЛЕНТНИЙ ЗВ'ЯЗОК

Ковалентний зв'язок — це хімічний зв'язок, який здійснюється між атомами за рахунок електронних пар, що однаковою мірою належать обом атомам. Ковалентний зв'язок, утворений однаковими атомами (з однаковою електронегативністю), називається *неполярним*, а утворений різними атомами (з різною електронегативністю), — *полярним*.

Оригінальна ідея ковалентного зв'язку належить Гільберту Льюїсу, котрий описав спільне посідання електронів атомами у 1916 році. Він запропонував так звану *формулу Льюїса*, в якій валентні електрони (на зовнішніх орбіталях) представлені як точки навколо атомних символів. Пари електронів між атомами представляють ковалентні зв'язки.

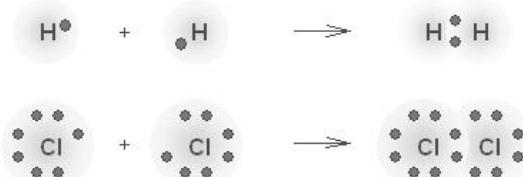


Перше квантово-механічне тлумачення хімічного зв'язку, зокрема для молекулярного водню, було наведено Гайтлером та

Лондоном у 1927 році. Їх праця базувалась на моделі валентного зв'язку, у якій припускається, що хімічний зв'язок формується у випадках коли накладаються зовнішні електронні орбіталі задіяних атомів. Відомо, що орбіталі утворюють специфічні кутові відносини одні із одними, тому модель валентного зв'язку виявилась у змозі успішно передбачити кути зв'язків між окремими молекулами.

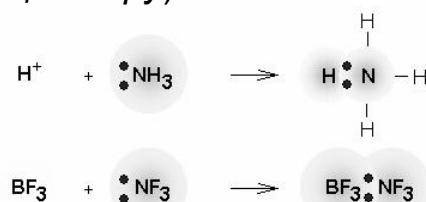
**Ковалентний зв'язок** – найбільш загальний вид хімічного зв'язку, що виникає за рахунок усунення електронної пари за допомогою:

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



або

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



### 3.2.1. ПОЛЯРИЗАЦІЯ І НАСИЧЕНІСТЬ КОВАЛЕНТНОГО ЗВ'ЯЗКУ

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

Енергія двохелектронного двохцентркового зв'язку лежить в межах 200 – 2000 кДж·моль<sup>-1</sup>.

При утворенні гетероатомного ковалентного зв'язку електронна пара зміщена до більш електронегативного атома, що робить такий зв'язок *полярним* (HCl, H<sub>2</sub>O). Іонність полярного зв'язку у відсотках обчислюється по емпіричному співвідношенню:

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

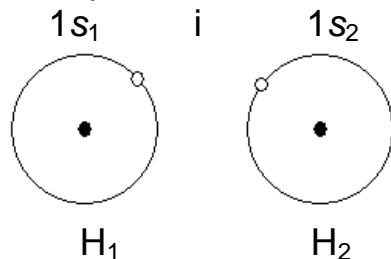
де  $\chi_A$  і  $\chi_B$  – електронегативності атомів А і В молекули АВ.

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

### 3.3. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНИХ ОРБІТАЛЕЙ

Метод *молекулярних орбіталей* (МО) виходить з того, що кожну молекулярну орбіталь представляють у вигляді алгебраїчної суми (лінійної комбінації) атомних орбітальей.

Наприклад, в молекулі *гідрогену* при утворенні МО можуть брати участь тільки  $1s$  атомні орбіталі двох атомів *гідрогену*, які дають дві МО, що є сумою і різницею атомних орбітальей



Оскільки ядра у взаємодіючих атомах *гідрогену* однакові, то і внесок атомних орбітальей буде однаковим, що забезпечує рівність коефіцієнтів, з якими  $s$ -орбіталі беруть участь в лінійній комбінації ( $C_1 = C_2 = C$ ). Оскільки повинна виконуватися вимога, що сума квадратів коефіцієнтів при АО рівна 1, то маємо  $2C^2 = 1$ , звідки:

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

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

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

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

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

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

i

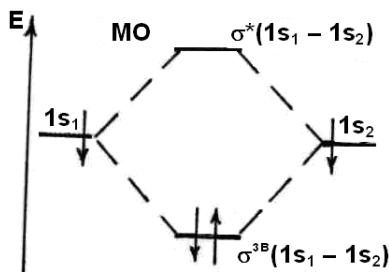
$$\sigma^* = 1s_1 - 1s_2,$$

Вони отримали назви, відповідно *зв'язуюча* ( $\sigma^{3B}$ ) і *розпушуюча* ( $\sigma^*$ ) молекулярні орбіталі.

Електронна густина посередині між ядрами для  $\sigma^{3B}$  значна, а для  $\sigma^*$  рівна нулю. Негативно заряджена електронна хмора, яка сконцентрована в меж'ядерному просторі, притягає позитивно заряджені ядра і відповідає зв'язуючій молекулярній орбіталі  $\sigma^{3B}$ . А МО з нульовою густиною в меж'ядерному просторі відповідає розпушуючій орбіталі  $\sigma^*$ .

Стани  $\sigma^{3B}$  і  $\sigma^*$  відповідають різним рівням енергії, причому молекулярна орбіталь  $\sigma^{3B}$  має нижчу енергію в порівнянні з

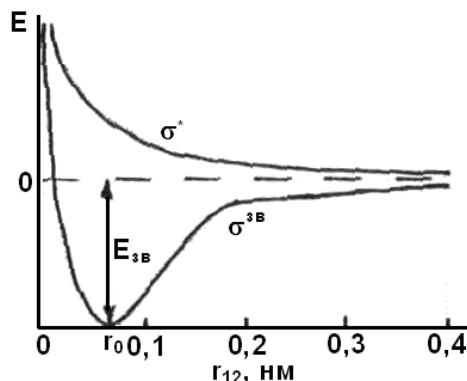
початковими АО двох невзаємодіючих атомів гідрогену  $1s_1$  і  $1s_2$  (мал. 3.1).



Мал. 3.1. Енергетична діаграма атомних і молекулярних рівнів гідрогену

Перехід двох електронів на МО  $\sigma^{3B}$  сприяє пониженню енергії системи; цей енергетичний виграш рівний енергії зв'язку між атомами в молекулі гідрогену Н–Н. Навіть видалення одного електрона з МО  $(\sigma^{3B})^2$  з утворенням  $(\sigma^{3B})^1$  в молекулярному іоні  $\text{H}_2^+$  залишає цю систему стійкішої, ніж окремо існуючі атом Н і іон  $\text{H}^+$ .

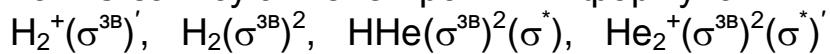
Мал. 3.2 ілюструє зміну енергії МО  $\sigma^{3B}$  і  $\sigma^*$  залежно від міжатомної відстані  $r_{12}$ . При великій відстані  $r_{12}$  їх енергія буде мало відрізнятися від енергії АО  $1s_1$  і  $1s_2$ .



Мал. 3.2. Енергетична діаграма МО в  $\text{H}_2$  залежно від меж'ядерної відстані ( $r_{12}$ ).

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

Приведена на мал. 3.2 енергетична діаграма МО справедлива для двух'ядерних утворень  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{HHe}$ ,  $\text{He}_2^+$ . Розподіл валентних електронів по МО записують електронними формулами:



Заселення електронами зв'язуючої молекулярної орбіталі  $\sigma^{3B}$  стабілізує систему, а заселення розпушуючої – дестабілізує її.

Згідно методу МО порядок (кратність) зв'язку  $n$  визначається напіврізницею числа зв'язуючих  $N_{\text{зв}}$  і розпушуючих  $N_{\text{поз}}$  електронів:

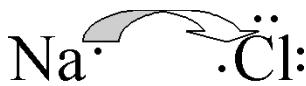
$$n = \frac{N_{\text{зв}} - N_{\text{поз}}}{2}$$

При нульовій кратності зв'язку, як у разі  $\text{He}_2$ , молекула не утворюється.

### 3.4. ІОННИЙ ЗВ'ЯЗОК

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

Такий тип зв'язку характерний для солей, наприклад, хлорид натрію –  $\text{NaCl}$ .



Приклад іонного зв'язку.

Кожен з атомів надає по одному електрону для утворення спільної електронної пари. Однак Cl повністю зміщує до себе утворену електронну пару і, тим самим, набуває повний негативний заряд, а Na, в такому випадку, не має на зовнішньому електронному рівні жодного електрона, тому набуває повний позитивний заряд. Така іонна пара може існувати в газоподібному стані у вигляді *полярних молекул*. У газоподібному стані  $\text{NaCl}$  має дипольний момент  $\sim 3 \cdot 10^{-29} \text{ Кл}\cdot\text{м}$ , що відповідає зсуву 0,8 заряду електрона на довжину зв'язку 0,236 nm від Na до Cl, тобто  $\text{Na}^{0,8+}\text{Cl}^{0,8-}$ .

Основою для виділення іонного зв'язку в окремий тип служить та обставина, що сполуки з таким зв'язком можна описувати в електростатичному наближенні, вважаючи іонний зв'язок за обумовлений тяжінням позитивних і негативних іонів. Взаємодія іонів протилежного знаку не залежить від *напряму*, а кулонівські сили не володіють властивістю *насиченості*. Тому кожен іон в іонній сполуці притягує таке число іонів протилежного знаку, щоб утворилася кристалічна гратка іонного типу. У іонному кристалі немає молекул. Кожен іон оточений певним числом іонів іншого знаку (координаційне число іона).

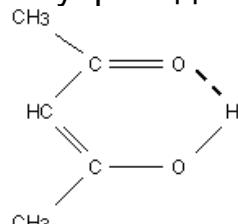
### 3.5. ВОДНЕВИЙ ЗВ'ЯЗОК

Його утворення обумовлено тим, що в деяких сполуках, внаслідок сильного зсуву електронної пари до електронегативного атома, атом гідрогену одержує ефективний позитивний заряд і може взаємодіяти з іншими електронегативними атомами (F, O, N, рідше Cl, Br, S) подібних сполук.

Енергія такої електростатичної взаємодії складає 20 – 100 кДж·моль<sup>-1</sup>.

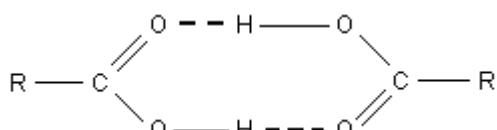
Гідрогенні зв'язки можуть бути *внутришньомолекулярними*.

Внутрішньомолекулярний гідрогенний зв'язок утворюється, наприклад, в ацетилацетоні і супроводиться замиканням циклу:

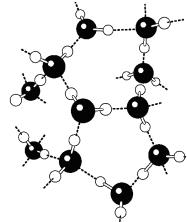


Завдяки внутрішньомолекулярному водневому зв'язку можливе утворення спіральної структури молекули ДНК.

Молекули *карбонових кислот* у неполярних розчинниках дімерізують за рахунок двох міжмолекулярних гідрогенних зв'язків:



Водневий зв'язок має частково електростатичну, а частково донорно-акцепторні природу. Наочним прикладом реалізації такого зв'язку може служити об'єднання декількох молекул води в кластери.



водневий зв'язок між молекулами води

В молекулі води атом кисню зміщує на себе електронну щільність набуваючи частковий негативний заряд, а водень відповідно – частково позитивний і може взаємодіяти з неподіленою електронною парою кисню сусідньої молекули.

Виключно важливу роль водневий зв'язок виконує в біологічних макромолекулах, таких неорганічних сполук як  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{F}_2$ ,  $\text{NH}_3$ . За рахунок водневих зв'язків вода характеризується в порівнянні з подібними сполуками –  $\text{H}_2\text{E}$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) такими високими температурами плавлення і кипіння. Якби водневі зв'язки були відсутні, то вода плавилася б при  $-100^\circ\text{C}$ , а кипіла при  $-80^\circ\text{C}$ .

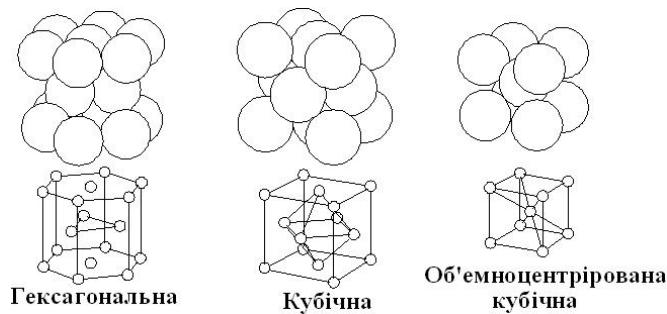
Та обставина що зв'язки типу водневих не утворюють атоми інших елементів пояснюється, очевидь, тим, що сили електростатичного притягання диполів полярних зв'язків ( $\text{O-H}, \text{N-H}$  тощо) слабкі і діють лише на малих відстанях. Водень, володіючи найменшим атомним радіусом, дозволяє зблизитися

таким диполям настільки, що сили тяжіння стають помітними. Жоден інший елемент з великим (у порівнянні з воднем) атомним радіусом не здатний до утворення водневих зв'язків.

### 3.6. МЕТАЛЕВИЙ ЗВ'ЯЗОК

Металевий зв'язок виникає в результаті часткової делокалізації валентних електронів, які досить вільно рухаються в кристалічних ґратках металів і електростатичне взаємодіють з позитивно зарядженими іонами.

Металевий кристал складається з атомних кістяків, що залишилися після усуспільнення валентних електронів, і електронної хмари усуспільнених електронів. Атомні остови зазвичай утворюють щільну упаковку решітки, а електронна хмара займає весь вільний обсяг кристала. Основними видами кристалічних упаковок є *гексагональна* і *кубічна*. Деякі метали утворюють кристали з нещільною упаковкою – об'ємноцентрірованою кубічною. Назви цих упаковок пов'язані з симетрією кристалів, в яких вони реалізуються:



Кубічну найщільнішу упаковку утворюють атоми Cu, Al, Pb, Au і деяких інших елементів. Гексагональну – атоми Be, Zn, Cd, Sc і ряд інших. Об'ємноцентрірована кубічна упаковка атомів присутня в кристалах лужних металів, елементів VB і VIB груп.

Деякі метали при різних температурах можуть мати різну кристалічну структуру. Причини таких відмінностей та особливостей будови металів до сих пір до кінця не з'ясовані.

Сили металічного зв'язку, на відміну від інших типів зв'язків, не локалізовані і не напрямлені. Завдяки делокалізації валентних електронів метали володіють високою електропровідністю та мають досить значну теплопровідність.

Для характеристики різних упаковок використовується поняття "коєфіцієнт заповнення простору", тобто відношення обсягу атомів до обсягу кристала

$$k = \frac{V_a \cdot Z}{V_\alpha}$$

де  $V_a$  – об'єм атома (атом тут представляються жорсткими кулями, дотичними один з одним);  $Z$  – число атомів в елементарній комірці;  $V_\text{я}$  – обсяг елементарної комірки.

### 3.7. МІЖМОЛЕКУЛЯРНА ВЗАЄМОДІЯ

Ван-дер-ваальсовий (міжмолекулярний) зв'язок – найбільш універсальний вид міжмолекулярного зв'язку, обумовлений силами дисперсійної (індукований диполь – індукований диполь), індукційної (постійний диполь – індукований диполь) і орієнтаційної (постійний диполь – постійний диполь) взаємодії між молекулами.

Енергія ван-дер-ваальсового зв'язку менше за водневий і складає  $2 - 20 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

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

Тверді аргон і метан утворюють атомні і молекулярні кристали відповідно. Оскільки сили між атомами і молекулами в цих ґратах відносяться до типу слабких ван-дер-ваальсовых, такі речовини плавляться при досить низьких температурах. Велика частина речовин, які при кімнатній температурі знаходяться в рідкому і газоподібному стані, при низьких температурах утворюють молекулярні кристали.

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

$$\begin{aligned} \text{так для } \text{NaCl} \quad t_{\text{пл.}} &= 801 \text{ }^\circ\text{C}, \\ \text{а для } \text{NaNO}_3 \quad t_{\text{пл}} &= 311 \text{ }^\circ\text{C}. \end{aligned}$$

У ковалентних кристалах ґрати побудовані з атомів, утворених ковалентним зв'язком, тому ці кристали володіють високими твердістю, температурою плавлення і низькими тепло- і електропровідністю.

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

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

### 3.8. КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ

Комплексні (координаційні) сполуки відносяться до чисельного класу сполук, склад яких може містити як неорганічні, так і органічні сполуки у вигляді нейтральних або заряджених комплексних частинок. В даний час строгоого визначення поняття "комплексна частинка" немає. Зазвичай використовується таке визначення.

Комплексна частинка – складна частинка, здатна до самостійного існування в кристалі або розчині, утворена з інших, більш простих частинок, також здатних до самостійного існування.

Наприклад, підратований іон міді  $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$  – комплексна частинка, тому що вона реально існує в розчинах і деяких кристалогідратах, утворена з іонів  $Cu^{2+}$  і молекул  $H_2O$ , молекули води – реально існуючі молекули, а іони  $Cu^{2+}$  існують в кристалах багатьох сполук міді. Навпаки, іон  $SO_4^{2-}$  не є комплексною частиною, так як, хоч іони  $O^{2-}$  в кристалах зустрічаються, іон  $S^{6+}$  в хімічних системах не існує. Разом з тим до комплексних частинок відносять іони  $NH_4^+$  і  $H_3O^+$ , хоча іони  $H^+$  в хімічних системах не існують. Приклади інших комплексних частинок:  $[Zn(OH)_4]^{2+}$ ,  $[Cu(H_2O)_2Br_2]^0$ ,  $[HgI_4]^{2-}$ . По своїй чисельності координаційні сполуки займають друге місце після органічних.

#### 3.8.1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ

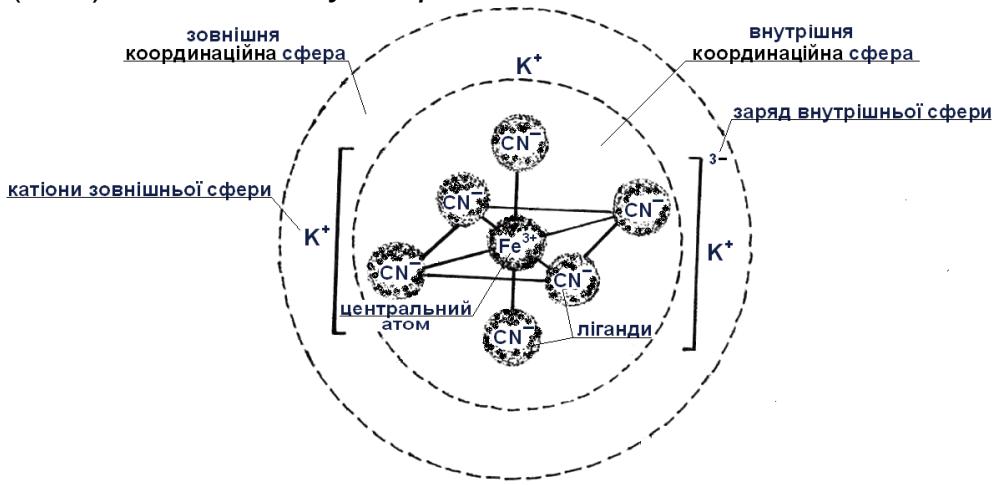
Щоб розібратися по суті процесів, при яких утворюються комплексні сполуки, коротко ознайомимося з координаційною теорією, запропонованою швейцарським хіміком А. Вернером (1893) і доповненою Л. А. Чугаєвим, І. Л. Черняєвим, А. А. Грінбергом та ін.

Основні положення цієї теорії наступні:

1. У комплексній сполуці один з іонів або атомів вважається за центральний, його називають **комплексоутворювачем**.
2. Навколо центрального іона (атома) – розташовано (координовано) певне число протилежно заряджених іонів або полярних молекул, які називають **адендами**, а частіше – **лігандами**.
3. Центральний іон (атом) з лігандами утворює внутрішню координаційну сферу сполуки, яку при написанні беруть в квадратні дужки.
4. В більшості випадків число лігандів, безпосередньо пов'язаних з центральним іоном (атомом), називається координаційним числом, яке найчастіше набуває значень 2, 4, 6, 8.
5. Іони, які розташовуються на дальшій відстані від центрального іона (атома), утворюють зовнішню координаційну сферу.

Таким чином, координаційними називають сполуки, що містять в одному з агрегатних станів групу іонів або нейтральних молекул

(лігандів), в певному порядку розміщених (координованих) навколо атома (іона) – комплексоутворювача.



Гексацианоферат (ІІІ) калію ( $K_3[Fe(CN)_6]$ )

Зазвичай комплексоутворювач – атом елемента, що утворює метал, але це може бути і атом кисню, азоту, сірки, йоду та інших елементів, що утворюють неметали. Ступінь окислювання комплексоутворювача може бути позитивною, негативною або рівною нулю; при утворенні комплексної сполуки з більш простих речовин вона не змінюється. Існують комплексні частинки і з декількома центральними атомами.

Лігандами можуть бути частинки, які до утворення комплексної сполуки представляли собою молекули ( $H_2O$ ,  $CO$ ,  $NH_3$  та ін.), аніони ( $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $PO_4^{3-}$  тощо), а також катіон водню. Розрізняють унідентатні або монодентатні ліганди (пов'язані з центральним атомом через один зі своїх атомів, тобто, одним  $\sigma$ -зв'язком), бідентатні (пов'язані з центральним атомом через два своїх атома, тобто, двома  $\sigma$ -зв'язками), трідентатні і т. д.

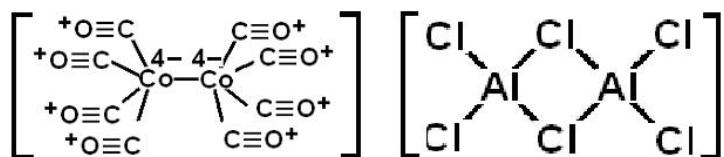
Координаційне число (КЧ) – число-зв'язків, утворених центральним атомом з лігандами. Якщо ліганди унідентатні, то координаційне число дорівнює числу таких лігандів. КЧ залежить від електронної будови центрального атома, від його ступеня окислення, розмірів центрального атома і лігандів, умов утворення комплексної сполуки, температури та інших факторів. Частіше КЧ дорівнює шести, дещо рідше – чотирьох.

### 3.8.2. КЛАСИФІКАЦІЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

Як хімічні речовини комплексні сполуки діляться на іонні (іх іноді називають іоногені) і молекулярні (неіоногені) з'єднання. Іонні комплексні сполуки містять заряджені комплексні частинки – іони – і є кислотами, лугами або солями. Молекулярні комплексні сполуки складаються з незаряджених комплексних частинок (молекул), наприклад:  $[Fe(CO)_5]$  або  $[Cr(C_6H_6)_2]$  – віднесення їх до якого-небудь основного класу хімічних речовин важко.

Комplexні частинки, що входять до складу комплексних сполук досить різноманітні. Тому для їх класифікації використовується кілька класифікаційних

ознак: число центральних атомів, тип ліганду, координаційне число та інші. За кількістю центральних атомів комплексні частинки діляться на одноядерні і багатоядерні. Центральні атоми багатоядерних комплексних частинок можуть бути пов'язані між собою або безпосередньо, або через ліганди:



За типом лігандин комплексні частинки діляться на:

- 1) **аквакомплекси**, тобто комплексні частинки, в яких як ліганди присутні молекули води. Більш-менш стійкі катіонні аквакомплекси  $[M(H_2O)_n]^{m+}$ .

Всі кристалогідрати відносяться до з'єднань, що містить аквакомплекси, наприклад:  $Mg(ClO_4)_2 \times 6H_2O$  насправді це аквакомплекс складу  $[Mg(H_2O)_6](ClO_4)_2$ ; або  $CuSO_4 \times 5H_2O$  насправді є аквакомплексом складу  $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \times H_2O$ .

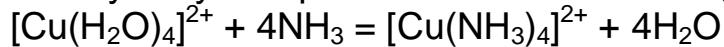
- 2) **гідроксокомплекси**, тобто комплексні частинки, в яких як ліганди присутні гідроксильні групи, наприклад:  $[Zn(OH)_4]^{2-}$ .

Гідроксокомплекси утворюються з аквакомплексів, які виявляють властивості катіонних кислот:  $[Zn(H_2O)_4]^{2-} + 4OH^- = [Zn(OH)_4]^{2-} + 4H_2O$ .

Крім того існують комплексні частинки з різними за типом лігандами, наприклад – аква-гідроксокомплекс  $[Zn(H_2O)_3(OH)]^+$ .

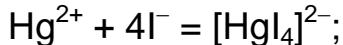
- 3) **аміакати**, тобто комплексні частинки, в яких як ліганди присутні групи  $NH_3$ , наприклад:  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ,  $[Ag(NH_3)_2]^+$ .

Аміакати також можуть бути отримані з аквакомплексів, наприклад:



- 4) **ацидокомплекси**, тобто комплексні частинки, в яких як лігандів присутні кислотні залишки як безкисневих, так і кисневмісних кислот (наприклад:  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $CN^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $NO_2^-$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $C_2O_4^{2-}$  і т. п.).

Приклади утворення ацидокомплексів:



- 5) **гідридні комплекси**, в яких лігандами є атоми водню.

При утворенні гідридних комплексів –  $[BH_4]^-$ ,  $[AlH_4]^-$ ,  $[GaH_4]^-$  – центральний атом є акцептором електронів, а донором – гідридний іон. Ступінь окислювання атомів водню в ціх комплексах дорівнює -1.

- 6) **карбонільні комплекси** – комплекси, в яких як ліганди присутні групи CO, наприклад:  $[Cr(CO)_6]$ ,  $[Fe(CO)_5]$ ,  $[Ni(CO)_4]$  та ін..

### 3.8.3. ОСНОВИ НОМЕНКЛАТУРИ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

Формула комплексного з'єднання пишиться також, як і формула будь-якого іонної речовини: спочатку записується катіон, потім – аніон.

Формула комплексної частинки записується у квадратних дужках у послідовності: спочатку символ елемента-комплексоутворювача, далі –

ліганди, що були до утворення комплексу катіонами, потім – пишуть формули лігандів, що були до утворення комплексу нейтральними молекулами, нарешті – ліганди, що були до утворення сполуки аніонами.

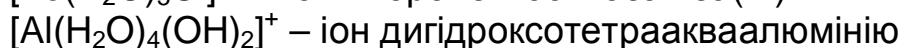
Назва комплексної сполуки будеється також, як і назва будь якої солі або основи (комплексні кислоти називаються солями водню або оксонію). У назву сполуки входить назва катіона і назва аніона. Причому, у назву комплексної частинки входить назва комплексоутворювача і назви лігандів (назва записується відповідно до формули, але справа наліво). Комплексоутворювач в катіонах називають українською мовою, а в аніонах – латинською.

### Назви найбільш поширених лігандів

$\text{H}_2\text{O}$ – аква	$\text{Cl}^-$ – хлоро	$\text{SO}_4^{2-}$ – сульфато	$\text{OH}^-$ – гідроксо
$\text{CO}$ – карбоніл	$\text{Br}^-$ – бромо	$\text{CO}_3^{2-}$ – карбонато	$\text{H}^-$ – гідридо
$\text{NH}_3$ – аммін	$\text{NO}_2$ – нітро	$\text{CN}^-$ – ціано	$\text{NO}^-$ – нітрозо
$\text{NO}$ – нітрозил	$\text{O}^{2-}$ – оксо	$\text{NCS}^-$ – тіоціанато	$\text{H}^{+1}$ – гідро

Число лігандів кожного виду позначається грецькими приставками: *ди-*, *три-*, *тетра-*, *пента-*, *гекса*...

Приклади назв комплексних катіонів:



Приклади назв комплексних аніонів:



Приклади назв нейтральних комплексних частинок:

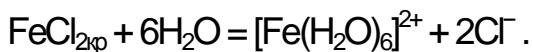


Докладні номенклатурні правила наводяться в довідниках та спеціальних посібниках.

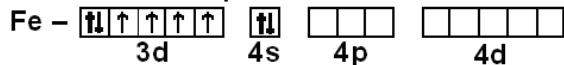
### 3.8.4. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК У КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУКАХ

У кристалічних комплексних сполуках із зарядженими комплексними частинками зв'язок між комплексом і зовнішньосферним іонами *іонний*, зв'язки між іншими частками зовнішньої сфери – *міжмолекулярні* (у тому числі і *водневі*). У молекулярних комплексних з'єднаннях зв'язок між комплексами *міжмолекулярний*.

У більшості комплексних частинок між центральним атомом і лігандами зв'язки ковалентні. Всі вони або їх частина утворені по донорно-акцепторному механізму (як наслідок – зі зміною формальних зарядів). У найменш міцних комплексах (наприклад, в аквакомплексах лужних і лужноземельних елементів, а також амонію) ліганди утримуються електростатичним притяганням. Зв'язок в комплексних частинках часто називають донорно-акцепторним або кординаційним зв'язком. Розглянемо його утворення на прикладі аквакатіону заліза (ІІ). Цей іон утворюється по реакції:



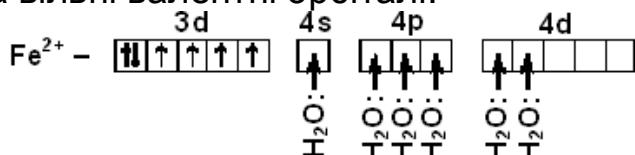
Електронна формула атома заліза –  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ . Складемо схему валентних підрівнів цього атома:



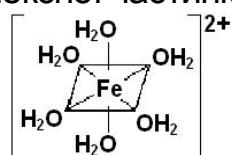
При утворенні двухзарядного іона атом заліза втрачає два 4s-електрона:



Іон заліза акцептує шість електронних пар атомів кисню шести молекул води на вільні валентні орбіталі:



Просторова будова цієї комплексної частинки виражається формулою:

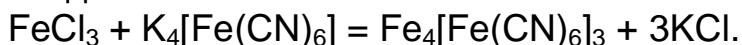


Форма координаційної поліедра – октаедр. Всі зв'язку Fe-O однакові. Передбачається  $\text{sp}^3\text{d}^2$ -гібридизація АО атома заліза. Магнітні властивості комплексу вказують на наявність неспарених електронів.

### 3.8.5. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

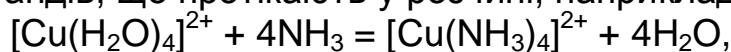
Для комплексних сполук насамперед характерні ті ж властивості, що й для звичайних сполук тих же класів (солі, кислоти, основи).

Якщо комплексна сполука кислота, то це сильна кислота, якщо основа, то і основа сильна. Ці властивості комплексних сполук визначаються тільки наявністю іонів  $\text{H}_3\text{O}^+$  або  $\text{OH}^-$ . Крім цього комплексні кислоти, основи і солі вступають у звичайні реакції обміну, наприклад:

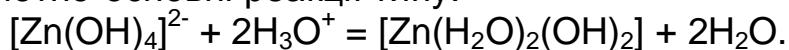


Наведена реакція використовується як якісна реакція на іони  $\text{Fe}^{3+}$ . Утворюється нерозчинна речовина ультрамаринового кольору, яку називають "берлінською блакиттю".

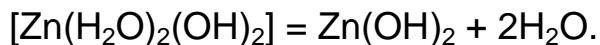
Крім цього в реакцію може вступати і сама комплексна частка, причому, тим активніше, чим вона менш стійка. Звичайно це реакції заміщення лігандів, що протікають у розчині, наприклад:



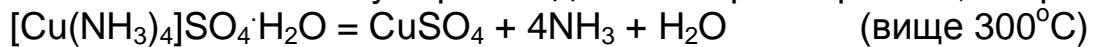
а також кислотно-основні реакції типу:



Утворений в цих реакціях  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$  після виділення та висушування перетворюється в гідроксид цинку:



Остання реакція – найпростіший приклад розкладання комплексної сполуки. В даному випадку вона протікає при кімнатній температурі. Інші комплексні сполуки розкладаються при нагріванні, наприклад:



Для оцінки можливості протікання реакції заміщення лігандин можна використовувати спектрохімічний ряд, керуючись тим, що більш сильні ліганди витісняють з внутрішньої сфери менш сильні.

### 3.8.6. СТІЙКІСТЬ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК В РОЗЧИНАХ

Хімічні властивості комплексного іона з відомою електронною конфігурацією і геометричною будовою визначаються двома факторами:

- а) здатністю рівноважної системи за певних умов до перетворень;
- б) швидкістю, з якою можуть відбуватися перетворення, що ведуть до досягнення рівноважного стану системи.

Перший визначає термодинамічну, а другий – кінетичну стійкість сполуки.

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

В протилежність їй термодинамічна стійкість може бути легко охарактеризована кількісно за допомогою констант рівноваги. У розчині іон металу  $M$  і монодентатний ліганд  $L$  взаємодіють ступінчасто з утворенням комплексного іона  $[ML_n]$  по схемі:

$$\text{a. } M + L = ML \quad K_1 = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]};$$

$$\text{b. } ML + L = ML_2 \quad K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML] \cdot [L]};$$

с. ....;

$$\text{n. } ML_{n-1} + L = ML_n \quad K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}] \cdot [L]};$$

де  $K_i$  – ступінчасті константи утворення (стійкості) окремих комплексів  $[ML]$ .

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

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

Тобто,

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

Наприклад, для  $[\text{PbI}_4]^{2-}$

$$\beta = \frac{[\text{PbI}_4]^{2-}}{[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^4}.$$

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

## ПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТА

1. Охарактеризуйте всі види хімічного зв'язку.
2. Які види ковалентного зв'язку вам відомі? На конкретних прикладах поясніть механізм їх утворення.
3. Охарактеризуйте особливості водневого зв'язку, її вплив на властивості речовин.
4. Яка суть основних типів хімічних зв'язків? Наведіть конкретні приклади, поясніть залежність властивостей речовин від їх будови.
5. Охарактеризуйте будову і вкажіть типи хімічного зв'язку в хлориді калію, кисні, етанолі.
6. Які чинники впливають на міцність хімічного зв'язку? Відповідь підтвердіть конкретними прикладами.
7. Використовуючи поняття «Енергія зв'язку», поясніть, чому одні хімічні реакції є екзотермічними, а інші — ендотермічними.
8. Вкажіть основні чинники, що визначають насичуваність ковалентного зв'язку.
9. Чи має іонний зв'язок властивість насичуваності? Відповідь поясніть на конкретному прикладі.
10. Чому молекули одних речовин мають лінійну, а інших — вуглову будову? Наведіть приклади.
11. Перерахуйте основні правила методу молекулярних орбіталей (МО).
12. Дайте визначення зв'язуючим, незв'язуючим і розпушуючим МО.
13. Дайте схеми розподілу електронів по МО в молекулах  $H_2$ ,  $Li_2$ ,  $B_2C_2$ ,  $O_2$ ,  $LiH$ .
14. Як зміниться енергія зв'язку і міжядерна відстань у  $O_2^+$  в порівнянні з  $O_2$ ?
15. Дати назву комплексній сполуці  $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$  і визначити заряд центрального іона, його координаційне число і можливі ізомери.
16. Написати формули координаційних сполук нітрат трис-етилендіамін Co(III); триамін трибромкобальта(III).
17. Як зміниться електропровідність еквімолярних розчинів у ряді  $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$ ,  $[PtCl_2(NH_3)_4]Cl_2$ ,  $[PtCl_3(NH_3)_3]Cl$ ,  $[PtCl_4(NH_3)_2]$ ?
18. Чому стійкість октаедричних комплексів Co(III) вище тетраедричних?
19. Які ізомери можливі для  $[CrClBr(en)_2]NO_3$ ?
20. Яка геометрична будова високоспінової сполуки  $K_2[Co(NCS)_4]$ ?

## ТЕМА IV. ЗАГАЛЬНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕБІGU ХІMІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Вивчення енергетики і динаміки перебігу хімічних процесів є основним завданням хімії, оскільки успішне його вирішення дозволяє знайти оптимальні шляхи створіння нових матеріалів з заданими, «запрограмованими» властивостями. Це має першорядне значення не лише для розвитку і поглиблення основних уявлень хімії як науки, але і для безпосереднього практичного використання її певних досягнень, наприклад, у справі захисту навколишнього середовища.

### 4.1. ОСНОВИ ХІMІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

Слово термодинаміка походить від грецьких слів *термос* (тепло) і *динамос* (сила, потужність).

Взагалі термодинаміка займається вивченням перетворення енергії з однієї форми в інші, дослідженням ефективності використання енергії і з'ясуванням того, до якої міри можна використовувати енергію конкретного процесу з метою отримання корисної роботи.

Класична термодинаміка займається дослідженням енергії і роботи в макроскопічних системах. Вона не розглядає рух індивідуальних частинок; сили, що на них діють, або взаємодію частинок одна з іншою. Вивчення енергетичних закономірностей поведінки великих груп частинок є предметом *статистичної термодинаміки*.

Хімічна термодинаміка вивчає перетворення енергії при хімічних реакціях і здатність хімічних систем виконувати корисну роботу. Вона є важливою частиною фізичної хімії, яка може використовуватися, наприклад:

- 1) для передбачення того, чи можливо в принципі протікання хімічної реакції внаслідок змішування двох різних речовин;
- 2) для підрахунку кількості енергії, яка необхідна для проведення реакції, або може виділитися при її спонтанному перебігу;
- 3) для передбачення того, до якої міри просунеться реакція, перш ніж вона досягне стану рівноваги.

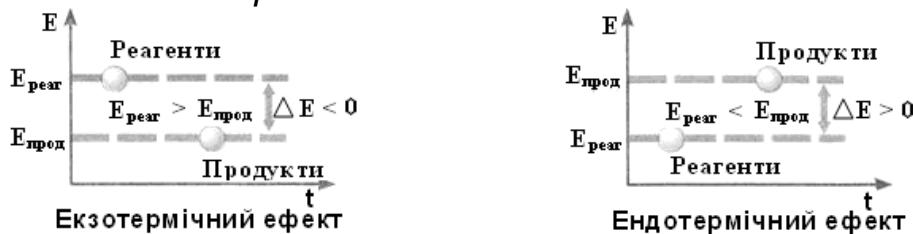
Всі ці питання можуть мати важливе значення при пошуку технологічних рішень для знешкодження відходів виробництва або визначені розміру шкоди навколишньому середовищу, завданої в наслідок скидання цих забруднень.

Термодинаміка вивчає **системи** – так позначають ту частину матеріального світу, яка є предметом спостереження або дослідження. Таким дослідженням може бути проведення експерименту або виконання будь-яких обчислень. В якості системи може розглядатися, наприклад, хімічний стакан, що містить певну кількість води, або теплообмінник, який використовується на хімічному підприємстві. Інша частина матеріального світу – за межами умовно виділеної з нього системи – називається **оточенням**. Оточення включає інші об'єкти, які можуть впливати на досліджувану систему.

Теоретично система може бути *ізольованою*, тобто повністю відокремленою від свого оточення. У цьому разі вважається, що між системою і її оточенням не повинно відбуватися ніякого обміну ні речовиною, ні енергією. Звичайно, ізольована система – це тільки ідеалізація, її неможливо в точності реалізувати на практиці. Проте, не дивлячись на неможливість практичного втілення, поняття ізольованої системи має важливе значення, оскільки воно дозволяє обчислювати максимальні теоретичні різниці енергії між системою і її оточенням.

#### 4.1.1. ЕНЕРГІЯ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Зазвичай хімічні реакції супроводжуються виділенням або поглинанням енергії у вигляді теплоти. Це обумовлено тією обставиною, що в ході хімічного перетворення відбувається розрив хімічних зв'язків у реагентах і утворення нових зв'язків між атомами, які об'єднуються у продукти реакції. Якщо для розриву хімічних зв'язків потрібно затратити енергію, то умовою утворення зв'язків (див. розділ III.) є вивільнення енергії. Зрозуміло, що оскільки енергії хімічних зв'язків різні за величиною, то при перебігу реакції між затраченою і вивільненою енергією виникає певна різниця, яка отримала назву *тепловий ефект хімічної реакції*. Реакції, що проходять з виділенням тепла, називають *екзотермічними*, а з поглинанням – *ендотермічними*:



Кількісно оцінити величину перетворення енергії в перебігу хімічного процесу є досить складною задачею – безпосередньо виміряти величину енергії системи не можливо.

У загальному випадку, стан системи визначається *параметрами стану* – температурою ( $T$ ), тиском ( $P$ ), концентрацією

(**C**), об'ємом (**V**) і т.д. Параметри стану системи можна змінювати на свій розсуд і можна з необхідною точністю і достовірність вимірювати за допомогою відомих приладів. Однак самі по собі ці характеристики системи не дають інформації про енергетичні зміни в ній.

Для оцінки енергетичних змін у системі термодинаміка користується наступними поняттями:

- **внутрішня енергія (*U*),**
- **ентальпія (*H*),**
- **ентропія (*S*),**
- **енергія Гіббса (*G*).**

Перераховані властивості хімічних систем залежать від температури, тиску, концентрації та ін., – тобто є функціями параметрів стану системи. Тому названі термодинамічні характеристики системи отримали назву *функції стану системи*. Вони не залежать від шляху за яким перебігає процес і визначаються тільки кінцевими і початковими параметрами стану системи.

Розглянемо термодинамічні функції стану хімічних систем докладніше.

#### 4.1.2. ВНУТРІШНЯ ЕНЕРГІЯ СИСТЕМИ

*Внутрішня енергія системи **U*** складається з енергії хімічних зв'язків в молекулах, енергії руху і взаємодії молекул, енергії руху і взаємодії електронів і ядер і т.п.

Внутрішня енергія, що виділяється лише під час перебігу хімічних реакцій, називається *хімічною енергією*.

Під час вивільнення хімічна енергія перетворюється на інші форми. Так, хімічна енергія сірки та кисню під час утворення оксиду сульфуру(IV) виділяється у вигляді теплоти і світла, тобто хімічна енергія перетворюється на теплову і світлову. Перетворення хімічної енергії на електричну має місце у гальванічних елементах. Під час вибуху хімічна енергія перетворюється на механічну, теплову, світлову.

Отже, хімічна енергія може перетворюватись на теплову, світлову, електричну, механічну і, навпаки, всі види енергії можна перетворити на хімічну: розкладання сполук під час нагрівання, під дією електричного струму (електроліз), освітлення (фотоліз AgBr). Величезне значення має перетворення світлової енергії на хімічну для життєдіяльності рослин (фотосинтез).

Абсолютна величина внутрішньої енергії не може бути визначена прямими вимірюваннями. Проте її зміна в результаті здійснення хімічного процесу під час переходу системи з

початкового стану в кінцевий піддається розрахунку. Якщо система одержує деяку кількість тепла при постійному тиску  $Q_p$ , то останнє витрачається на зміну внутрішньої енергії системи  $\Delta U$  і здійснення роботи  $A = p\Delta V$  проти зовнішніх сил, тобто:

$$Q_p = \Delta U + A = \Delta U + p\Delta V.$$

Відповідно до останнього рівняння маємо для внутрішньої енергії –

$$\Delta U = Q_p - p\Delta V.$$

#### 4.1.3. ТЕПЛОТА І РОБОТА

Передача енергії від системи до навколошнього середовища і навпаки здійснюється у виді теплоти  $Q$  і роботи  $A$ . Теплоту можна розглядати як не спрямовану форму передачі енергії, в той час як робота є спрямованою формою передачі енергії від одної системи до іншої. Нескінченно малі кількості теплоти  $dQ$  (елементарна теплота) та роботи  $dA$  (елементарна робота) не є повними диференціалами, тому що теплота і робота не є функціями стану системи.

Кількість теплоти як і роботи виражається в Джоулях.

Робота, як і теплота, характеризують процес і не є властивістю системи. Не можна говорити про запас теплоти або запас роботи в системі, вони проявляються лише як результат процесу. Поряд із подібними властивостями теплоти і роботи між цими поняттями є істотна різниця. Різниця теплоти і роботи полягає в тому що передача теплоти здійснюється в результаті хаотичного руху молекул, тоді як при виконанні роботи передача енергії відбувається шляхом упорядкованого руху молекул під дією певної сили.

#### 4.1.4. ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Рівняння для внутрішньої енергії хімічної системи

$$\Delta U = Q_p - p\Delta V$$

є математичним виразом *першого початку* (закону) *термодинаміки*, який являє собою аналог *збереження енергії*.

Розглянемо застосовність цього закону до хімічних процесів, що протікають в різних умовах.

*Адіабатний процес* (з грец. *неперехідний*) — такий процес проводять без обміну теплом з навколошнім середовищем, тому перший закон термодинаміки для адіабатичного процесу має вигляд:

$$A = -\Delta U.$$

*Ізотермічний процес* — це процес, під час якого температура системи не змінюється ( $T = \text{const}$ ). Оскільки внутрішня енергія ідеального газу залежить тільки від температури (закон *Джоуля*), тобто  $\Delta U = \text{const}$  і перший закон термодинаміки для ізотермічного процесу записується у вигляді:  $Q_T = A$ .

*Ізохоричний* або *ізохорний* процес (від грец. *isos* — рівний, та грец. *chora* — простір, зайняте місце) — це термодинамічний процес, який відбувається при сталому об'ємі. У газах та рідинах здійснюється дуже просто. Для цього досить нагрівати (охолоджувати) речовину у посудині, яка не змінює свого об'єму. При ізохоричному процесі ( $V = \text{const}$ ) поглинання або виділення тепла (*тепловий ефект*) пов'язане тільки із зміною внутрішньої енергії:

$$Q_V = \Delta U.$$

*Ізобаричний* процес (від грец. *isos* — рівний, *baros* — вага) — термодинамічний процес, який відбувається при сталому тиску. Прикладом ізобаричного процесу може бути нагрівання води у відкритій посудині, або розширення газу у циліндрі з поршнем, який може вільно пересуватися. В обох випадках тиск дорівнює атмосферному. У хімії частіше всього розглядають саме ізобаричні процеси ( $p = \text{const}$ ). Тепловий ефект в цьому випадку має вираз:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V.$$

Таким чином, згідно першого закону термодинаміки, теплота, яка витрачається або накопичується системою під час хімічного процесу, витрачається на зміну внутрішньої енергії і виконання роботи. Тому часто перший закон термодинаміки формулюють так:

*двигун першого роду (perpetuum mobile) неможливий.*

#### 4.1.5. ЕНТАЛЬПІЯ, ЯК ФУНКЦІЯ СТАНУ СИСТЕМИ

*Ентальпія* (від грец. *enthálpo* — нагріваю) — це повна енергія системи, яка складається із внутрішньої енергії і добутку тиску на об'єм. Позначається літерою *H*. Ентальпія — адитивна функція, тобто ентальпія всієї системи дорівнює сумі ентальпій її складових частин. За визначенням, із внутрішньою енергією *U* системи ентальпія зв'язана співвідношенням:

$$H = U + pV$$

У хімії частіше всього мають місце ізобаричні процеси ( $p = \text{const}$ ), і тепловий ефект в цьому випадку називають зміною ентальпії системи або ентальпією процесу:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = -Q_p.$$

Ентальпія має розмірність енергії (кДж). Її величина пропорційна кількості речовини, тому зміна ентальпії при утворенні одиниці кількості речовини (моль) вимірюється в  $\text{kДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

У термодинамічній системі теплоту хімічного процесу, що виділяється, умовились вважати *негативною* (екзотермічний процес,  $\Delta H < 0$ ), а *поглинання* системою теплоти відповідає *ендотермічному* процесу,  $\Delta H > 0$ .

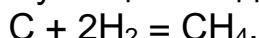
## 4.2. ТЕРМОХІМІЯ

Термохімія складає один з розділів *хімічної термодинаміки*, що вивчає переходи енергії з однієї форми в інші і від однієї сукупності тіл до інших, а також визначає можливість, напрям і глибину здійснення хімічних і фазових процесів в даних умовах.

Рівняння хімічної реакції з вказівкою ентальпії процесу (*теплового ефекту*) називають *термохімічним*. Числові значення ентальпії  $\Delta H$  вказують через кому в кДж і відносять до всієї реакції з урахуванням стехіометрічних коефіцієнтів всіх реагуючих речовин. Оскільки реагуючі речовини можуть знаходитися в різних агрегатних станах, то вони указуються нижнім правим індексом в дужках: (т) – твердий, (к) – кристалічний, (р) – рідкий, (г) – газоподібний, (роз.) – розчинений.

Особливість термохімічних рівнянь полягає в тому, що при роботі з ними можна переносити формули речовин і величини теплових ефектів з однієї частини рівняння в іншу. З звичайними рівняннями хімічних реакцій так чинити, як правило, не можна. Допускається також по членне додавання і віднімання термохімічних рівнянь. Це буває потрібно для визначення теплових ефектів реакцій, які важко або неможливо вимірюти в досвіді.

Наприклад, у лабораторії надзвичайно важко здійснити "в чистому вигляді" реакцію отримання метану  $\text{CH}_4$  шляхом безпосереднього з'єднання вуглецю з воднем:

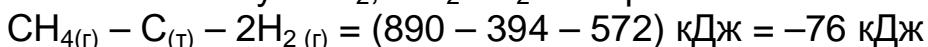


Але можна багато чого довідатися про цю реакцію з допомогою обчислень. Наприклад, з'ясувати, буде ця реакція екзо- або ендотермічною, і навіть кількісно розрахувати величину теплового ефекту.

Відомі теплові ефекти реакцій горіння метану, вуглецю і водню (ці реакції йдуть легко):

- а)  $\text{CH}_{4(\text{г})} + 2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_{2\text{O}(\text{р})}$ ,  $\Delta H = -890$  кДж
- б)  $\text{C}_{(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})}$ ,  $\Delta H = -394$  кДж
- в)  $2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{H}_{2\text{O}(\text{р})}$ ,  $\Delta H = -572$  кДж

Віднімемо два останні рівняння (б) і (в) з рівняння (а). Ліві частини рівнянь будемо віднімати з лівої, праві – з правої. При цьому скоротяться все молекули  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$ . Отримаємо:



Це рівняння виглядає дещо незвично. Помножимо обидві частини рівняння на (-1) і перенесемо  $\text{CH}_4$  в праву частину з зворотним знаком. Отримаємо потрібне нам рівняння утворення метану з вугілля і водню:  $\text{C}_{(\text{т})} + 2\text{H}_{2(\text{г})} = \text{CH}_{4(\text{г})}$ ,  $\Delta H = -76$  кДж / моль

Отже, наші розрахунки показали, що парниковий ефект утворення метану з вуглецю і водню становить 76 кДж (на моль метану), причому цей процес має бути екзотермічним (енергія в цій реакції буде виділятися).

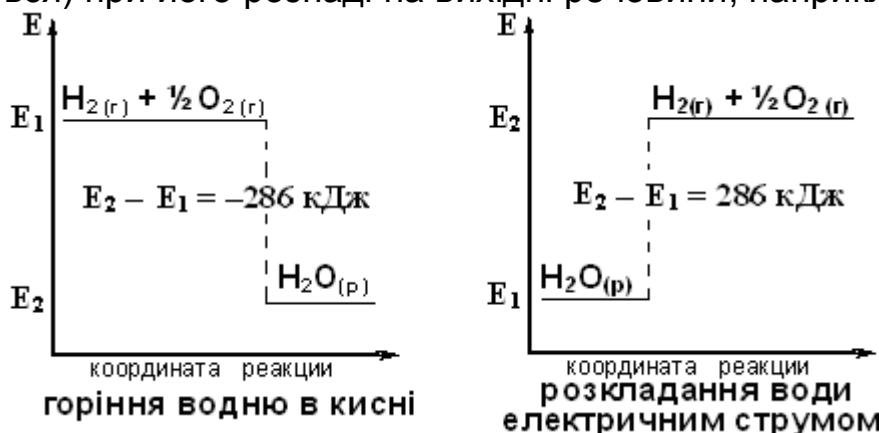
Зверніть увагу, що почленно складати, вичитати і скорочувати в термохімічних рівняннях можна тільки речовини, що знаходяться в однакових агрегатних станах, інакше ми помилимось у визначенні теплового ефекту на величину теплоти переходу з одного агрегатного стану в інше.

#### 4.2.1. ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОХІМІЇ

Кількісні дослідження теплових ефектів різних реакцій вперше виконали в 1780-1784 рр. А. Л. Лавуазье і П. С. Лаплас. Встановлені ними закономірності сьогодні відомі як перший закон термохімії:

*«Тепловий ефект прямої реакції завжди дорівнює тепловому ефекту зворотної реакції з протилежним знаком».*

З цього закону випливає, що теплота розкладання даної сполуки чисельно дорівнює теплоті її утворення, але має протилежний знак. Тобто, при утворенні будь-якого з'єднання виділяється (поглинається) стільки ж енергії, скільки поглинається (виділяється) при його розпаді на вихідні речовини, наприклад:

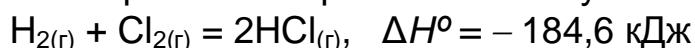


Закон Лавуазье-Лапласа є наслідком закону збереження енергії.

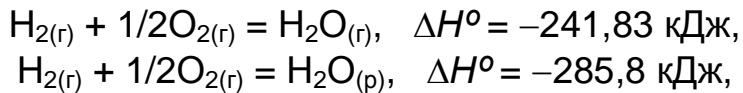
#### 4.2.2. ТЕПЛОТА УТВОРЕННЯ ХІМІЧНИХ СПОЛУК

Щоб забезпечити можливість порівняння теплових ефектів різних реакцій, термохімічні розрахунки слід робити відносно одного моля сполуки за температури 25°C (298°K) і тиску 100 кПа (1 атм). Теплові ефекти, визначені за таких умов, називають стандартними (позначається  $\Delta H^\circ$ ).

При взаємодії газоподібних  $H_2$  і  $Cl_2$  утворюються два молі газоподібного  $HCl$ . Термохімічне рівняння записується так:



При взаємодії газоподібних  $\text{H}_2$  і  $\text{O}_2$  утворюється  $\text{H}_2\text{O}$ , яка може знаходитися в трьох агрегатних станах, що позначається на зміні ентальпії:

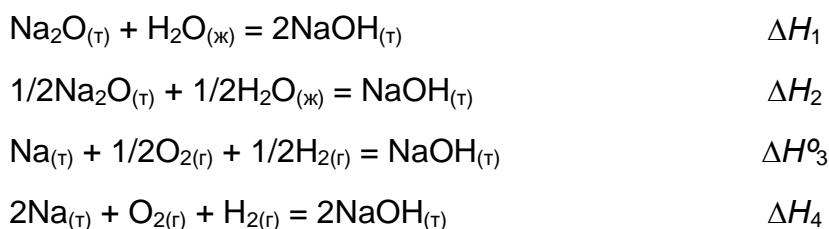


Різниця між теплотами утворення води в рідкому (-285,8 кДж/моль) і пароподібному стані (-241,8 кДж/моль) є теплотою випаровування 18 г (1 моль) води за температури 25 °C.

*Стандартна ентальпія утворення  $\Delta H_{\text{утв}}^\circ$*  – це тепловий ефект реакції утворення одного моля речовини з простих речовин, його складових, що знаходяться в стійких стандартних станах.

Тобто, за визначенням стандартна ентальпія утворення  $\text{HCl}_{(\text{г})}$  є не -184,6 кДж (як слідує з термохімічного рівняння), а -92,3 кДж.

Крім того, слід розрізняти поняття «стандартні умови», що включає стандартну температуру (25 °C) і тиск (100 кПа), і «стандартний стан речовини» — за тиску 100 кПа і будь-якої сталої температури. Тому, наприклад, для реакцій:



за визначенням тільки  $\Delta H_3^\circ$  є стандартною ентальпією утворення  $\text{NaOH}$ .

Ентальпія утворення *простих речовин*, прийнята рівною нуллю, причому нульове значення ентальпії утворення відноситься до агрегатного стану, стійкого при  $T = 298^\circ\text{K}$ .

Так, для *іоду*  $\Delta H_{\text{I}_2(\text{T})}^\circ = 0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  
 $\Delta H_{\text{I}_2(\text{р})}^\circ = 22 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  
 $\Delta H_{\text{I}_2(\text{р})}^\circ = 62,3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

Для *карбону*  $\Delta H_{(\text{графіт})}^\circ = 0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  
 $\Delta H_{(\text{алмаз})}^\circ = 1,83 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

#### 4.2.3. СТАНДАРТНІ ЕНТАЛЬПІЇ ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

Стандартна ентальпія згорання  $\Delta H_{\text{згор.}}^\circ$  – це тепловий ефект реакції згорання одного молю речовини до утворення вищих оксидів.

Для органічних речовин – до утворення  $\text{CO}_{2(\text{г})}$  і  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{р})}$ . Теплота згорання негорючих речовин приймається рівною нуллю. Теплота згорання палива характеризує його теплотворну здатність.

Ентальпія *розвинення* складається з теплоти руйнування кристалічних грат ( $\Delta H_{\text{трат}}^\circ > 0$ ) і теплоти *гідратації* (сольватациї для неводніх розчинів), що виділяється в результаті взаємодії молекул

розвинника з молекулами або іонами речовини з утворенням сполуки змінного складу, яка добре розчиняється, – гідратів (сольватів) ( $\Delta H_{\text{гідр}}^{\circ} < 0$ ).

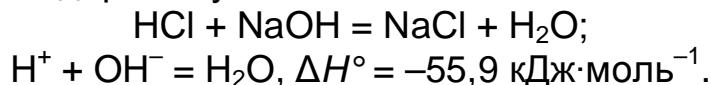
Залежно від співвідношення значень  $\Delta H_{\text{грат}}^{\circ}$  і  $\Delta H_{\text{гідр}}^{\circ}$  енталпія розчинення може мати як **позитивне**, так і **негативне** значення.

Так, енталпія розчинення KOH – негативна величина, тобто характеризує екзотермічний процес:

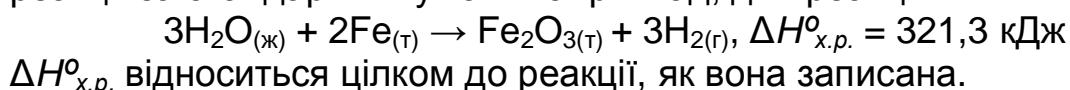
$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{роз.}}^{\circ} &= \Delta H_{\text{грат.}}^{\circ} + \Delta H_{\text{гідр.}}^{\circ} (\text{K}^+) + \Delta H_{\text{гідр.}}^{\circ} (\text{OH}^-) = \\ &= 790,5 - 339 - 510,5 = -59 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}\end{aligned}$$

Розчинення  $\text{KNO}_{3(\text{k})}$  – **ендотермічний процес** ( $\Delta H = 35,9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ), оскільки на руйнування кристалічних грат ( $\Delta H_{\text{грат.}} = 684,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) витрачається більше енергії, ніж виділяється при **гідратації** іонів  $\text{K}^+$  і  $\text{NO}_3^-$ :  $-339$  і  $-309,6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , відповідно.

Стандартна енталпія **нейтралізації**  $\Delta H_{\text{нейтр}}^{\circ}$  – це енталпія реакції взаємодії сильних кислот і основ (лугів) з утворенням одного моля  $\text{H}_2\text{O}$  за стандартних умов:



Для концентрованих розчинів сильних електролітів  $\Delta H_{\text{нейтр}}^{\circ}$  може бути різним через зміну значення  $\Delta H_{\text{гідр}}^{\circ}$  їх іонів при розбавленні. Стандартна енталпія реакції  $\Delta H_{x.p.}^{\circ}$  – тепловий ефект реакції певного числа молю реагентів, що задається рівнянням реакції за стандартних умов. Наприклад, для реакції:



Стандартна енталпія розриву зв'язку  $\Delta H_{\text{зв}}^{\circ}$  (так звана енергія зв'язку  $E_{\text{зв}}$ ) – енергія, яка поглинається при розриві зв'язків двох атомів одного моля речовини, що знаходиться в газоподібному стані при  $298^{\circ}\text{K}$ .

Взагалі, енергія хімічного зв'язку дорівнює роботі, яку необхідно витратити, щоб розділити молекулу на дві частини (атоми, групи атомів) і видалити їх один від одного на безконечну відстань. Зазвичай  $E_{\text{зв}}$  має величину від 8–10 до 1000 кДж/моль. Величина її залежить від часток, що створюють хімічний зв'язок, характеру взаємодії між ними (ковалентний зв'язок, воднева зв'язок і інші види хімічного зв'язку), кратності зв'язку (наприклад, подвійні, потрійні зв'язки). Для молекули, що містить дві (або більш) однакових зв'язків, розрізняють  $E_{\text{зв}}$  кожного зв'язку (енергію розриву зв'язку) і середню енергію зв'язку, рівну усередненій величині енергії розриву цих зв'язків. Так, енергія розриву зв'язку  $\text{HO}-\text{H}$  в молекулі води, тобто тепловий ефект реакції  $\text{H}_2\text{O} = \text{HO} + \text{H}$  рівний 495 кДж/моль, енергія розриву зв'язку  $\text{H}-\text{O}$  в гідроксильній групі — 435 кДж/моль, середня ж  $E_{\text{зв}}$  рівна 465 кДж/моль. Відмінність між величинами

енергій розриву і середньої  $E_{зв}$  обумовлено тим, що при частковій дисоціації молекули (розриві одного зв'язку) змінюється електронна конфігурація і взаємне розташування атомів, що залишилися в молекулі, внаслідок чого змінюється їх енергія взаємодії. Величина  $E_{зв}$  залежить від початкової енергії молекули, про цей факт інколи говорять як про залежність  $E_{зв}$  від температури. Зазвичай  $E_{зв}$  розглядають для випадків, коли молекули знаходяться в стандартному стані або при 0 К. Іменно ці значення  $E_{зв}$  приводяться зазвичай в довідниках.  $E_{зв}$  — важлива характеристика, що визначає реакційну здатність речовини і що використовується при термодинамічних і кінетичних розрахунках реакцій хімічних.  $E_{зв}$  може бути побічно визначена за даними калориметричних вимірювань, розрахунковим способом (див. Квантова хімія), а також за допомогою мас-спектроскопії і спектрального аналізу.

#### 4.2.4. ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОХІМІЇ ТА НАСЛІДКИ З НЬОГО

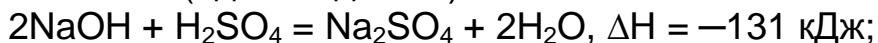
Користуючись табличними значеннями  $\Delta H^\circ_{утв}$ ,  $\Delta H^\circ_{згор}$  та  $\Delta H^\circ_{зв}$  ( $E_{зв}$ ), можна розрахувати ентальпії різних хімічних процесів і фазових перетворень. Підставою для таких розрахунків є *другий закон термохімії*, сформульований петербурзьким професором Г. И. Гессом (1841 р.):

«Тепловий ефект реакції залежить тільки від початкового і кінцевого стану речовин і не залежить від проміжних стадій процесу»

Це означає, що загальний тепловий ефект ряду послідовних реакцій буде таким же, як і у будь-якого іншого ряду реакцій, якщо на початку і в кінці цих рядів одні й ті ж вихідні і кінцеві речовини.

Розглянемо приклад, що пояснює закон Гесса. Сульфат натрію  $Na_2SO_4$  можна отримати двома шляхами з їдкого натра  $NaOH$ . Один шлях включає тільки одну стадію, а в другій – дві стадії, з проміжним отриманням кислої солі  $NaHSO_4$ :

Перший шлях (одностадійний):



Другий шлях (двостадійний):



Відповідно до закону Гесса, тепловий ефект отримання сульфату натрію не залежить від способу отримання. Дійсно, складаючи теплові ефекти двох послідовних реакцій в способі (2) ми отримуємо той же тепловий ефект, що і для способу (1):

$$-65 \text{ кДж} + (-69 \text{ кДж}) = -131 \text{ кДж}.$$

До речі, по членні складання двох останніх рівнянь дає перше рівняння реакції.

Аналіз закону Гесса дозволяє сформулювати наступні слідства:

1. Ентальпія реакції рівна різниці сум ентальпій утворення кінцевих і початкових учасників реакцій з урахуванням їх стехіометрічних коефіцієнтів:

$$\Delta H^\circ_{x.p.} = \sum n \Delta H^\circ_{утв. кінц. р.} - \sum n \Delta H^\circ_{утв. почат. р.}$$

2. Ентальпія реакції рівна різниці сум ентальпій згорання початкових і кінцевих реагентів з урахуванням їх стехіометрічних коефіцієнтів.

$$\Delta H^\circ_{x.p.} = \sum n \Delta H^\circ_{згор. почат. р.} - \sum n \Delta H^\circ_{згор. кінц. р.}$$

3. Ентальпія реакції дорівнює різниці сум енергій зв'язків  $E_{зв.}$  початкових і кінцевих реагентів з урахуванням їх стехіометрічних коефіцієнтів. В ході хімічної реакції енергія витрачається на руйнування зв'язків в початкових речовинах ( $\sum E_{почат.}$ ) і виділяється при утворенні продуктів реакції ( $-\sum E_{кінц.}$ ). Звідси –

$$\Delta H^\circ_{x.p.} = \sum n E_{зв. почат.} - \sum n E_{зв. кінц.}$$

Отже, екзотермічний ефект реакції свідчить про те, що утворюються сполуки з міцнішими зв'язками, ніж початкові. У разі ендотермічної реакції, навпаки – міцніші зв'язки в початкових речовинах. При визначенні ентальпії реакції по енергіям зв'язків рівняння реакції пишуть за допомогою структурних формул для зручності визначення числа і характеру зв'язків.

4. Ентальпія реакції утворення речовини рівна ентальпії реакції розкладання її до початкових речовин із зворотним знаком

$$\Delta H^\circ_{утв. р.} = -\Delta H^\circ_{розкл. р.}$$

5. Ентальпія гідратації дорівнює різниці ентальпій розчинення  $\Delta H^\circ_{розч. б/с}$  і  $\Delta H^\circ_{розч. крист.}$ .

З вищесказаного видно, що закон Гесса дозволяє поводитися з термохімічними рівняннями як з алгебраїчними, тобто складати і віднімати їх, звісно, якщо термодинамічні функції відносяться до однакових умов.

## Лекція 10

### 4.3. ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Зміна енталпії системи не може служити єдиним критерієм спонтанного протікання хімічних реакцій, тому що не тільки екзотермічні реакції, а й ендотермічні процеси можуть протікати спонтанно. Ілюстрацією цього служить розчинення деяких солей (наприклад,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) у воді, яке перебігає з помітним охолоджуванням розчину. Слід звернути увагу на ту обставину, що в ході розчинення впорядкована кристалічна система руйнується і компоненти солі хаотично розподіляються в середовищі розчинника. Отже, для того щоб визначити можливість протікання того чи іншого процесу ще необхідно враховувати критерій, який визначає здатність системи спонтанно переходити з більш упорядкованого до менш впорядкованого (більше хаотичного) стану. Таким фактором є **ентропія (S)** системи – термодинамічна функція стану, яка служить мірою безладу (*невпорядкованості*) системи (Термін **ентропія** був введений Клаузіусом у 1865 р.).

Можливість протікання ендотермічних процесів обумовлена зміною ентропії, бо в ізольованих системах, енергія яких постійна, відбувається перерозподіл енергії за рахунок зростання хаотичності системи, тобто ступеню безладдя. Таким чином, при спонтанних процесах в ізольованій системі ентропія завжди збільшується  $\Delta S > 0$ .

Л. Бульцман визначив ентропію як термодинамічну вірогідність стану (*безладу*) системи W. Дійсно, оскільки число частинок в системі велике (число Авогадро  $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ ), то ентропія повинна бути пропорційною натуральному логарифму термодинамічної вірогідності стану системи W:

$$S = k \cdot N_A \cdot \ln W = R \times \ln W,$$

де k – стала Больцмана; W – термодинамічна ймовірність або число станів, за якими йде розподілення за енергіями.

Розмірність ентропії одного молю речовини збігається з розмірністю універсальної газової постійної R і рівна  $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Зміна ентропії у необоротних і оборотних процесах передається співвідношенням, яке є математичним виразом другого закону термодинаміки:

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T},$$

де знак рівності вживається для зворотних процесів, а знак  $>$  для незворотних.

На підставі другого закону термодинаміки можна визначити можливість або неможливість процесу за даних конкретних умов і встановити за яких умов досягається рівновага в системі.

Наведу деякі з формулувань другого закону термодинаміки:

«В ізольованих системах мимовільно можуть протікати тільки процеси, що супроводжуються збільшенням ентропії».

«Ентропія ізольованої системи не може спонтанно знижуватись».

«Теплота не може спонтанно переходити від менш нагрітого тіла до більш нагрітого».

Для хімічної реакції зміна ентропії визначається аналогічно зміні ентальпії:

$$\Delta S_{x.p.}^{\circ} = \sum n \cdot S_{\text{утв. кінц. р.}}^{\circ} - \sum n \cdot S_{\text{утв. почат. р.}}^{\circ}$$

де  $\Delta S^{\circ}$  відповідає ентропії стандартного стану ( $T = 298$  К,  $p = 101,325$  кПа).

Стандартні ентропії простих речовин не дорівнюють нулю.

На відміну від інших термодинамічних функцій ентропія ідеально кристалічного тіла при абсолютному нулі температури повинна дорівнювати нулю (постулат Планка), оскільки вірогідність такого стану  $W = 1$ . Однак такий стан недосяжний, бо матерію позбавити руху неможливо.

#### 4.3.1. ЕНТРОПІЯ, ЯК ФУНКЦІЯ СТАНУ СИСТЕМИ

Ентропія речовини або системи тіл при певній температурі є абсолютною величиною. У табл. 4.1 наведені стандартні ентропії  $S^{\circ}$  деяких речовин.

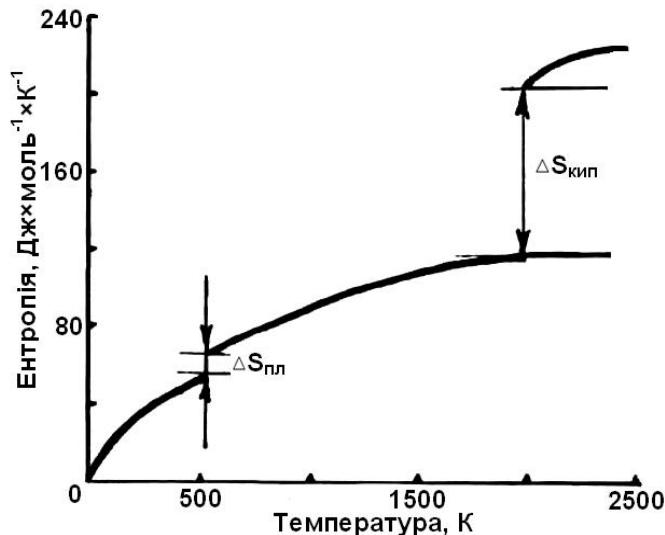
Таблиця 4.1.  
СТАНДАРТНІ ЕНТРОПІЇ ДЕЯКИХ РЕЧОВИН

Речовини	$S_{298}^{\circ}$ , Дж $\times$ моль $^{-1}\times$ К $^{-1}$
C <sub>(т)</sub> , алмаз	5,74
H <sub>2(г)</sub>	131
D <sub>2(г)</sub>	145
O <sub>(г)</sub>	161
O <sub>2(г)</sub>	205
O <sub>2(ж)</sub>	84
O <sub>2(т)</sub>	42
O <sub>3(г)</sub>	237

З табл. 4.1 видно, що ентропія залежить від: агрегатного стану речовини (збільшується при переході від твердого до рідкого і особливо до газоподібного стану (вода, лід, пар); ізотопного складу речовини; молекулярної маси однотипних сполук; будови молекули; температури.

Добуток зміни ентропії системи на температуру ( $T\Delta S$ ) кількісно оцінює залежність ентропії від температури і називається **ентропійним фактором**.

Значення ентропії, як функції стану системи, полягає у тому, що вона надає можливості передбачити напрямок змін у системі і керувати хімічними перетвореннями або, наприклад, фазовими переходами (див. мал. 4.1.).



Мал. 4.1. Залежність ентропії від температури для свинцю:  
 $(\Delta S_{\text{спл}} = 8 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}, T_{\text{спл}} = 600,5^\circ \text{C}; \Delta S_{\text{кип}} = 88 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}, T_{\text{кип}} = 2013^\circ \text{C})$

Зміна ентропії однозначно визначає напрямок і межу спонтанного протікання процесу лише для найбільш простих систем – ізольованих. На практиці ж здебільшого доводиться мати справу з системами, що взаємодіють з навколошнім середовищем.

#### 4.4. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПОТЕНЦІАЛИ

Поведінка всякої термодинамічної системи в загальному випадку визначається одночасною дією двох чинників – ентальпійного, що відображає прагнення системи до мінімуму теплової енергії, і ентропійного, що відображає протилежну тенденцію – прагнення системи до максимальної невпорядкованості. Причому, для ізольованих систем ( $\Delta H = 0$ ) напрям і межа спонтанного протікання процесу однозначно визначається величиною зміни ентропії системи  $\Delta S$ . Для систем, що знаходяться при температурах, близьких до абсолютноного нуля ( $S = 0$  або  $S = \text{const}$ ) критерієм спрямованості спонтанного процесу є зміна ентальпії  $\Delta H$ .

Для закритих систем при температурах, не рівних нулю, необхідно одночасно враховувати обидва фактори. Тому, для характеристики процесів, що протікають в закритих системах, були введені дві нові термодинамічні функції стану системи:

- 1) ізобарно-ізотермічний потенціал (вільна енергія Гіббса);
- 2) ізохорно-ізотермічний потенціал (вільна енергія Гельмгольца).

#### 4.4.1. ВІЛЬНА ЕНЕРГІЯ ГІББСА

Як показано вище, спонтаний перебіг ізобарно-ізотермічного процесу визначається двома факторами: **ентальпійним** – пов'язаним із зменшенням ентальпії системи ( $\Delta H$ ) і **ентропійним** ( $T\Delta S$ ) – обумовленим збільшенням безладу в системі внаслідок зростання її ентропії.

Різниця цих термодинамічних факторів є функцією стану системи, яка зветься **ізобарно-ізотермічним потенціалом** або **вільною енергією Гіббса** ( $G$ , кДж):

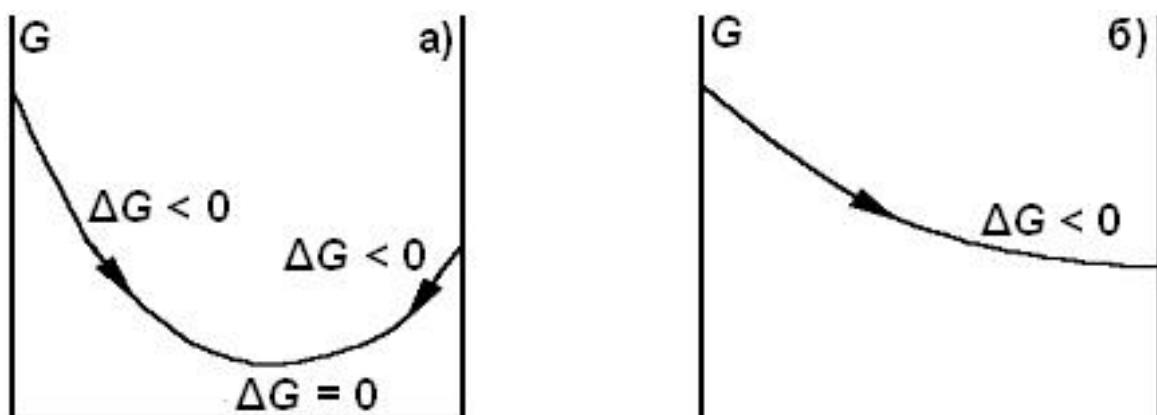
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Якщо записати це рівняння у наступному вигляді:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S,$$

то з нього видно, що ентальпія хімічної реакції складається з вільної енергії Гіббса і «зв'язаної» енергії  $T\Delta S$  – енергії яка витрачається на внутрішні потреби системи, а саме, утворення безладу в ній.

Енергія Гіббса ( $\Delta G$ ) дорівнює максимальній корисній роботі, що виконується системою при даних умовах. Зменшуючись з перебіgom хімічного процесу  $\Delta G$  досягає мінімуму (мал. 4.2) у момент рівноваги ( $\Delta G = 0$ ). При  $\Delta G > 0$  – процес термодинамічне заборонений.



Мал. 4.2. Зміна енергії Гіббса:  
а – оборотний процес; б – необоротний процес.

Ентропійний фактор ( $T\Delta S$ ) – це та частина енергії системи, яка при даної температурі не може бути перетворена на роботу. Ця «зв'язана» енергія здатна лише розсіюватись в навколошнє середовище у вигляді тепла.

#### 4.4.2. ВІЛЬНА ЕНЕРГІЯ ГЕЛЬМГОЛЬЦА

Для закритих систем, що знаходяться в ізохорно-ізотермічних умовах ( $V = \text{const}$ ;  $T = \text{const}$ ), вільну енергію можна найти з рівнянь першого і другого початків термодинаміки:

$$Q_V = \Delta U \quad \text{та} \quad \Delta S \geq Q / T, \quad \text{отже,} \quad \Delta S = \Delta U / T, \quad \text{або} \quad \Delta U = T\Delta S.$$

Різниця між змінами величин внутрішньої енергії і ентропійного фактору системи при постійних температурі і об'ємі є ізохорно-ізотермічним потенціалом системи ( $\Delta F$ ):

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

який частіше називають вільною енергією Гельмгольца.

Ця термодинамічна функція стану системи дозволяє визначати напрям і межу спонтанного процесу в закритій системі, що знаходиться в ізохорно-ізотермічних умовах.

#### 4.4.3. КРИТЕРІЇ СПОНТАННОГО ПЕРЕБІГУ ПРОЦЕСІВ

Напрямок і межу спонтанного перебігу процесу в будь-яких системах визначає загальний принцип мінімуму вільної енергії:

«Спонтанно можуть перебігати тільки ті процеси, які призводять до зниження вільної енергії системи; система приходить у стан рівноваги, коли вільна енергія досягає мінімального значення».

Грунтуючись на принципі мінімуму вільної енергії, умови спонтанного перебігу хімічного процесу можна сформулювати так. Мимовільне протікання процесу можливе тільки в напрямку, при якому відбувається зменшення функції  $G$  (при постійних температурі і тиску) або функції  $F$  (при постійних температурі і об'ємі), а стану рівноваги відповідає мінімальне значення цих потенціалів.

У хімії найбільш часто використовується ізобарно-ізотермічний потенціал, оскільки більшість хімічних (і біологічних) процесів відбуваються при постійному тиску. Для хімічних процесів величину  $\Delta G$  можна розрахувати, знаючи  $\Delta H$  і  $\Delta S$  процесу, або користуючись таблицями стандартних термодинамічних потенціалів утворення речовин  $\Delta G^{\circ}_{298}$  утв.; в цьому випадку  $\Delta G^{\circ}$  реакції розраховується аналогічно  $\Delta H^{\circ}$  і  $\Delta S^{\circ}$  (див. вище):

$$\Delta G^{\circ}_{x.p.} = \sum n \Delta G^{\circ}_{утв. кінц. р.} - \sum n \Delta G^{\circ}_{утв. почат. р.}$$

Величина стандартного зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу в ході хімічної будь-якої реакції  $\Delta G^{\circ}_{298}$  є міра хімічної спорідненості початкових речовин.

Аналізуючи рівняння

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

можна оцінити вклад енталпійного і ентропійного факторів в величину  $\Delta G$  і зробити деякі узагальнюючі висновки про можливість самовільного протікання хімічних процесів, ґрунтуючись на знаках величин  $\Delta H$  і  $\Delta S$  (табл. 4.2):

1. Екзотермічні реакції;  $\Delta H < 0$ .

а) Якщо  $\Delta S > 0$ , то  $\Delta G$  завжди негативно; екзотермічні реакції, що супроводжуються збільшенням ентропії, завжди протікають мимовільно;

Таблиця 4.2.

1	$\Delta H < 0$ $\Delta S > 0$ $\Delta G < 0$	реакція можлива при будь-якій температурі
2	$\Delta H > 0$ $\Delta S < 0$ $\Delta G > 0$	будь яка реакція неможлива ні за яких умов
3	$\Delta H < 0$ $\Delta S < 0$ $\Delta G > 0$ або $\Delta G < 0$	реакція можлива при низьких температурах
4	$\Delta H > 0$ $\Delta S > 0$ $\Delta G > 0$ або $\Delta G < 0$	реакція можлива при високих температурах

б) Якщо  $\Delta S < 0$ , реакція буде йти мимовільно при  $\Delta H > T\Delta S$  (низькі температури).

2. Ендотермічні реакції;  $\Delta H > 0$ .

а) Якщо  $\Delta S > 0$ , процес буде мимовільним при  $\Delta H < T\Delta S$  (високі температури).

б) Якщо  $\Delta S < 0$ , то  $\Delta G$  завжди позитивно; мимовільне протікання ендотермічних реакцій, що супроводжуються зменшенням ентропії, неможливо.

Для оцінки знаку  $\Delta G$  реакції поважно знати величини  $\Delta H$  і  $\Delta S$  найбільш типових процесів.

Так, наприклад,  $\Delta H$  утворення складних речовин і  $\Delta H$  хімічних реакцій лежать в межах 80 – 800 кДж·моль<sup>-1</sup>. Ентальпія реакції згорання,  $\Delta H_{згор}^{\circ}$  завжди негативна і складає тисячі кДж·моль<sup>-1</sup>.

Ентальпії фазових переходів звичайно менші ентальпії утворення і хімічних реакцій. Так  $\Delta H_{пар}$  складає десятки кДж·моль<sup>-1</sup>, а  $\Delta H_{кріст}$  і  $\Delta H_{плаєл}$  дорівнюють 5 – 25 кДж·моль<sup>-1</sup>. Ентропія індивідуальних речовин завжди більше нуля і складає від десятків до сотень Дж·моль<sup>-1</sup>К<sup>-1</sup> (табл. 4.1).

Величина  $\Delta G^{\circ}$  не може використовуватися як критерій вірогідності в ендотермічних процесах із значним зростанням ентропії (фазові переходи, реакції термічного разложнення з утворенням газоподібних речовин і ін.). Такі процеси можуть бути здійснені за рахунок ентропійного фактора за умови:  $T \geq \frac{\Delta H^{\circ}}{\Delta S^{\circ}}$ .

Процеси, які супроводжуються збільшенням термодинамічних потенціалів ( $\Delta G > 0$  або  $\Delta F > 0$ ), протікають лише при здійсненні роботи ззовні над системою.

## 4.5. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ

Закони хімічної термодинаміки дозволяють визначити напрям і межу протікання можливого за даних умов хімічного процесу, а також його тепловий ефект. Однак термодинаміка не може відповісти на питання про те, як саме здійснюється цей процес і з якою швидкістю. Ці питання – швидкість та механізм реакції – і є предметом хімічної кінетики.

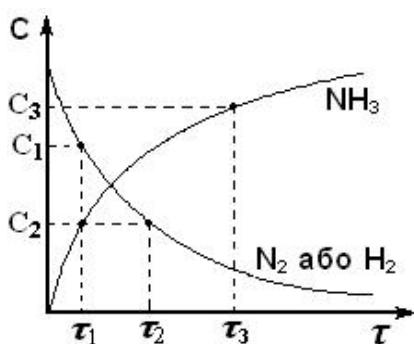
### 4.5.1. ЗАГАЛЬНІ ПОНЯТТЯ ПРО ШВИДКІСТЬ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

*Швидкість хімічної реакції* – це зміна концентрації реагуючих речовин в одиницю часу.

За визначенням, у разі необоротних хімічних реакцій, очевидно, що концентрації вихідних речовин у часі постійно зменшуються ( $\Delta C_{\text{вих}} < 0$ ), а концентрації продуктів реакції збільшуються ( $\Delta C_{\text{прод}} > 0$ ). Швидкість реакції вважається позитивною, тому математичне визначення середньої швидкості реакції в інтервалі часу  $\Delta t$  записується наступним чином:

$$V_i = \pm \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta C_i}{\Delta \tau}$$

Так, середня швидкість реакції (див. мал. 4.3):  $N_{2(r)} + 3H_{2(r)} = 2NH_{3(r)}$



Мал. 4.3. Кінетичні криві для вихідних речовин ( $N_2$  і  $H_2$ ) та продуктів реакції ( $NH_3$ ).

може бути виражена співвідношеннями:

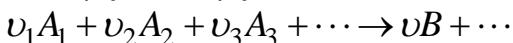
$$V = -\frac{C_2(N_2) - C_1(N_2)}{\tau_2 - \tau_1} = -\frac{1}{3} \cdot \frac{C_2(H_2) - C_1(H_2)}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{1}{2} \cdot \frac{C_3(NH_3) - C_2(NH_3)}{\tau_3 - \tau_1}.$$

### 4.5.2. ЗАКОН ДІЮЧИХ МАС. ПОРЯДОК РЕАКЦІЇ

Закон діючих мас (ЗДМ) в кінетичної формі (основне рівняння кінетики) сформульовано в 1867 році норвезькими вченими Гульдбергом і Вааге:

*швидкість елементарної хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагентів у ступенях, рівних стехіометричним коефіцієнтам в рівнянні реакції.*

Для елементарної (простої) реакції:



закон діючих мас може бути записаний у вигляді кінетичного рівняння виду:

$$V = k \cdot C_{A_1}^{v_1} \cdot C_{A_2}^{v_2} \cdot C_{A_3}^{v_3} \dots$$

де  $V$  – швидкість хімічної реакції,  $k$  – константа швидкості реакції.

Зверніть увагу, коефіцієнт пропорційності  $k$  чисельно дорівнює швидкості реакції при концентраціях всіх реагуючих речовин, рівних 1 моль/л.

Для складних реакцій в загальному вигляді це співвідношення не виконується. Тим не менш, багато складних реакцій умовно можна розглядати як ряд послідовних елементарних стадій з нестійкими проміжними продуктами. Такі реакції називають формально простими. Для формально простих реакцій кінетичне рівняння може бути отримано у вигляді:

$$V = k \cdot C_{A_1}^{n_1} \cdot C_{A_2}^{n_2} \cdot C_{A_3}^{n_3} \dots$$

Тут  $n_1, n_2, n_3$  – порядок реакції по речовинах  $A_1, A_2, A_3$  відповідно, а сума  $n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$  – загальний (або сумарний) порядок реакції.  $n_1, n_2, n_3$  можуть бути не рівні стехіометричним коефіцієнтам у хімічному рівнянні і необов'язково ціличисельні. За певних умов  $n$  може дорівнювати нулю.

Слід підкреслити, що порядок реакції визначається тільки з експериментальних даних і не пов'язаний зі стехіометричними коефіцієнтами при реагентах в рівнянні реакції. Стехіометричне рівняння реакції представляє собою рівняння матеріального балансу і жодним чином не може визначати характеру протікання цієї реакції в часі.

#### 4.5.3. МОЛЕКУЛЯРНІСТЬ ЕЛЕМЕНТАРНИХ РЕАКЦІЙ

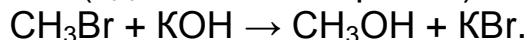
Елементарними (простими) називають реакції, що йдуть в одну стадію. Їх прийнято класифікувати за молекулярністю:

**молекулярність елементарної реакції** – число частинок, які, згідно експериментально встановленому механізму реакції, беруть участь в елементарному акті хімічної взаємодії.

Мономолекулярні – реакції, в яких відбувається хімічне перетворення однієї молекули (ізомеризація, дисоціація і т. д.):



Бімолекулярні – реакції, елементарний акт яких здійснюється при зіткненні двох частинок (однакових або різних):



Тримолекулярні – реакції, елементарний акт яких здійснюється при зіткненні трьох частинок:



Реакції з молекулярністю більше трьох невідомі.

Для елементарних реакцій, що проводяться при досить близьких за величиною концентраціях вихідних речовин, величини молекулярності і порядку

реакції можуть збігатись. Тим не менш, ніякого чітко визначеного взаємозв'язку між поняттями молекулярність і порядок реакції не існує, оскільки порядок реакції характеризує кінетичне рівняння реакції, а молекулярність – механізм реакції.

#### 4.5.4. МЕХАНІЗМИ РЕАКЦІЙ

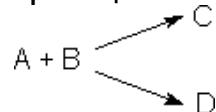
Вище вже вказувалося на те, що хімічна реакція може протікати не в одну стадію, а в декілька індивідуальних стадій. Така послідовність стадій реакції називається *механізмом реакції*.

Наведу приклади:

Послідовні реакції – це складні реакції в яких речовини, що утворюються в результаті однієї стадії (тобто продукти цієї стадії), є вихідними речовинами для іншої стадії:  $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow \dots$

Число стадій, що беруть участь в кожній із стадій, може бути різним.

Паралельні реакції – реакції, в яких одні й ті ж вихідні речовини одночасно можуть утворювати різні продукти реакції:

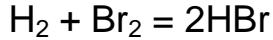


Сполучені реакції – складні реакції, що протікають у такий спосіб:

- 1)  $A + B \rightarrow C$
- 2)  $A + D \rightarrow E,$

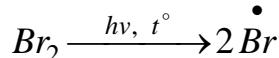
причому одна з реакцій може протікати самостійно, а друга можлива тільки при наявності першої. Тут речовина A, спільна для обох реакцій, носить назву *актор*, речовина B – *індуктор*, речовина D, що взаємодіє з A тільки при наявності першої реакції – *акцептор*.

Ланцюгові реакції – реакції, що протікають з утворенням вільних радикалів, здатних перетворювати реагенти на кінцеві продукти, підтримуючи постійність вільних радикалів або навіть збільшуючи їх (розгалужена ланцюгова реакція). У ланцюгових реакціях виділяють три головні стадії: *зародження*, *розвиток* та *обрив ланцюга*. Прикладом *нерозгалуженої ланцюгової реакції* може служити



зародження її відбувається за рахунок термо- або фотодиссоціації:

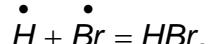
- 1) зародження ланцюга:



- 2) зростання ланцюга (розвиток):  $\dot{Br} + H_2 = HBr + \dot{H}$



- 3) обрив ланцюга:

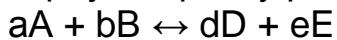


По ланцюговому механізму протікають багато реакцій горіння, полімеризації, окислення, термічного і фотохімічного розкладання (так звані реакції термолізу і фотолізу).

#### 4.5.5. ШВИДКІСТЬ ОБОРОТНИХ РЕАКЦІЙ

Хімічні реакції часто є оборотними, тобто можуть протікати за даних умов у двох протилежних напрямках (поняття оборотна реакція слід відрізняти від термодинамічного поняття оборотний процес; двостороння реакція оборотна в термодинамічному сенсі лише в стані хімічної рівноваги).

Розглянемо елементарну оборотну реакцію:



Швидкість прямої реакції визначається рівнянням:

$$\vec{V} = \vec{k} \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$

а швидкість протікання зворотної реакції – рівнянням:

$$\overleftarrow{V} = \overleftarrow{k} \cdot C_D^d \cdot C_E^e$$

Загальна швидкість оборотної реакції в будь-який момент часу дорівнює різниці швидкостей прямої і зворотної реакції:

$$V = \vec{V} - \overleftarrow{V} = \vec{k} \cdot C_A^a \cdot C_B^b - \overleftarrow{k} \cdot C_D^d \cdot C_E^e.$$

#### 4.5.6. ФАКТОРИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА ШВИДКІСТЬ РЕАКЦІЙ

Швидкість хімічних реакцій залежить від безлічі факторів:

- *природи та концентрації реагуючих речовин,*
- *температури,*
- *тиску,*
- *поверхні зіткнення речовин та її характеру,*
- *присутності каталізаторів.*

##### 4.5.6.1. ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ НА ШВИДКІСТЬ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

Згідно закону діючих мас збільшення концентрації речовин, що вступають в хімічну взаємодію, повинно приводити до збільшення швидкості хімічної реакції. Пояснюються це тим, що необхідною умовою хімічної реакції (як зауважив ще в 1865 р. професор Харківського університету Бекетов) є *зіткнення* реагуючих частинок (атомів, молекул, іонів). Зрозуміло, що при підвищенні концентрації (або тиску у хімічному реакторі), як слідство, зростає число ефективних зіткнень і зростає швидкість хімічної реакції.

Реакції за участю твердих речовин *не підкоряються* ЗДМ, оскільки взаємодія молекул відбувається лише на поверхні розділу фаз. Саме тому, швидкість гетерогенної реакції залежить ще і від величини поверхні і характеру зіткнення реагуючих фаз. В цьому випадку не всяке, а тільки достатньо енергійне і вигідно орієнтоване зіткнення реагуючих частинок приводить до хімічної взаємодії.

#### 4.5.6.2. ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ШВИДКІСТІ РЕАКЦІЇ

Константа швидкості реакції є функція від температури; підвищення температури, як правило, збільшує константу швидкості. Перша спроба врахувати вплив температури була зроблена Вант-Гоффом, який сформулював наступне емпіричне правило:

*при підвищенні (або пониженні) температури на кожні 10 градусів константа швидкості елементарної хімічної реакції підвищується (або знижується) в 2 – 4 рази.*

Математично правило Вант-Гоффа можна записати наступним

чином:

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t} = \pm(2 - 4),$$

звідки маємо

$$\frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} = \gamma^{\frac{\Delta t}{10}}, \text{ або } \lg \frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} = \frac{t_2 - t_1}{10} \cdot \lg \gamma.$$

тут  $\gamma$  – температурний коефіцієнт швидкості реакції, величина якого показує у скільки разів змінюється константа швидкості.

Однак правило Вант-Гоффа застосовується лише у вузькому температурному інтервалі – від 0 до 300°C. Це обумовлено тим, що температурний коефіцієнт швидкості реакції  $\gamma$  сам є функцією від температури; при дуже високих і дуже низьких температурах  $\gamma$  стає рівним одиниці (тобто швидкість хімічної реакції перестає залежати від температури).

#### 4.5.7. РІВНЯННЯ АРРЕНІУСА

Якби кожне зіткнення реагуючих частинок призводило до хімічної взаємодії, то всі хімічні реакції протікали б практично миттєво. Арреніус постулював, що зіткнення молекул будуть ефективні тільки в тому випадку, якщо молекули будуть володіти деяким запасом енергії – енергією активації.

*Енергія активації є мінімальна енергія, якою повинні володіти молекули, щоб їх зіткнення могло привести до хімічної взаємодії.*

Розглянемо шлях деякої елементарної реакції

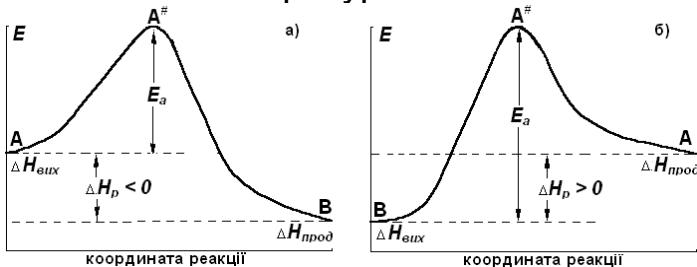


Оскільки хімічна взаємодія частинок пов'язана з розривом старих хімічних зв'язків і утворенням нових, вважається, що будь-яка елементарна реакція проходить через утворення деякої нестійкої проміжної сполуки, так званого *активованого комплексу* ( $A^\#$ ):  $A \leftrightarrow A^\# \leftrightarrow B$ .

Утворення активованого комплексу завжди потребує витрати деякої кількості енергії. Це добре ілюструє енергетична діаграма оборотної хімічної реакції (мал. 4.2.). Константа швидкості хімічної реакції  $k$  і енергія активації  $E_a$  зв'язані співвідношенням, що

отримало називу *рівняння Арреніуса*:  $k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ ,

де  $A$  – передекспоненціальний множник (характеризує загальне число зіткнень, реагуючих частинок),  $R$  – універсальна газова постійна,  $T$  – абсолютна температура.



Мал. 4.2. Енергетичні діаграми оборотної хімічної реакції:  
а) пряма (екзотермічна) реакція; б) зворотна (ендотермічна) реакція.

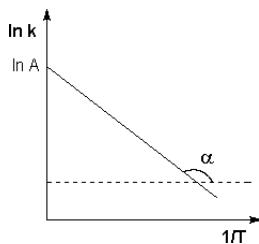
Для реакцій з простими молекулами – множник  $A$  близький до теоретичної величини зіткнень  $Z$ , що розраховується згідно кінетичної теорії газів. Так при  $T = 300^{\circ}\text{K}$  і концентраціях, виражених в моль $\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $Z$  має наступні приблизні значення в реакціях різної молекулярності:

мономолекулярні	бімолекулярні	тримолекулярні
$10^{13} - 10^{14} \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$10^{11} - 10^{12} \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$10^9 - 10^{11} \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

Для складних молекул –  $A \neq Z$  тому необхідно вводити стеричний фактор  $P$ , яких враховує ту обставину, що для взаємодії складних активованих молекул необхідна певна взаємна орієнтація: коли зіткнення відбувається між молекулами з *реакційноспроможними* зв'язками, тобто які мають неподілені пари електронів. У такому разі  $A = Z \cdot P$  і рівняння Арреніуса приймає вигляд:

$$k = Z \cdot P \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right).$$

Як видно з рівняння Арреніуса, стала швидкості реакції лінійно залежить від зворотної температури, тому величину енергії активації  $E_a$  і логарифм предекспоненціального множника  $A$  можна визначити графічно (див. мал. 4.3):



Мал. 4.3. Залежність логарифма константи швидкості хімічної реакції ( $\ln k$ ) від зворотної температури ( $1/T$ ).

Тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис і відрізок, що відсікається прямою на осі ординат:  $\tan \alpha = \frac{E_a}{R}$ . Знаючи енергію активації реакції і константу швидкості при якій-небудь температурі  $T_1$ , за рівнянням Арреніуса можна розрахувати величину константи швидкості при будь-якій температурі  $T_2$ :

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

## 4.6. КАТАЛІЗ

Аналізуючи рівняння Ареніуса легко помітить, що швидкість хімічної реакції можна збільшити за рахунок зниження *енергії активації*, що обумовлює величину *енергетичного бар'єру*, подолання якого приводить кожне зіткнення учасників реакції до ефективної взаємодії.

Змінити величину  $E_a$  можна за допомогою каталізаторів.

*Каталізатор – речовина, яка підвищує швидкість хімічної реакції, але сама при цьому не витрачається.*

Кatalізаторам властиві наступні особливості:

- 1) не впливають на загальну стехіометрію реакції;
- 2) однаково прискорють пряму і зворотну реакцію;

Отже, каталізатори не повинні змінювати і вихід (кількість) продукту реакції.

- 3) впливає на механізм реакції, відкриваючи новий шлях протікання реакції;

При цьому зменшується енергія активації реакції. В результаті виявляється, що більше число реагуючих молекул володіє енергією, необхідною для успішного зіткнення. Відповідно цьому збільшується загальне число зіткнень в одиницю часу, що збільшує швидкість реакції; У разі наявності кількох перехідних станів реагентів реакція буде йти за шляхом з найменшим активаційним бар'єром.

- 4) може збільшувати швидкість однієї реакції, але не збільшувати швидкість іншої, схожої з нею реакції (тобто каталізатор володіє вибірковою дією);
- 5) каталізатор бере хімічну участь в реакції.

Він витрачається на одній стадії і *регенерує* (відновлюється) на наступній стадії реакції. Таким чином, каталізатор може використовуватися повторно, не піддавшись остаточному перетворенню. Проте, хоча каталізатор не піддається хімічному перетворенню, він може цілком змінювати свій фізичний стан.

Кatalізатори підрозділяють на три типи:

- a) гомогенні;
- b) гетерогенні;
- c) біологічні (біокatalізатори, або ферменти).

Всі названі типи каталізаторів можуть бути *позитивними*, тобто такими що збільшують швидкість реакцій.

Існують і такі речовини, які зменшують швидкість хімічних реакцій. Вони мають назву – *інгібітори*. Інгібітори інколи розглядають як *негативні* каталізатори. Механізм їх дії зовсім не протилежний механізму дії каталізаторів, оскільки вони не підвищують енергію активації. Інгібітори просто перешкоджають звичайному шляху протікання хімічної реакції, вступаючи в реакцію з

якими-небудь проміжними речовинами і видаляючи їх з реакційної суміші, що утрудняє протіканню всієї послідовності стадій в багатостадійній реакції.

Прикладом інгібіторів є гліцерин, який уповільнює розкладання пероксиду гідрогену. Ця реакція інгібується також розбавленими кислотами.

#### 4.6.1. ТИПИ КАТАЛІЗУ

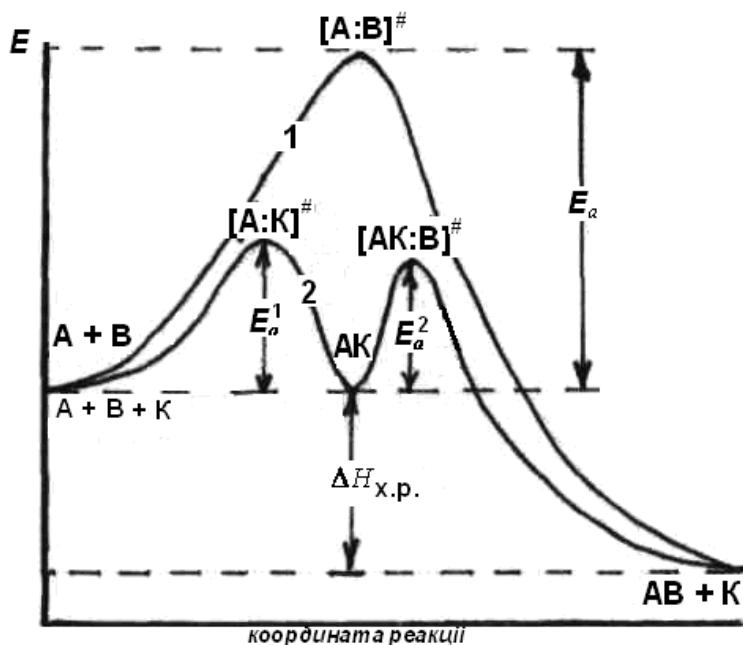
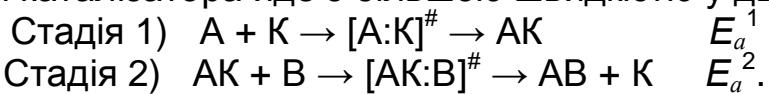
Реакції, що відбуваються з участю каталізаторів називаються **каталітичними**, або **процесом каталізу**.

Залежно від того, чи знаходиться каталізатор в тій же фазі, що і реагуючі речовини, або утворює самостійну фазу, говорять про **гомогенний** або **гетерогенний каталіз**.

Механізм каталітичної дії для них не одинаковий, проте і в тому і в іншому випадку відбувається прискорення реакції за рахунок зниження  $E_a$  (мал. 4.6.). Так, повільно протікаюча реакція



у присутності каталізатора йде з більшою швидкістю у дві стадії:



Мал. 4.6. Зображення реакційного шляху некаталітичної реакції (крива 1) і гомогенної каталітичної реакції (крива 2).

Тобто, утворюються частинки **проміжної сполуки** АК (кatalізатора з реагентами), потім **активного комплекса** АК:В і кінцеві продукти АВ з регенерацією каталізатора К.

Отже, каталітичний шлях у дві стадії виявляється енергетично вигіднішим, ніж пряма взаємодія початкових речовин. Збільшення

швидкості реакції у присутності катализатора визначається

формулою

$$\frac{V^1}{V} = \frac{k^1}{k} = \frac{\exp\left(-\frac{E_a^1}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} = \exp\left(E_a - E_a^1\right)$$

де  $V^1$ ,  $k^1$ ,  $E_a^1$  – параметри каталітичного процесу,  $V$ ,  $k$ ,  $E_a$  – некаталітичного процесу

$$\ln k^1/k = 2,303 \lg k^1/k = E_a - E_a^1/RT.$$

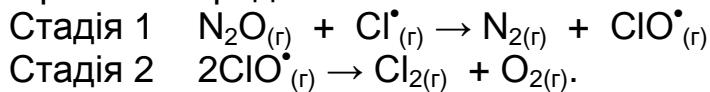
#### 4.6.2. ГОМОГЕННИЙ КАТАЛІЗ

Гомогенний каталіз здійснюється, коли катализатор і реагуюча система знаходяться в однаковому фазовому стані. Для пояснення каталізу такого типу зазвичай притягаються уявлення про утворення проміжної сполуки.

Прикладом каталізу цього типу може служити каталітичне розкладання оксиду динітрогену  $N_2O$  в газовій фазі. Оксид динітрогену – поширений анестезуючий засіб. При кімнатній температурі він порівняно інертний, розкладається тільки при температурах вище 1000°К:



Проте його розкладання каталізується слідами газоподібного хлору, особливо у присутності світла. Мабуть, роль катализатора виконують радикали хлора, які утворюються в результаті фотолізу газоподібного хлора (див. нижче). Імовірно, радикал хлору реагує з  $N_2O$ , утворюючи проміжний радикал  $ClO^\bullet$ :



#### 4.6.3. ГЕТЕРОГЕННИЙ КАТАЛІЗ

Гетерогенний каталіз здійснюється у тому випадку, коли катализатор і реагуюча система знаходяться в різних фазових станах.

Для пояснення гетерогенного каталізу часто притягаються уявлення *теорії проміжних сполук*.

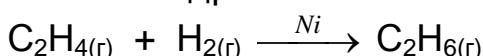
Всі гетерогенні процеси відбуваються на поверхні розділу фаз. Більш всього вивчені ті гетерогенні процеси, при яких молекули газової фази реагують з поверхнею твердого тіла. Гетерогенний каталіз на твердій поверхні може бути пояснений на основі уявлень теорії адсорбції.

Термін *адсорбція* означає концентрування (накопичення) молекул на поверхні розділу фаз. (Необхідно розрізняти терміни

адсорбція і *абсорбція*. Останній означає проникнення молекул в об'єм іншої речовини.) Розрізняють адсорбцію двох типів:

- *фізична адсорбція* відбувається, коли молекули зв'язуються з «активними центрами» на поверхні твердої речовини силами Ван-дер-Ваальса.
- *хімічна адсорбція*, або *хемосорбція*, відбувається, коли адсорбуючі молекули зв'язуються з активними центрами адсорбента хімічними зв'язками.

Гетерогенний каталіз зазвичай включає як фізичну адсорбцію, так і хемосорбцію. Деякі хіміки вважають, що механізм гетерогенного каталізу включає п'ять названих нижче стадій, причому всі вони оберні. Наприклад, при каталітичному гідруванні етилену при 400°К з використанням тонкоподрібненого *нікелевого* катализатора



ці п'ять стадій можуть перебігати таким чином:

1. *Дифузія*. Реагуючі молекули дифундують до поверхні твердої речовини.
2. *Адсорбція*. Реагуючі молекули спочатку піддаються фізичній адсорбції на *активних центрах* поверхні твердої речовини. Потім вони хемосорбуються на ній.
3. *Хімічна реакція*. Реагуючі молекули, що виявляються поруч один з одним, вступають в реакцію між собою з утворенням продуктів.
4. *Десорбція*. Це стадія зворотна стадії адсорбції. Після завершення реакції молекули продуктів виявляються спочатку хемосорбованими на поверхні. Потім вони стають фізично адсорбованими на ній і врешті-решт вивільняються з поверхні.
5. *Дифузія*. Молекули продуктів дифундують від поверхні.

Відзначимо, що гідроген адсорбується на поверхневих атомах нікелю в атомарному вигляді. Тонкоподрібнений стан катализатора забезпечує велику площину його поверхні і тим самим підвищує ефективність його каталітичної дії.

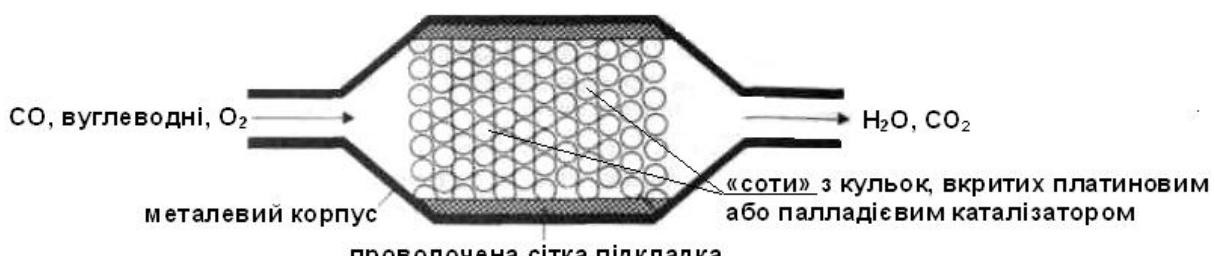
#### 4.6.4. ПРОМОТОРИ І КАТАЛІТИЧНІ ОТРУТИ

*Промотором* називається речовина, яка підсилює ефективність дії катализатора. Наприклад, невеликі кількості оксидів калія і алюмінію використовуються як промотори, поліпшуючи дію залізного катализатора при синтезі аміаку в процесі Габера.

*Катализитичні отрути* – сполуки плюмбума, карбона, ціаніда та ін. які знижують ефективність дії катализаторів. Так, при гідруванні алkenів за допомогою тонкоподрібненого нікелевого катализатора дія останнього може пригнічуватись моноксидом карбона.

#### 4.6.5. КАТАЛІТИЧНІ ПЕРЕТВОРЮВАЧІ

Каталітичні перетворювачі (*конвертери*) використовуються в деяких системах викиду вихлопних газів для перетворення шкідливих газів на нешкідливі. На мал. 4.7. показана схема типового каталітичного перетворювача – вихлопні гази (що містять вуглеводні і моноксид карбону) з домішками свіжого повітря (містить окисген) пропускають через шар кульок, покритих платиновими і паладієвими каталізаторами. В результаті вуглеводні і моноксид карбону перетворюються на воду і діоксид карбону, які є нешкідливими речовинами.



Мал.4.7. Каталітичний перетворювач вихлопних газів.

Автомобілі, обладнані каталітичними перетворювачами, повинні заправлятися тільки таким бензином, який не містить домішок плюмбума (Pb), щоб запобігти отруєнню ним каталізатора. Каталітичні перетворювачі використовуються також для відновлення оксидів нітрогену у вільний нітроген.

#### 4.6.6. ФЕРМЕНТАТИВНИЙ КАТАЛІЗ

**Ферменти (ензими)** – це білкові молекули, які є каталізаторами хімічних реакцій в біологічних системах. Вони володіють цілою низкою специфічних властивостей і характеристик.

Так, наприклад, відносна молекулярна маса ферментів має значення від  $10^5$  до  $10^7$ . За своїм розміром молекули ферментів потрапляють в область колоїдних частинок, що не дає можливості віднести їх ні до гомогенних, ні до гетерогенних каталізаторів. Тому їх відділяють у самостійний клас каталізаторів. Їх часто називають біологічними каталізаторами або *біокаталізаторами*. Без їх дії більшість біохімічних реакцій протікали б дуже повільно, що перешкоджало б нормальному функціонуванню живого організму.

Ензими широко застосовуються в харчовій промисловості (хлібопеченні, виноробство, пивоваріння, сироваріння, виробництві чаю, оцту, спирту), мікробіологічній і фармацевтичній промисловості, в медицині.

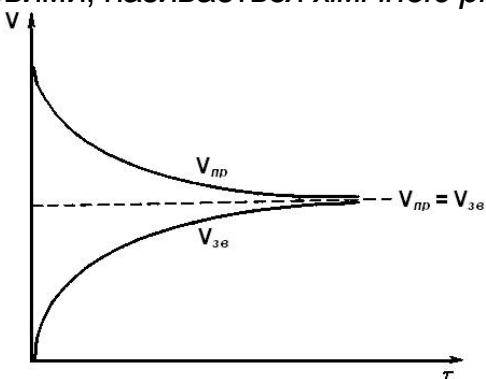
Більш докладно ферментативний каталіз буде розглянуто в курсі біогеохімії.

## 4.7. ХІМІЧНА РІВНОВАГА

Як відзначалось вище, багато хімічних реакцій є оборотними, тобто можуть одночасно протікати в обох напрямках – прямому і зворотному. Якщо проводити оборотну реакцію в закритій системі, то через деякий час система прийде в стан хімічної рівноваги – концентрації всіх реагуючих речовин перестануть змінюватися в часі. Необхідно зазначити, що досягнення системою стану рівноваги не означає припинення процесу; хімічна рівновага є динамічною, тобто відповідає одночасному протіканню процесу в протилежних напрямках з однаковою швидкістю. Хімічна рівновага є рухомою – всякий нескінченно малий зовнішній вплив на рівноважну систему викликає нескінченно малу зміну стану системи; після припинення зовнішньої дії система повертається в початковий стан. Ще однією важливою властивістю хімічної рівноваги є те, що система може мимоволі прийти в стан рівноваги з двох протилежних сторін. Інакше кажучи, будь-який стан, суміжний з рівноважним, є менш стійким, і перехід в нього зі стану рівноваги завжди пов'язаний з необхідністю витрати роботи ззовні.

### 4.7.1. КОНСТАНТА РІВНОВАГИ

Стан реагуючої системи, при якому швидкості прямої та зворотної реакцій стають однаковими, називається *хімічною рівновагою*.



У стані хімічної рівноваги кількості вихідних речовин і продуктів реакції не змінюються, тобто хімічна рівновага має *динамічний характер*. З появою рівноваги концентрації реагентів за даних умов залишаються незмінними й називаються *рівноважними*.

Для стану *хімічної рівноваги* характерні три ознаки:

- 1) швидкості *прямої* і *зворотної* реакцій мають бути однаковими;
- 2) у системі не повинно відбуватися жодних змін;
- 3) система має бути *ізольованою*.

Так, для реакції:  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ , згідно ЗДМ, можна записати для прямоти реакції  $V_{np.} = k_{np.} [A]^a \cdot [B]^b$  для зворотної реакції  $V_{zv.} = k_{zv.} [C]^c \cdot [D]^d$ .

За умови  $V_{np} = V_{36}$  отримуємо:  $k_{np} \cdot [A]^a \cdot [B]^b = k_{36} \cdot [C]^c \cdot [D]^d$ .

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

$$\frac{k_{np}}{k_{36}} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = K_C$$

де  $K_C$  – константа хімічної рівноваги.

Отримане рівняння є математичним вираженням закону діючих мас при хімічній рівновазі:

відношення добутків рівноважних концентрацій речовин правої і лівої частин рівняння, зведеніх в ступені їх стехіометричних коефіцієнтів, є постійну величину незалежно від тих умов, за яких здійснюється реакція, якщо температура залишається постійною.

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

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

$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}.$$

Для гетерогенних реакцій у вираз константи рівноваги входять концентрації тільки тих речовин, які перебувають у газовій або рідкій фазі. Тому, наприклад, для реакції:



константа рівноваги визначається рівнянням:

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

Константа рівноваги може бути як розмірною, так і безрозмірною величиною – це залежить від виду її математичного виразу. Так, якщо чисельник і знаменник дробу мають однакові розмірності, то константа рівноваги є безрозмірною величиною. Інакше константа рівноваги має розмірність, що виражається в одиницях концентрації або тиску (так, в останньому випадку розмірність  $K_p$  є атм. або Па).

#### 4.7.2. ЗСУВ ХІМІЧНОЇ РІВНОВАГИ ПІД ДІЄЮ ЗОВНІШНІХ ФАКТОРІВ

Величина константи рівноваги указує на ступінь завершеності (інакше, просунутості) хімічної реакції. Якщо константа рівноваги велика, то концентрації продуктів більші в порівнянні з концентраціями реагентів. В цьому випадку говорять, що положення рівноваги зрушене управо. І навпаки, якщо константа рівноваги має невелику величину (менш одиниці), то положення рівноваги зрушеневліво (в цьому випадку концентрації продуктів невеликі).

### 4.7.3. ПРИНЦИП ЛЕ-ШАТЕЛЬЕ

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

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

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

*«Якщо на систему, що перебуває у стані рівноваги, впливати ззовні, то рівновага зміщується у бік тієї реакції, що послаблює цей вплив».*

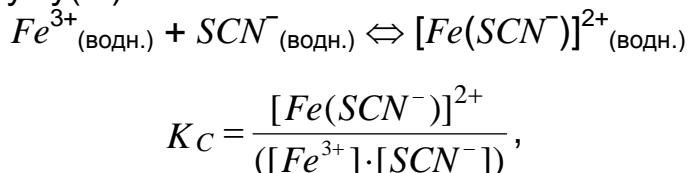
Проте, як відзначив сам Ле Шательє в 1933 р. (майже через 50 років!), його перше формулювання було єдино правильним і точним.

Принцип Ле-Шательє універсальний, оскільки застосовний не лише до чисто хімічних процесів, але і до фізико-хімічних явищ, таких, як кристалізація, розчинення, кипіння. Розглядимо застосування принципу Ле Шательє для пояснення дії різних факторів, що зрушують стан рівноваги.

#### 4.7.3.1. КОНЦЕНТРАЦІЯ

Якщо в реакційній системі, що знаходиться в стані хімічної рівноваги, змінити концентрації реагентів, то положення рівноваги також зміниться, незмінною залишиться тільки константа рівноваги.

Розглянемо як приклад реакцію утворенням комплексного іона тіоціанатоферруму(ІІІ):



де  $K_C$  – константа рівноваги, вказаної реакції при заданій температурі.

Якщо тепер додати в таку рівноважну суміш додаткову кількість іонів  $Fe^{3+}$ , то величина константи рівноваги зменшиться (тому, що у виразі для  $K_C$  збільшиться знаменник):

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

Однак, у відповідності з принципом Ле Шательє, реакція піде в тому напрямку, який знижить концентрацію  $Fe^{3+}$ , та, як наслідок, підвищить концентрацію  $[Fe(SCN)]^{2+}$  (тобто, підвищить величину чисельника). Отже, через певний час (а саме, в момент встановлення рівноваги) значення величини  $K_c$  стане таким як було до зміни концентрації  $Fe^{3+}$ . Таким чином, величину  $K_c$  в момент зміни концентрації  $Fe^{3+}$  слід вважати "уважно" величиною константи рівноваги. Що стосується положення рівноваги, то воно зміститься вправо – в бік реакції, що знижує концентрацію доданого реагенту.

Висновок, при постійній температурі значення константи рівноваги залишається незмінним незалежно від яких би то не було змін в концентраціях.

Зазначимо також, що концентрації реагентів впливають не лише на положення рівноваги, але і на швидкість, з якою досягається хімічна рівновага.

#### 4.7.3.2. ТИСК

Вплив тиску на рівноважні системи, у складі яких немає газів, дуже незначний і його зазвичай не враховують. Зміна тиску газової рівноважної суміші не впливає на константу рівноваги. Не впливає на неї і зміна зовнішнього (прикладеного до системи) тиску. Проте зміна тиску (як і концентрації) впливає на положення рівноваги і швидкість його досягнення.

Розглянемо вплив зміни повного тиску на положення наступної рівноваги:



Константа рівноваги цієї реакції має такий вираз:  $K_p = \left( \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} \right)_{p\text{рівн.}}$

де  $K_p$  – константа рівноваги реакції при заданій температурі,  $p_{NO_2}$  і  $p_{N_2O_4}$  – парціальний тиск газів  $NO_2$  і  $N_2O_4$  відповідно, що пов'язані з повним тиском  $P$  системи таким чином:  $p_{NO_2} = x_{NO_2} \cdot P$  та  $p_{N_2O_4} = x_{N_2O_4} \cdot P$ , де  $x_{NO_2}$  і  $x_{N_2O_4}$  – мольні долі відповідних газів. Підставляючи ці вирази для

парціального тиску в рівняння для  $K_p$ , отримаємо:  $K_p = \left( \frac{x_{NO_2}^2 \cdot P^2}{x_{N_2O_4} \cdot P} \right)_{p\text{рівн.}}$ .

При постійній температурі права частика цієї рівності теж має бути постійною.

Отже, якщо повний тиск  $P$  в системі зростає, то відношення  $\left( \frac{x_{NO_2}^2}{x_{N_2O_4}} \right)$  повинно зменшитися. Це означає, що частка  $x_{NO_2}$  повинна зменшитися, а частка  $x_{N_2O_4}$  – збільшитися. Тобто, повинна протікати зворотна реакція.

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

#### 4.7.3.3. КАТАЛІЗАТОРИ

На минулій лекції (див. 4.5) було показано, що катализатор – це речовина, яка змінює швидкість хімічних реакцій. Відповідно до даного визначення слід очікувати, що в оборотній реакції катализатор в рівній мірі повинен змінювати як швидкість прямої, так і зворотної реакцій.

Крім того, катализатор не надає впливу на концентрації реагентів і продуктів. З цієї причини, катализатор не повинен впливати як на константу рівноваги, так і на положення рівноваги.

Катализатор впливає тільки на швидкість, з якою досягається рівновага.

#### 4.7.3.4. ТЕМПЕРАТУРА

Зміна температури приводить до зміни як значення величини константи рівноваги, так і швидкості, з якою досягається рівновага. Механізм впливу температури на швидкість реакції ми детально розгляділи вище (див. 4.4).

У табл. 6.1а вказані значення константи рівноваги для екзотермічної реакції синтезу аміаку при чотирьох різних температурах, константа рівноваги якої визначається вираженням:

$$K_p = \left( \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} \cdot p_{H_2}^3} \right)_{pivn.}$$

і має розмірність  $\text{атм}^{-2}$ .

Наведені в табл. 4.3. значення показують, що константа рівноваги екзотермічної реакції зменшується при підвищенні температури.

Таблиця 4.3.

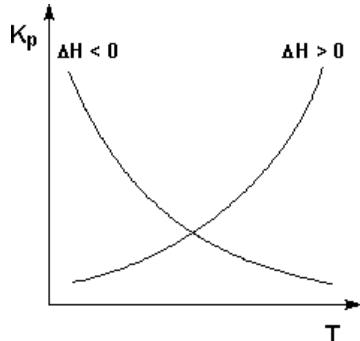
#### ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА КОНСТАНТУ РІВНОВАГИ

а) $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$ $\Delta H^\circ_{298} = -92 \text{ кДж/моль}$		б) $N_{2O_{4(g)}} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$ $\Delta H^\circ_{298} = +57 \text{ кДж/моль}$	
Температура, °К	$K_p, \text{атм}^{-2}$	Температура, °К	$K_p, \text{атм}$
400	$11,0 \cdot 10^2$	275	$2,2 \cdot 10^{-2}$
500	$1,6 \cdot 10^{-1}$	350	4,5
600	$3,1 \cdot 10^{-3}$	500	$1,5 \cdot 10^3$
700	$6,3 \cdot 10^{-5}$		

У табл. 6.1б вказані значення константи рівноваги для ендотермічної реакції термічної дисоціації тетроксиду динітрогена при різних температурах. Константа рівноваги цієї реакції

визначається виразом:  $K_p = \left( \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} \right)_{pivn.}$  і має розмірність атм.

Наведені в таблиці значення  $K_p$  показують, що константа рівноваги ендотермічної реакції збільшується при підвищенні температури.



Таким чином, якщо узяти рівноважну суміш цих двох оксидів нітрогену і потім підвищити температуру суміші, утворюється нова рівноважна суміш з більшим значенням константи рівноваги. Константа рівноваги, яка є "увяною", повинна збільшуватися до тих пір, поки вона не досягне рівноважного значення, відповідного вищій температурі (тобто нової константи рівноваги). Отже, в даному випадку просунеться пряма реакція, тобто рівновага зміститься управо.

Розглянуті вище зовнішні чинники та характер їх впливу на стан хімічної рівноваги можна звести в таблицю, яка наочно ілюструє принцип Ле Шательє.

Таблиця 4.4.  
ЗМІЩЕННЯ ХІМІЧНОЇ РІВНОВАГИ ПІД ДІЄЮ ЗОВНІШНІХ ФАКТОРІВ

Зовнішній фактор	Зміщення хімічної рівноваги
$\downarrow C_{\text{вих. реч.}}$	$\Leftarrow$ В бік утворення вихідних речовин (зворотна реакція)
$\uparrow C_{\text{вих. реч.}}$	$\Rightarrow$ В бік утворення продуктів (пряма реакція)
$\downarrow C_{\text{прод.}}$	$\Rightarrow$ В бік утворення продуктів (пряма реакція)
$\uparrow C_{\text{прод.}}$	$\Leftarrow$ В бік утворення вихідних речовин (зворотна реакція)
$\uparrow P, \Rightarrow \downarrow V$	В бік утворення менших об'ємів (меншого числа газоподібних частинок)
$\downarrow P, \Rightarrow \uparrow V$	В бік утворення більших об'ємів (більшого числа газоподібних частинок)
кatalізатори	Не впливають на положення хімічної рівноваги
$\uparrow T$	В бік ендотермічної реакції ( $-Q, +\Delta H$ )
$\downarrow T$	В бік екзотермічної реакції ( $+Q, -\Delta H$ )

## ПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Наведіть визначення ентальпії (H), ентропії (S), потенціалу Гіббса (G) і їх стандартних величин.
2. Напишіть рівняння, що зв'язують наступні величини:  $\Delta G$  і T;  $\Delta H$  і  $\Delta S$ ;  $\Delta G$  і  $K_p$ ;  $\Delta G^\circ$  і  $E^\circ$ .
3. Що характеризує рівність  $\Delta G^\circ = 0$  і нерівність  $\Delta G^\circ < 0$  та  $\Delta G^\circ > 0$ ?
4. За яких умов ентальпійний фактор визначає мимовільне протікання хімічного процесу?
5. За яких умов ентропійний фактор визначає спонтанне протікання хімічного процесу?
6. Сформулюйте закон Гесса і його висновки.
7. Як залежить швидкість реакції від концентрації?
8. У скільки разів зросте швидкість прямої реакції синтезу аміаку в газовій фазі, якщо збільшити тиск в два рази?
9. У початковий момент протікання газової реакції  $A + 3B = 2C$  концентрації A = 1,5 моль, B = 2,5 моль. Визначіть рівноважні концентрації A і B, якщо речовини C утворилося 0,5 моль.
10. Чим молекулярність реакції відрізняється від її порядку? За яких умов значення їх величин збігаються?
11. Напишіть рівняння ЗДМ для реакцій:
  - a.  $2NO_{(g)} + O_{2(g)} = 2NO_{2(g)}$
  - b.  $CaCO_{3(s)} = CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$
  - c.  $4Al_{(s)} + 3O_{2(g)} = 2Al_2O_{3(s)}$
12. Яку інформацію несе величина температурного коефіцієнта швидкості реакції?
13. У скільки разів зросте швидкість реакції при нагріванні на  $10^\circ$ , якщо  $E_a = 54,4$  Дж.
14. Дайте визначення величинам, що входять до рівняння Ареніуса.
15. Обчисліть енергію активації  $E_a$  реакції:
$$CO + H_2O = CO_2 + H_2,$$
якщо константи швидкості її при  $288^\circ$  і  $313^\circ K$ , відповідно рівні  $3,1 \cdot 10^{-4}$  і  $8,15 \cdot 10^{-3}$ .
16. У чому причина зміни швидкості реакції при введенні катализатора?
17. Наведіть умови, при яких система може знаходитись у хімічній рівновазі.
18. Як називається відношення констант швидкості прямої і зворотної реакції?
19. Які фактори зміщують положення хімічної рівноваги?
20. Як впливають катализатори на положення хімічної рівноваги і швидкість її досягнення?
21. У чому полягає принцип Ле Шательє?
22. Обґрунтуйте вплив температури на рівновагу ендотермічної реакції.

## ТЕМА V. РОЗЧИНИ

*Розчини – це гомогенні (однофазні), термодинамічно стійкі системи змінного складу, що складаються з двох або більш речовин (компонентів).*

По характеру агрегатного стану розчини можуть бути *газоподібними, рідкими і твердими.*

Так, наприклад: повітря – це газоподібний розчин, гомогенна суміш газів; горілка – рідкий розчин, суміш декількох речовин, утворюючих одну рідку фазу; морська вода – рідкий розчин, суміш твердої (сіль) і рідкої (вода) речовин, утворюючих одну рідку фазу; латунь – твердий розчин, суміш двох твердих речовин (купруму і цинку), утворюючих одну тверду фазу. Суміш бензину і води не є розчином, оскільки ці рідини не розчиняються одна в одній, залишаючись у вигляді двох рідких фаз з межею розділу.

Компоненти розчинів зберігають свої унікальні властивості і не вступають в хімічні реакції між собою з утворенням нових сполук. Так, при змішуванні двох об'ємів гідрогену з одним об'ємом оксигену виходить газоподібний розчин. Якщо цю газову суміш підпалити, то утворюється нова речовина – вода, яка сама по собі не є розчином.

Проте інколи буває важко провести грань між фізичним перемішуванням речовин і їх хімічною взаємодією. Наприклад, при змішуванні газоподібного хлорогідрогена  $\text{HCl}$  з водою  $\text{H}_2\text{O}$  утворюються іони  $\text{H}_3\text{O}^+$  і  $\text{Cl}^-$ . Вони притягують до себе сусідні молекули води, утворюючи *гідрати*. Таким чином, початкові компоненти –  $\text{HCl}$  і  $\text{H}_2\text{O}$  – після змішування зазнають істотні зміни. Проте *іонізація* і *гідратація* (у спільному випадку – *сольватация*) розглядаються як фізичні процеси, що відбуваються при утворенні розчинів.

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

### 5.1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ

Компонент, присутній в розчині в більшій кількості, прийнято називати *розвинником*, решта компонентів – *розвиненими речовинами*.

Залежно від розмірів частинок компонентів розчини діляться на *істинні* (далі просто *розвини*) і *колоїдні* (про які мова піде у другому семестрі).

Істинні розчини – термодинамічно стійкі системи, необмежено стабільні в часі. В таких системах розвинена речовина диспергована

до атомного або молекулярного рівня, частинки розчиненої речовини не видимі ні візуально, ні під мікроскопом, вони вільно пересуваються в середовищі розчинника.

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

Рушійними силами утворення розчинів є **ентропійний** і **ентальпійний** фактори.

При розчиненні газів в рідині ентропія завжди зменшується  $\Delta S < 0$ , а при розчиненні кристалів зростає ( $\Delta S > 0$ ). Чим сильніше взаємодія розчиненої речовини і розчинника, тим більше роль енталпійного фактору в утворенні розчинів. Знак зміни енталпії розчинення визначається знаком суми всіх теплових ефектів процесів, супроводжуючих розчинення, з яких основний вклад вносять руйнування кристалічної решітки на вільні іони ( $\Delta H > 0$ ) і взаємодія іонів, що утворилися, з молекулами розчинника (сольватация  $\Delta H < 0$ ). При цьому незалежно від знаку енталпії при розчиненні (зауважу, абсолютно нерозчинних речовин нема) завжди:

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

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

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

Якщо два компоненти утворюють одну фазу при змішуванні лише в певних пропорціях, а в інших випадках виникають дві фази, то вони називаються **частково взаєморозчинними**. Такими є, наприклад, вода і бензол: розчини виходять з них тільки при додаванні незначної кількості води до великого об'єму бензолу або незначної кількості бензолу до великого об'єму води.

Відомі також речовини, які зовсім не розчиняються одна в іншій, наприклад, вода і меркурій. Якщо дві речовини лише частково взаєморозчинні, то при даних температурі і тиску існує гранична

кількість однієї речовини, яка здатна утворити істинний розчин з іншою в рівноважних умовах.

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

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

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

## 5.2. ВОДА ЯК РОЗЧИННИК

Вода є прозорою безбарвною рідиною, що володіє цілою низкою аномальних фізичних властивостей. Наприклад, вона має аномально високі температури замерзання і кипіння, а також поверхневий натяг. Її питомі енталпії випаровування і плавлення (з розрахунку на 1 г) вищі, ніж майже решта всіх інших речовин. Особливістю води є також те, що її щільність в рідкому стані при 4°C більше щільності льоду. Тому лід плаває на поверхні води.

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

Розчинені речовини впливають на властивості питної та технічної води. Практичне значення води визначається концентрацією розчинених у ній речовин або ступенем мінералізації.

Питна вода повинна мати обмежену кількість іонів  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{HCO}_3^-$ , зовсім неприпустимі іони важких металів, колоїдні і грубодисперсні частинки.

Якщо у технічній воді міститься велика кількість грубодисперсних частинок, солей кальцію та магнію (**гідрокарбонати**), то

під час використання її в технологічних апаратах утворюються осади, наприклад:



які часто спричиняють руйнування вузлів та агрегатів. Причому разом з  $\text{CaCO}_3$  або  $\text{MgCO}_2$  осідають дисперсні частинки і осад стає досить щільним. З огляду на це важливою характеристикою води є її загальна твердість (часто вживають термін жорсткість), яка обчислюється за формулою

$$T_{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{Ca}^{2+}} + C_{\text{Mg}^{2+}},$$

де  $T_{\text{H}_2\text{O}}$  – твердість води;  $C_{\text{Ca}^{2+}}$ ,  $C_{\text{Mg}^{2+}}$  – концентрація ммоль/л еквівалентів іонів відповідно кальцію і магнію.

Загальна твердість води річок змінюється в інтервалі 0,5 – 6,0 ммоль/л. Твердість, зумовлена вмістом бікарбонатів кальцію і магнію, називається бікарбонатною, або тимчасовою твердістю, адже вона, як це видно з наведеної реакції, усувається вже під час кипіння води, в результаті в воді лишаються солі  $\text{CaSO}_4$  і  $\text{MgSO}_4$ , вміст яких зумовлює сталу твердість.

Морська вода займає 72% земної поверхні і характеризується великим вмістом мінеральних речовин. Кількість сухих речовин у 1 кг морської води становить 33 – 35 г, через що вона є соленою. З огляду на це її не можна використовувати у промисловості та сільському господарстві. Водночас із морської води одержують чимало корисних речовин (наприклад,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{I}_2$ ).

Для поліпшення якості води її піддають різним методам очищення. Останні поділяють на дві групи – деструктивні і регенеративні.

Сутність деструктивних методів зводиться до руйнування дисперсних систем і вилучення дисперсної фази з води – у вигляді осадів або газів.

При регенеративних методах, домішки вилучають без їх руйнування, що уможливлює їх подальше використання. Найбільш ефективним вважають метод очищення за допомогою іонітів. Цим методом можна усунути навіть сталу твердість води і одержати дистильовану воду. Таку воду застосовують для особливо чистих технологічних процесів, наприклад, у фотолітографії, її використовують у медицині для приготування ліків, та в хімичних лабораторіях для одержання навіть надчистих речовин. Вона широко використовується як розчинник в хімічній технології, а також в лабораторній практиці.

Вода є універсальним розчинником, необхідним для протікання біохімічних реакцій. Справа в тому, що вона чудово розчиняє іонні сполуки, а також багато ковалентних сполук. Здібність води розчинити речовини обумовлена полярністю її молекул. Молекула

води володіє порівняно великим дипольним моментом. Тому при розчиненні в ній іонних речовин молекули води орієнтуються навколо іонів, тобто сольватують їх.

### 5.3. РОЗЧИННІСТЬ РЕЧОВИН

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

Розчинність залежить від природи розчиненої речовини та розчинника, їх концентрації, температури. Для газів вона суттєво залежить ще й від тиску.

Причини різної розчинності речовин на сьогодні не виявлені, хоч їх пояснюють характером взаємодії частинок розчинника та розчиненої речовини.

Давно відоме правило, згідно з яким подібне розчиняється у подібному. Наприклад, речовини з іонним (солі, луги) або полярним (спирти, альдегіди) типом зв'язку краще розчиняються у полярних розчинниках (вода, спирти), а неполярні речовини — в неполярних розчинниках (бензол, сірковуглець).

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

### 5.4. КОНЦЕНТРАЦІЯ РОЗЧИНІВ

Важливою характеристикою розчинів служить їх *концентрація*, яка виражає відносну кількість компонентів в розчині.

Розрізняють *масові* і *об'ємні* концентрації, *розмірні* і *безрозмірні*.

До безрозмірних концентрацій відносяться наступні:

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

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

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

*Об'ємна частка* розчиненої речовини  $u(B)$  виражається в долях одиниці або об'ємних відсотках:

$$\nu(B) = \frac{\nu(B)}{\sum_i \nu_i} \text{ (частки)} \quad \text{або} \quad \nu(B) = \frac{\nu(B)}{\sum_i \nu_i} \cdot 100 \text{ (відсотки)},$$

де  $\nu_i$  – об'єм компонента розчину,  $\nu(B)$  – об'єм розчиненої речовини B. Об'ємні відсотки часто називають градусами. Інколи об'ємна концентрація виражається в тисячних частках (проміле %) або в мільйонних (млн<sup>-1</sup>), ppm (*parts per million*).

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

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

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

Сума мольних долей компонентів розчину  $N_i$  дорівнює одиниці:

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

До розмірних концентрацій відносяться такі:

*Моляльність* розчиненої речовини  $C_m(B)$  визначається кількістю речовини  $n(B)$  в 1 кг (1000 г) розчинника –

$$C_m(B) = \frac{n(B)}{1\text{kg}(A)}, \text{ моль/кг.}$$

*Молярна концентрація* речовини B в розчині  $C(B)$  – вміст кількості розчиненої речовини B в одиниці об'єму розчину (моль/м<sup>3</sup>, або частіш моль/л):

$$C(B) = \frac{n(B)}{V} = \frac{m(B)}{M(B) \cdot V},$$

де  $n(B)$  – кількість моль розчиненої речовини B;  $M(B)$  – молярна маса речовини B;  $V$  – об'єм розчину.

*Молярна концентрація еквівалентів* речовини B  $C_E(B)$  (*нормальність*) визначається числом еквівалентів розчиненої речовини в одиниці об'єму розчину (моль·літр<sup>-1</sup>):

$$C_E(B) = \frac{n_E(B)}{V} = \frac{n_E(B)}{M_E(B) \cdot V},$$

де  $n_E(B)$  – кількість еквівалентів речовини B;  $M_E(B)$  – молярна маса еквівалента речовини B.

*Титр* розчину речовини B ( $T_B$ ) визначається масою розчиненої речовини  $m(B)$  в г, що міститься в 1 мл розчину (г·мл<sup>-1</sup>):  $T_B = \frac{m(B)}{V}$ .

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

## 5.5. РОЗЧИНИ НЕЕЛЕКТРОЛИТІВ

За термодинамічною ознакою розчини діляться на *ідеальні* і *реальні*.

В ідеальних розчинах внутрішня енергія кожного компонента залежить від концентрації. Передбачається, що компоненти в ідеальному розчині змішуються, як ідеальні гази. Іншими словами, сил взаємодії між частинками ідеального розчину немає і утворюючі його речовини змішуються без виділення або поглинання теплоти.

Розчини, що не відповідають вказаним умовам, відносяться до реальних розчинів. Чим менше концентрація розчину, тим ближче вона до ідеального розчину.

Розчини полярних речовин, особливо електролітів, виявляють помітне відхилення від ідеальності вже при концентраціях, що відповідають мольній частці порядку однієї мільйонної.

Розчини ізотопів одного елемента в іншому майже напевно підлягають законам ідеальних розчинів. Однорідні суміші неполярних речовин (вуглеводнів, неелектролітів) близькі до ідеальних розчинів при всіх концентраціях.

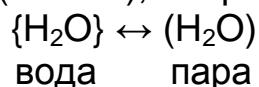
### 5.5.1. КОЛЛІГАТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ

Деякі фізичні властивості розбавлених розчинів залежать від числа розчинених частинок в розчині, а не від їх хімічного складу. Оскільки такі властивості обумовлені колективним впливом розчинених частинок, їх прийнято називати коллігативними – від латинської *colligatus*, що означає *збирати*.

До числа коллігативних властивостей розчинів відносяться: *зниження тиску пари над розчином*, *підвищення температури кипіння розчинів*, *зниження температури замерзання розчинів* і *осмотичний тиск*.

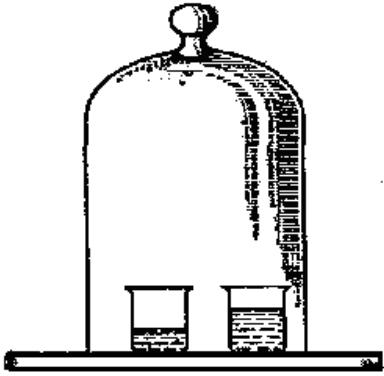
#### 5.5.1.1. ЗАКОНИ РАУЛЯ

В результаті випарування над рідиною утворюється пара. Ендотермічний – процес випарування рідини протікає одночасно з екзотермічним процесом її конденсації. При певних умовах встановлюється рівновага ( $\Delta G = 0$ ), наприклад:



Пара, що знаходиться в рівновазі з рідиною, називається *насиченою*. Для кожної рідини притаманний певний тиск насиченої пари. При розчиненні в рідині якоїсь нелеткої речовини тиск пари розчинника над отриманим розчином завжди менше тиску пари

чистого розчинника. Спрощено це можна пояснити зменшенням концентрації молекул розчинника на поверхні рідини і, отже, зменшенням тієї кількості молекул, що з рідини переходить в пару.



Це підтверджується простим дослідом: під скляний ковпак ставлять склянку з розчинником та склянку з таким ж об'ємом розчину. Через деякий час рівень рідини в склянці з розчинником знижується, а рівень розчину підвищується. Відбувається перенесення розчинника в стакан з розчином, що обумовлено більш низьким тиском пари над розчином.

Якщо пружність пари розчиненої речовини ( $B$ ) дуже мала:

$$p_B \ll p_A,$$

то її парціальним тиском ( $p_B$ ) можна нехтувати (нелеткий компонент), і тоді пружність пари над розчином залежатиме тільки від парціального тиску розчинника ( $A$ ):

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

Це перший (тінометричний) закон Рауля – *парціальний тиск ( $p_A$ ) над розчином прямо пропорційний мольній частці розчиненої речовини –  $N(B)$ .*

Після підстановки

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

і нескладних перетворень

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

отримаємо

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

*«Відносне пониження пружності пари над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини»*

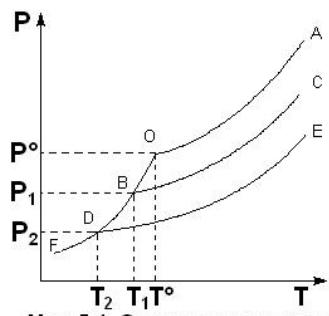
так формулюється закон Рауля для нелеткого розчиненого компонента. З цього закону можна вивести два висновки, які часто формулюють як другий і третій закони Рауля.

### 5.5.1.2. ТЕМПЕРАТУРА КРИСТАЛІЗАЦІЇ РОЗБАВЛЕНИХ РОЗЧИНІВ

Розчин на відміну від чистої рідини не твердіє цілком при постійній температурі; при деякій температурі, званої температурою початку кристалізації, починають виділятися кристали розчинника і в міру кристалізації температура розчину знижується (тому під температурою замерзання розчину завжди розуміють саме температуру початку кристалізації). Замерзання розчинів можна

охарактеризувати величиною зниження температури замерзання  $\Delta T_{\text{зам}}$ , що дорівнює різниці між температурою замерзання чистого розчинника  $T^{\circ}_{\text{зам}}$  і температурою початку кристалізації розчину  $T_{\text{зам}}$ :

$$\Delta T_{\text{зам}} = T^{\circ}_{\text{зам}} - T_{\text{зам}}$$



Мал. 5.1. Зниження температури замерзання розведених розчинів

Розглянемо діаграму стану розчинника і розчинів різної концентрації (мал. 5.1), на якій крива FO є залежність тиску пари над твердим розчинником, а криві OA, BC, DE – залежності тиску пари від температури над чистим розчинником і розчинами із зростаючими концентраціями відповідно. Кристали розчинника будуть знаходитися в рівновазі з розчином тільки тоді, коли тиск насиченої пари над кристалами і над розчином буде одинаковий. Оскільки тиск пари розчинника над розчином завжди нижче, ніж над чистим розчинником, температура, яка відповідає цій умові, завжди буде нижчою, ніж температура замерзання чистого розчинника. При цьому зниження температури замерзання розчину  $\Delta T_{\text{зам}}$  не залежить від природи розчиненої речовини і визначається лише співвідношенням числа частинок розчинника і розчиненої речовини.

Отже, зниження температури замерзання розчину  $\Delta T_{\text{зам}}$  прямо пропорційно моляльній ( $C_m$ ) концентрації розчину:

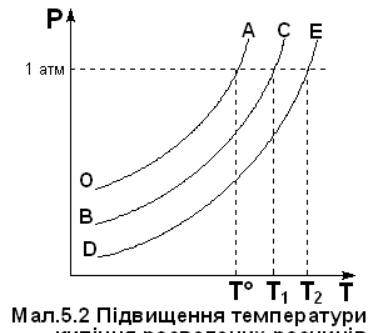
$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} C_m,$$

де коефіцієнт пропорційності  $K_{\text{кр}}$  – кріоскопічна стала розчинника – визначається природою розчинника і не залежить від природи розчиненої речовини.

Наведене рівняння є математичним виразом другого (кріоскопічного) закону Рауля.

### 5.5.1.3. ТЕМПЕРАТУРА КИПІННЯ РОЗВЕДЕНИХ РОЗЧИНІВ

Температура кипіння розчинів нелетких речовини завжди вища, ніж температура кипіння чистого розчинника при тому ж тиску.



Мал. 5.2. Підвищення температури кипіння розведених розчинів

Розглянемо діаграму стану розчинника і розчинів різної концентрації (мал. 5.2). Будь-яка рідина – розчинник або розчин – кипить при тій температурі, при якій тиск насиченої пари стає рівним зовнішньому тиску. Відповідно температури, при яких ізобар  $P = 1$  атм. перетне криві OA, BC і DE, що представляють собою залежності тиску пари над чистим розчинником і розчинами із зростаючими концентраціями відповідно, будуть температурами кипіння цих рідин (див. мал. 5.2).

Підвищення температури кипіння розчинів нелетких речовин

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}} - T^{\circ}$$

пропорційне зниженню тиску насиченої пари і, отже, прямо пропорційне моляльній концентрації розчину ( $C_m$ ):

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{еб}} C_m,$$

де коефіцієнт пропорційності  $K_{\text{еб}}$  є ебуліоскопічна стала розчинника, яка визначається природою розчинника і не залежить від природи розчиненої речовини.

Наведене рівняння є математичним виразом третього (ебуліоскопічного) закону Рауля.

Таким чином, другий і третій закон Рауля можна в найбільш загальному вигляді сформулювати наступним чином:

«Зниження температури замерзання і підвищення температури кипіння розведеного розчину нелеткої речовини прямо пропорційне моляльній концентрації розчину і не залежить від природи розчиненої речовини».

Для кожного окремого розчинника є своя кріоскопічна і ебуліоскопічна константи. У табл. 5.2 наведені  $K_{\text{кр}}$  і  $K_{\text{еб}}$  для води і бензолу.

Таблиця 5.1

Кріоскопічні і ебуліоскопічні константи

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

Розглянуті закони Рауля, дозволяють досить легко проводити експериментальне визначення молекулярної маси деяких молекулярних сполук, нездатних до дисоціації в даному розчиннику.

Дійсно, моляльну концентрацію розчиненої речовини можна представити у вигляді співвідношення

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

де  $g(A)$  – маса розчинника,  $g(B)$  – маса розчиненої речовини,  $M(B)$  – його мольна маса.

Тоді, відповідно, наприклад, кріоскопічному закону Рауля

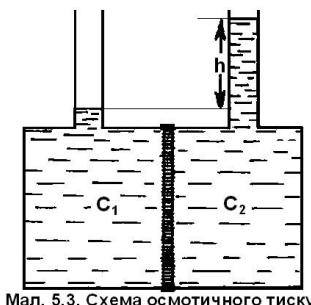
$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} \cdot C_m,$$

отримаємо мольну масу розчиненої речовини:

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

Таким чином, експериментально визначивши  $\Delta T_{\text{зам}}$  розчину з відомою концентрацією, можна легко обчислити молекулярну масу розчиненої речовини.

### 5.5.2. ОСМОТИЧНИЙ ТИСК РОЗБАВЛЕНІХ РОЗЧИНІВ



Мал. 5.3. Схема осмотичного тиску

Якщо розділити два розчини з різною концентрацією ( $C_1 < C_2$ ) напівпроникною перегородкою, яка пропускає молекули розчинника, але перешкоджає переходу частинок розчиненої речовини, спостерігатиметься явище спонтанного переходу розчинника через мембрани з менш концентрованого розчину в більш концентрований – осмос (спрямована дифузія).

Тиск, який необхідно прикласти до розчину (на мал. 5.3 це тиск гідростатичного стовпчика, висотою  $h$ ), щоб запобігти переміщення розчинника в розчин через мембрани, що розділяє розчин і чистий розчинник, є осмотичний тиск ( $\pi_{\text{осм}}$ ).

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

$$pV = nRT \text{ звідки } p = \pi_{\text{осм.}} = \frac{m}{M \cdot V} \cdot RT = C \cdot RT$$

Тобто, осмотичний тиск ідеальних розчинів можна розрахувати за рівнянням:

$$\pi_{\text{осм}} = C \cdot RT$$

Наведене рівняння є математичним виразом так званого принципу Вант-Гоффа:

*«Осмотичний тиск ідеального розчину дорівнює тому тиску, який чинила б розчинена речовина, якби вона, перебуваючи в газоподібному стані при тій же температурі, займала б той же об'єм, який займає розчин».*

Оскільки об'єм одного моль газоподібної речовини за нормальніх умов рівний 22,4 літра, то осмотичний тиск розчину, що містить 1 моль розчиненої речовини, повинен дорівнювати 22,4 атм.

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

$$\frac{m(B) \cdot 1000}{M(B) \cdot V}, \text{ отримаємо рівняння } M(B) = \frac{m(B) \cdot RT \cdot 1000}{\pi_{\text{осм.}} \cdot V},$$

де  $m(B)$  – маса розчиненої речовини,  $V$  – об'єм розчину, яке дозволяє обчислювати молекулярні маси розчинених речовин. Якщо розчини характеризуються однаковим осмотичним тиском, то

за Вант-Гоффом їх називають *ізотонічними*, менше якого є *гіпотонічними*, а більше – *гіпертонічними* розчинами.

Незалежно від природи розчиненої речовини, ізотонічність є наслідком однакового числа частинок в розчині. Оскільки при розчиненні реальне число частинок може відрізнятися від числа розчинених молекул, Вант-Гофф ввів поняття *ізотонічного коефіцієнта*  $i$ . За визначенням це відношення числа всіх частинок в розчині до числа розчинених молекул:

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

У бензоловому розчині оцтової кислоти  $i < 1$ , бо в цьому розчині число частинок менше числа молекул, внаслідок реакції асоціації, що проходить у відповідність з рівнянням  $2\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow (\text{CH}_3\text{COOH})_2$ .

Якщо ж в розчині переважає не асоціативний, а диссоціативний або іонізаційний механізми взаємодії, то  $i > 1$ . Так, у водному розчині оцтова кислота диссоціює  $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$  і число частинок стає більше числа молекул.

Осмос відіграє найважливішу роль в процесах життєдіяльності тварин і рослин, оскільки клітинна плазматична мембрana є напівпроникною. Осмос обумовлює підняття води по стеблах рослин, харчування і зростання живої клітини і багато інших явищ.

### 5.5.3. ЗАКОН ГЕНРІ

Якщо розчинена речовина характеризується великою пружністю пари в порівнянні з пружністю пари розчинника:

$$(p_B >> p_A)$$

і при цьому обидва компоненти розчину хімічно інертні, то розчинення такої газоподібної речовини в рідині підлягає закону Генрі: *кількість розчиненого газу при постійній температурі прямо пропорційна його парціальному тиску*:  $C_i = K_H \cdot p_i$ ,

де  $C_i$  – розчинність газу в рідинній фазі в стані рівноваги;  $K_H$  – коефіцієнт пропорціональності, що характеризує природу компонентів (сили Ван-дер-Ваальса), або константа Генрі;  $p_i$  – парціальний тиск. У табл. 5.2 наведені константи Генрі деяких газів для води.

Таблиця 5.2

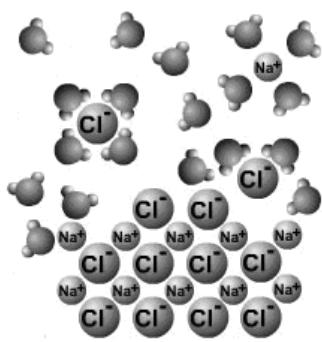
Константи Генрі для води при 298°К.

газ	$\text{H}_2$	He	Ar	$\text{N}_2$	$\text{O}_2$	$\text{CO}_2$
$K_H$	1131	2649	662	1610	773	29,3

Із закону Генрі виходить, що розмірність сталої  $K_H$  визначається вибором одиниць тиску і концентрації.

## 5.6. РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛИТІВ

Електроліти – речовини, які при розчиненні піддаються дисоціації на іони. У результаті розчин набуває здатності проводити електричний струм, тому що в ньому з'являються рухливі носії електричних зарядів – катіони і аніони.



Мал. 5.4 Схема розпаду кристала NaCl на іони

Так, іони, складові кристалічної ґратки NaCl (мал. 5.4), набувають здатності проводити електричний струм в будь-якому з двох випадків руйнування кристалічної ґратки – під впливом теплової енергії (плавлення) або під впливом сольватуючого розчинника (розчинення). При цьому в розчині переходять готові іони, оточені молекулами розчинника. Процес взаємодії іонів кристалічної ґратки з молекулами розчинника називається **сольватациєю**.

### 5.6.1. ДІЕЛЕКТРИЧНА ПРОНИКНІСТЬ РОЗЧИННИКА

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

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

де  $F$  – сила взаємодії між іонами;  $e_1$  і  $e_2$  – заряди іонів;  $\varepsilon$  – діелектрична проникність середи;  $l$  – відстань між центрами іонів кристалічної ґратки.

Величина діелектричної проникності середовища ( $\varepsilon$ ) показує, в скільки разів сила взаємодії між двома зарядами в даній середі (в розчиннику) менше, ніж в порожнечі (вакуумі).

Діелектрична проникність води дорівнює 81. Окрім води, великою діелектричною проникністю володіють ціаністогідрогенова кислота ( $\varepsilon = 95$ ) і мурашина кислота ( $\varepsilon = 62$ ). У розчинниках, що мають незначну величину діелектричної проникності, наприклад в сіркоарбоні  $CS_2$  ( $\varepsilon = 2,6$ ), бензолі  $C_6H_6$  ( $\varepsilon = 2,3$ ), електроліти не розпадаються на іони.

### 5.6.2. ІЗОТОНІЧНИЙ КОЕФІЦІЄНТ ВАНТ-ГОФФА

Закони Рауля і принцип Вант-Гоффа не виконуються для розчинів (навіть нескінченно роздедених), які проводять електричний струм – розчинів електролітів. Узагальнюючи експериментальні дані, Вант-Гофф прийшов до висновку, що розчини електролітів завжди ведуть себе так, ніби вони містять більше частинок розчиненої речовини, ніж випливає з аналітичної концентрації: підвищення температури кипіння,

зниження температури замерзання, осмотичний тиск для них завжди більше, ніж обчислений. Для врахування цих відхилень Вант-Гофф вніс до свого рівняння поправку – ізотонічний коефіцієнт ( $i$ ):  $\pi = i \cdot C \cdot RT$

Аналогічна поправка вноситься до законів Рауля.

Величину ізотонічного коефіцієнта для того чи іншого розчину електроліту визначають розрахунками за експериментальними даними:

$$i = \frac{\pi^{експ.}}{\pi^{теор.}} = \frac{(\Delta p / p^o)^{експ.}}{(\Delta p / p^o)^{теор.}} = \frac{\Delta T_{кип.}^{експ.}}{\Delta T_{кип.}^{теор.}} = \frac{\Delta T_{зам.}^{експ.}}{\Delta T_{зам.}^{теор.}}$$

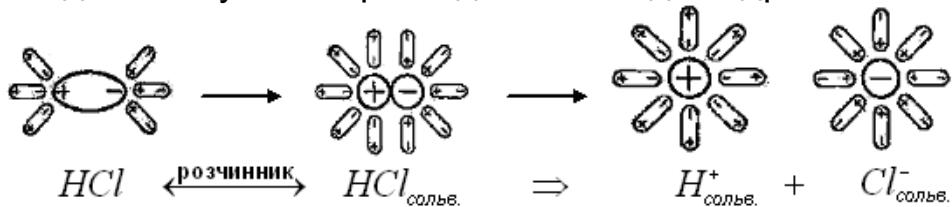
Ізотонічний коефіцієнт для розчинів електролітів завжди більше одиниці, причому з розведенням розчину ізотонічний коефіцієнт зростає до деякого ціличисельного значення.

### 5.6.3. ТЕОРІЯ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ

Для пояснення особливостейластивостей розчинів електролітів Арреніус запропонував теорію електролітичної дисоціації, що ґрунтуються на наступних постулатах:

- a) електроліти в розчинах розпадаються на іони – дисоціють;
- b) дисоціація є оборотним рівноважним процесом;
- c) сили взаємодії іонів з молекулами розчинника і один з одним малі (тобто розчини є ідеальними).

На мал. 5.5. показана дисоціація молекули  $HCl$ . Під впливом диполів молекул води молекула  $HCl$  розпадається на два гідратовані іони.



Мал. 5.5. Схема дисоціації полярної молекули  $HCl$  на іони.

### 5.6.4. СТУПІНЬ ДИСОЦІАЦІЇ

Для оцінки повноти дисоціації в теорії електролітичної дисоціації було введено поняття *ступінь дисоціації* ( $\alpha$ ) – відношення числа молекул ( $n$ ), що розпалися на іони, до загального числа молекул ( $N$ ) розчиненої речовини:

$$\alpha = \frac{n}{N} \text{ або у відсотках } \alpha = \frac{\text{число дисоційованих молекул}}{\text{загальне число молекул}} \cdot 100\% .$$

Величина ступеня дисоціації залежить від природи розчинника і розчиненої речовини, концентрації розчину і температури. За величиною ступеня дисоціації електроліти поділяються на:

- 1) сильні ( $\alpha \geq 0.7 \approx 70\%$ ),
- 2) середньої сили ( $0.3 < \alpha < 0.7$ )
- 3) слабкі ( $\alpha \leq 0.3 \approx 30\%$ ).

До сильних електролітів належать майже всі солі (крім  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ), більшість неорганічних кислот і лугів; до слабких – всі органічні кислоти, вода,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  і т.д. Електролітами середньої сили є деякі кислоти:  $\text{HF}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HNO}_2$  і т.д.

### 5.6.5. РОЗЧИНИ СЛАБКИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Для слабких електролітів ступінь дисоціації становить величину близько 30%. Багато слабких кислот і основ дисоціюють ступінчасто. Розглянемо, наприклад, дисоціацію триосновної ортофосфорної кислоти:

$$\text{H}_3\text{PO}_4 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^- \quad (\alpha = 23,5\%)$$

$$\text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-} \quad (\alpha = 3 \cdot 10^{-4}\%)$$

$$\text{HPO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \quad (\alpha = 2 \cdot 10^{-9}\%)$$

З наведеного прикладу видно, що ступінь дисоціації слабкої кислоти по кожному наступному ступеню різко зменшується в порівнянні з попереднім. Причина цього полягає в тому, що відповідно до принципу Ле-Шательє відбувається зміщення хімічної рівноваги в кожній наступній стадії дисоціації під дією катіонів водню, що утворилися в результаті дисоціації в кожній попередній стадії. Оскільки перший ступінь дисоціації слабких електролітів завжди багато більше наступних, то дисоціація таких сполук йде головним чином по першій стадії. Зважаючи на низький ступінь дисоціації, слабкі електроліти не можуть дати велику концентрацію іонів в розчині – тобто звичайно відносяться до важкорозчинних сполук.

### 5.6.6. КОНСТАНТА ДИСОЦІАЦІЇ

Найважливішою характеристикою слабкого електроліту служить *константа дисоціації*. Розглянемо рівноважну реакцію дисоціації слабкого електроліту, наприклад, якоєсь кислоти  $\text{HAn}$ :

$$\text{HAn} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{An}^-$$

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

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

Значення константи дисоціації залежить від природи електроліту, природи розчинника, температури і, на відміну від ступеню дисоціації, не залежить від концентрації розчину. Тому силу слабких електролітів можна визначати, користуючись табличними значеннями  $K_d$ . Чим більше константа дисоціації кислоти (основи), тим сильніше кислота (основа). Наприклад, порівнюючи  $K_d(\text{HCN}) = 7,2 \cdot 10^{-10}$  і  $K_d(\text{HF}) = 7,2 \cdot 10^{-4}$ , бачимо, що плавикова кислота ( $\text{HF}$ ) сильніша, ніж синильна ( $\text{HCN}$ ).

### 5.6.7. ЗАКОН РОЗБАВЛЕННЯ ОСТВАЛЬДА

Якщо в рівнянні для константи дисоціації  $K_d$  рівноважні концентрації виразити через концентрацію слабкого електроліту  $C$  і його ступінь дисоціації  $\alpha$ , то отримаємо:

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

Це співвідношення, яке зв'язує константу дисоціації з ступенем дисоціації, є математичним виразом закону розбавлення Оствальда.

Для дуже слабких електролітів при  $\alpha \ll 1$  це рівняння спрощується:

$K_D = C \cdot \alpha^2$ , звідки маємо  $\alpha = \sqrt{\frac{K_D}{C}}$ . Останнє свідчить про те, що при безграницному розбавленні ступінь дисоціації  $\alpha$  прагне до одиниці.

### 5.6.8. ІЗОТОНІЧНИЙ КОЕФІЦІЕНТ І СТУПІНЬ ДИСОЦІАЦІЇ

Розглянемо дисоціацію  $N$  моль електроліту, дисоціюючого на  $n$  іонів. Тоді математичний вираз для ізотоничного коефіцієнта можна

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

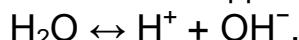
звідки можна отримати:  $\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}$ .

Таким чином, визначивши за допомогою відносно простого експерименту ізотонічний коефіцієнт для розчину, можна визначити ступінь дисоціації електроліту в умовах досліду.

### 5.6.9. ІОННИЙ ДОБУТОК ВОДИ

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

Вода дисоціює на іони – катіон водню і аніон гідроксилу:



Константа дисоціації води при 298°К рівна:

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

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

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

Звідси визначаємо, що добуток іонів води є постійною величиною:

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

Отже, чисельна величина добутку іонів, на які дисоціює вода, звана *іонним добутком води*  $K_B$ , дорівнює:

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

Таку величину іонний добуток води має в межах 15 – 25 С.

### 5.6.10. ВОДНЕВИЙ ПОКАЗНИК (рН)

Для визначення кислотно-основних властивостей розчинів зручно користуватися водневим показником – рН.

За визначенням рН, це негативний десятковий логарифм концентрації іонів водню, тобто:

$$\text{рН} = -\lg [\text{H}^+].$$

Очевидно, що  $-\lg [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = -\lg 1 \cdot 10^{-14} = 14$ , звідки маємо  $\text{рН} + \text{pOH} = 14$  або  $\text{рН} = \text{pOH} = 7$ .

Активна реакція середовища, яку можна виміряти за допомогою спеціального приладу (рН-метра), залежить від співвідношення концентрації в рідині іонів водню і гідроксилу, так величина:

$\text{рН} < 7$  *указує на кисле середовище* (в розчині превалює  $[\text{H}^+]$ );

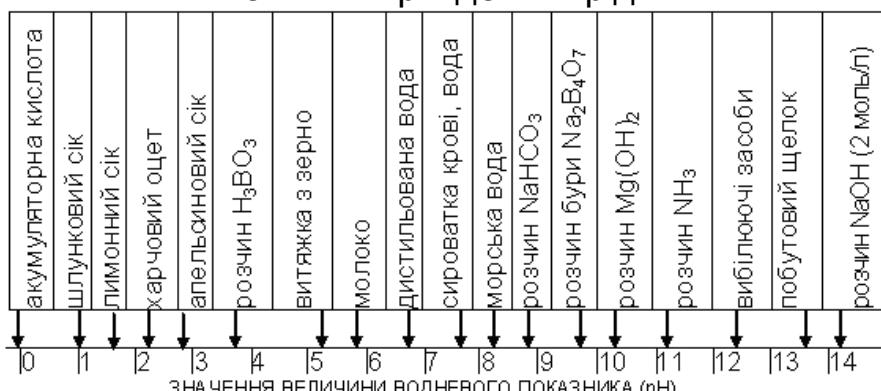
$\text{рН} > 7$  *відповідає лужному середовищу* ( $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ );

$\text{рН} = 7$  – у розчині *нейтральне середовище* ( $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ ).

Взагалі рН розчинів може мінятися від невеликих негативних значень до величин, що трохи перевищують 14 (див. табл. 5.3).

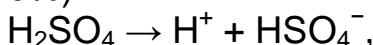
Таблиця 5.3.

Величини рН деяких рідин



### 5.6.11. РОЗЧИНІ СИЛЬНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Принципова відзнака сильних електролітів від слабких полягає в тому, що рівновага дисоціації сильних електролітів повністю зміщена праворуч ( $\alpha \geq 70\%$ ):



а тому константа рівноваги ( $K_d$ ) виявляється величиною невизначеною.

Проте, експериментально визначувані величини електропровідності, зниження температури замерзання і підвищення температури кипіння у розчинах сильних електролітів відрізняються від тих, які мають бути при повній дисоціації всіх молекул на іони. Розглянемо як сучасна теорія сильних електролітів тлумачить цю невідповідність з тими уявленнями, якими операє теорія дисоціації електролітів (див. вище).

### 5.6.12. АКТИВНА КОНЦЕНТРАЦІЯ СИЛЬНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

У розчині сильного електроліту кожен іон оточений сольватною оболонкою з молекул розчинника (ще її називають *іонною атмосферою* або «сольватною сорочкою») і протилежно зарядженими (теж сольватованими) іонами. Це знижує рухливість іонів, отже, і їх хімічну взаємодію (активність).

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

Таким чином, зниження електропровідності при збільшенні концентрації сильного електроліту обумовлене електростатичною взаємодією іонів.

У таких системах саме поняття концентрації стає неоднозначним і повинно замінюватися на *активність*.

Для бінарного одно-однозарядного електроліту:



активності катіона ( $a_+$ ) і аніона ( $a_-$ ) відповідно дорівнюють:

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

де  $C_+$  і  $C_-$  – аналітичні концентрації відповідно катіона і аніона;

$\gamma_+$  і  $\gamma_-$  – їх коефіцієнти активності.

### 5.6.13. ТЕОРІЯ ДЕБАЯ – ХЮККЕЛЯ

Дебай і Хюкkelль, запропонували модель, що лягла в основу теорії сильних електролітів, яка постулює:

електроліт повністю дисоціює, але в порівняно розбавлених розчинах ( $C = 0,01$  моль $\cdot$ л $^{-1}$ ).

Коефіцієнт активності за Дебаю–Хюккелем залежить принаймні від температури, діелектричної проникності розчинника ( $\epsilon$ ) і іонної сили ( $I$ ):

$$\lg \gamma = -A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}, \quad \text{де } I = 0,5 \cdot \sum C_i \cdot z_i^2;$$

$\gamma$  – коефіцієнт активності;  $A$  – постійна, яка не залежить від заряду іона та іонної сили розчину, але залежить від діелектричної постійної розчинника ( $\epsilon$ ) і температури;  $z_i$  – заряд катіона або аніона;  $C$  – аналітична концентрація електроліту.

Для одно-однозарядного електроліту ( $\text{NaCl}$ ) іонна сила збігається з концентрацією; для 1 – 2 електролітів – не співпадає. Отже, розчини  $\text{NaCl}$  і  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при однакових концентраціях мають різні іонні сили.

Порівнювання властивостей розчинів сильних електролітів можна проводити тільки тоді, коли іонні сили їх однакові; навіть невеликі домішки різко змінюють властивості розчину електроліту.

## 5.7. КИСЛОТНО-ОСНОВНА РІВНОВАГА У РОЗЧИНАХ

Будь-яка речовина в певних умовах може проявляти властивості кислоти і основи по відношенню до будь-якої другої речовини, включаючи і розчинник.

З часів Арреніуса, за визначенням якого *кислота* у водних розчинах дисоціює на *іони гідрогену* і *аніони*, а *основа* – на *гідроксид-іони* і *катіони*, коло речовин, що беруть участь в реакціях кислотно-основної рівноваги, значно розширилось. Тому визначення кислот і основ було переглянуто – в наш час загальноприйнятими з цього питання вважаються протонна теорія Бренстеда – Лоурі і електронна теорія Льюїса.

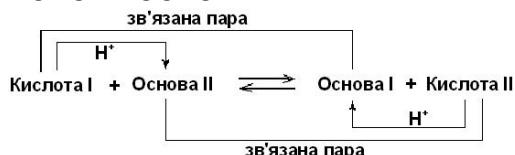
### 5.7.1. ТЕОРІЯ БРЕНСТЕДА–ЛОУРІ

Протонна теорія Бренстеда–Лоурі – застосовна лише до речовин, що містять протон або тих, що здатні приєднати протон. Згідно цієї теорії кислотою називається речовина, здатна бути *донором* протонів, а основою – речовину, яка може приєднати (*акцептувати*) протон:



За визначенням протонної теорії,  $\text{HAn}$  – кислота,  $\text{An}^-$  – основа, яка зв'язана з цією кислотою, наприклад:  $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NH}_4^+$ .

Отже, будь-яку кислотно-основну рівновагу включає взаємодія двох пар зв'язаних кислот і основ:



Відповідно до закону діючих мас, константи рівноваги реакцій протоліза супряжених кислот і основ у воді зв'язані між собою простим співвідношенням:  $\text{HAn} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{An}^-$

$$K_{k-mu} = \frac{a_{\text{An}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{HAn}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}; \quad \text{при } a_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \quad \text{маємо} \quad K_{k-mu} = \frac{a_{\text{An}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{HAn}}}.$$



$$K_{och} = \frac{a_{\text{HAn}} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{An}^-} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}; \quad \text{при } a_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \quad \text{маємо} \quad K_{och} = \frac{a_{\text{HAn}} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{An}^-}}.$$

Перемноживши константи супряжених кислот і основ, і замінивши активності  $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$  і  $a_{\text{OH}^-}$  на рівноважні концентрації, можна отримати:

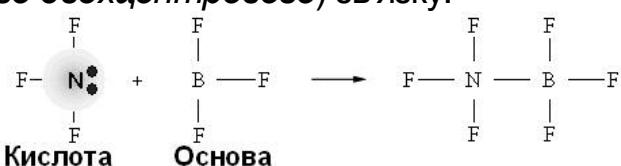
$$K_{k-mu} \cdot K_{och} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_B$$

Отже, добутки констант дисоціації супряжених кислот і основ у водних розчинах дорівнюють іонному добутку води. Тобто, по відомих величинах  $K_{k-mu}$  і  $K_{och}$  можна легко знайти значення  $K_B$ .

### 5.7.2. ТЕОРІЯ ЛЬЮІСА

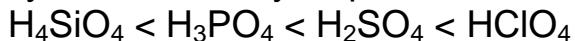
Електронна теорія Льюїса допускає, що участь протона в кислотно-основній рівновазі необов'язкова, тому її називають *апротонною*. Згідно апротонної (частіше її звать електронною) теорії, кислотою називається речовина, здатна приєднувати електронну пару, а основою – речовина, яка здатна віддавати свою електронну пару.

Так, наприклад, при взаємодії донора електронної пари  $\text{NF}_3$  (кислота) і акцептора електронної пари  $\text{BF}_3$  (основа) утворюється стійкіше електронне оточення (октет) за рахунок донорно-акцепторного (двохелектронного двохцентрового) зв'язку:

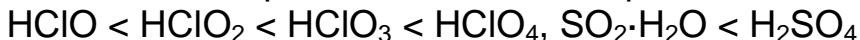


Бачимо, що ні кислота, ні основа протонів не містять. Така концепція розширює межі речовин, що проявляють кислотно-основні властивості, включаючи *протонвіддаючі* і *протонприєднуочі системи*.

Сила кисневмісної кислоти зростає із збільшенням заряду і із зменшенням радіусу іона кислотоутворюючого елемента:



Для одного і того ж елемента константа дисоціації різних кислот зростає у міру збільшення ступеня окислення кислотоутворюючого елемента приблизно на п'ять порядків кожного разу:



В межах однієї групи елементів сила кислоти зменшується у міру збільшення радіусу кислотоутворюючого елемента:



Для багатоосновних кислот здатність до депротонізації зменшується у міру збільшення негативного заряду аніона:



При цьому константа дисоціації кожного наступного ступеня зменшується приблизно на п'ять порядків:

$$K_1 : K_2 : K_3 = 1 : 10^{-5} : 10^{-10}$$

### 5.7.3. БУФЕРНІ РОЗЧИНИ

На стан динамічної рівноваги, в якій знаходиться розчин слабкого електроліту, сильно впливає присутність одноіменного іона. Так, дисоціація оцтової кислоти протікає за схемою:



Одже, для цієї реакції:

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

Додавання до розчину оцтової кислоти її солі  
 $\text{CH}_3\text{COONa} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$

різко збільшує концентрацію іонів  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  і зміщує рівновагу у бік утворення недисоційованих молекул кислоти. Її дисоціація тепер мізерно мала, і концентрація недисоційованих молекул майже дорівнює концентрації кислоти, тоді при

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{кислота}], \quad \text{i} \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{сіль}]$$

концентрація  $\text{H}^+$  рівна  $[\text{H}^+] = K_{\kappa-mu} \cdot \frac{[\text{кислота}]}{[\text{сіль}]}$ ,

або  $pH = pK \cdot \lg \frac{[\text{кислота}]}{[\text{сіль}]}$ .

Отже, концентрація іонів  $\text{H}^+$  цього розчину визначатиметься співвідношенням концентрацій кислоти і солі, узятих для його приготування.

Міркуючи аналогічним чином, можна вивести рівняння для розчину слабкої основи і його солі ( $\text{NH}_4\text{OH}$  і  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ):

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{осн}} \cdot \frac{[\text{основа}]}{[\text{сіль}]},$$

або  $[\text{H}^+] = \frac{K_B}{K_{\text{осн}}} \cdot \frac{[\text{сіль}]}{[\text{основа}]}$ .

З попередніх рівнянь видно, що концентрація іонів гідрогену при розбавленні зберігається, бо відношення:

$$[\text{кислота}] : [\text{сіль}], \quad [\text{сіль}] : [\text{основа}]$$

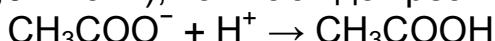
залишаються постійними. Додавання до такої суміші кислоти або лугу приводить до зв'язування надлишкових іонів  $\text{H}^+$  аніонами, а  $\text{OH}^-$  – катіонами. Це зміщує рівновагу дисоціації слабкого електроліту, внаслідок чого концентрація  $\text{H}^+$  практично не міняється.

*Розчини, що містять суміш слабкого електроліту і його солі, і зберігають характерні для нього значення pH при розбавленні, додаєнні сильних кислот або лугів, називаються буферними.*

Якщо до одного літра ацетатного буфера, що містить по 0,1 моль оцтової кислоти ( $K = 1,86 \cdot 10^{-5}$ ) і її солі, що має

$$[\text{H}^+] = 1,86 \cdot 10^{-5}, \quad pH = 4,73$$

додати 10 мл  $\text{HCl}$  (0,01 моль), то внаслідок реакції



концентрація кислоти збільшиться, а солі зменшиться на 0,01 моль; тоді

$$[\text{H}^+] = 1,86 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,1 + 0,01}{0,1 - 0,01}; \quad pH = 4,64.$$

Додавання такої ж кількості лугу приведе до збільшення  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ :  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$

Тоді

$$[H^+] = 1,86 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,1 - 0,01}{0,1 + 0,01}; \quad pH = 4,82.$$

Отже, і в першому і в другому випадках pH буферного розчину зміниться на 0,09. Легко підрахувати, що додавання до 1 л води 0,01 моль HCl або NaOH змінить pH на 5 одиниць. Дійсно, якщо у воді pH рівне 7, то концентрація  $[H^+]$  в розчині HCl з  $C_{HCl} = 0,01$  моль $\cdot$ л $^{-1}$ , тобто pH = 2; у NaOH з  $C_{NaOH} = 0,01$  моль $\cdot$ л $^{-1}$  pH = 12.

Проте буферні розчини зберігають постійність pH тільки до збільшення певної кількості сильної кислоти або лугу, тобто буферні розчини володіють певною «ємкістю».

Буферна ємкість визначається кількістю еквівалентів сильної кислоти або основи, які необхідно додати до 1 л буферного розчину, щоб змінити його pH на одиницю. Очевидно, чим більш концентрований буферний розчин, тим більше його буферна ємкість.

## 5.8. ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ

У водних розчинах солі повністю дисоціюють на катіони і аніони. Окрім них в розчині є іони  $H^+$  і  $OH^-$ , що утворюються унаслідок дисоціації молекул води. Якщо ці іони при взаємодії з іонами солі утворюють погано дисоціюючі сполуки, то йде гідроліз солі – *роздавання солі водою з утворенням слабкого електроліту*.

Можливість і характер протікання гідролізу визначається природою солі:

1.  $NH_4Cl + H_2O \leftrightarrow NH_3 \cdot H_2O + HCl$   
 $NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow NH_3 \cdot H_2O + H^+$
2.  $NaCN + H_2O \leftrightarrow HCN + NaOH$   
 $CN^- + H_2O \leftrightarrow HCN + OH^-$
3.  $NH_4CN + H_2O \leftrightarrow NH_3 \cdot H_2O + HCN$   
 $NH_4^+ + CN^- + H_2O \leftrightarrow NH_3 \cdot H_2O + HCN$

У першому випадку гідроліз йде по катіону і  $pH < 7$ , в другому по аніону –  $pH > 7$ , а в третьому – по аніону і катіону, і величина pH в цьому випадку залежить від відносної сили кислоти, що утворюються, і основи.

Солі, утворені сильними основами і сильними кислотами, гідролізу не піддаються. Константа рівноваги для першого випадку

$$K = \frac{[NH_3 \cdot H_2O] \cdot [H^+]}{[NH_4^+] \cdot [H_2O]}.$$

Оскільки  $[H_2O] = const$ , то  $K \cdot [H_2O] = K_e$  – константа гідролізу. Тоді –

$$K \cdot [H_2O] = K_e = \frac{[NH_3 \cdot H_2O] \cdot [H^+]}{[NH_4^+]}.$$

Помноживши чисельник і знаменник на  $[OH^-]$ , отримаємо

$$K_e = \frac{[NH_3 \cdot H_2O] \cdot [H^+] \cdot [OH^-]}{[NH_4^+] \cdot [OH^-]} = \frac{K_B}{K_{osn}}.$$

Аналогічно можна показати, що для гідролізу по аніону –  $K_e = \frac{K_B}{K_{\kappa-mi}}$ ,

а для гідролізу по катіону і аніону одночасно, одержимо:

$$K_e = \frac{K_B}{K_e \cdot K_{\kappa-mi}}.$$

Зв'язок константи гідролізу із ступенем гідролізу ( $\alpha_e$ ) виводиться подібно до закону розбавлення Оствальда і записується

так: 
$$K_e = \frac{C \cdot \alpha_e^2}{1 - \alpha_e}$$

де С – концентрація солі (моль/л).

Для малих значень  $\alpha_e$ :  $K_e = C \cdot \alpha_e^2$  і  $\alpha_e = \sqrt{\frac{K_e}{C}}$ .

Для багатозарядних катіонів і аніонів гідроліз протікає ступінчасте, причому в основному по 1-у ступеню.

Наприклад, для хлориду заліза:  $FeCl_3 > Fe^{3+} + 3Cl^-$   
маємо:  $Fe^{3+} + H_2O \leftrightarrow FeOH^{2+} + H^+$  ;  
 $FeOH^{2+} + H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_2^+ + H^+$  ;  
 $Fe(OH)_2^+ + H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_3 + H^+$  .

Поширеною помилкою при складанні рівнянь гідролізу є використання відразу більш за одну молекулу води.

Порівняйте: правильно:  $FeOH^{2+} + H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_2^+ + H^+$ ;  
неправильно:  $Fe^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+$ .

Гідроліз хлориду заліза йде переважно по першому ступеню через накопичення іонів  $H^+$  і недостачу гідроксильних іонів, необхідних для протікання реакції гідролізу:

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-, [OH^-] = \frac{K_B}{[H^+]}$$

концентрація гідроксильних іонів мізерно мала. В результаті гідролізу багатозарядних катіонів утворюються основні солі  $Fe(OH)Cl_2$ ,  $Fe(OH)_2Cl$ , а гідроліз багатозарядних аніонів приводить до утворення кислих солей ( $NaHCO_3$ ,  $NaH_2PO_4$ ).

Явище гідролізу слід враховувати при приготуванні розчинів. Для запобігання гідролізу розчини солей, що піддаються гідролізу по катіону, необхідно підкисляти.

## 5.9. ДОБУТОК РОЗЧИННОСТІ

До рівноважних систем слід віднести також і систему важкорозчинних електролітів – його насычений розчин. В цьому випадку ми маємо справу з динамічною гетерогенною рівновагою



наприклад,



У цьому розчині концентрація іонів дуже мала і внаслідок цього взаємодія їх один з одним практично відсутня.

Константу рівноваги для гетерогенної системи можна записати

так:

$$K = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}_k]},$$

концентрацію твердої фази  $\text{AgCl}_k$  можна вважати за постійну, тоді

$$K \cdot [\text{AgCl}_k] = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = \mathcal{DP}_{\text{AgCl}} = \text{const.}$$

З іншого боку

$$\Delta G_{\text{AgCl}_k} = \Delta G_{\text{Ag}^+} + \Delta G_{\text{Cl}^-} = [\Delta G_{\text{Ag}^+}^\circ \cdot RT \cdot \ln C_{\text{Ag}^+}] + [\Delta G_{\text{Cl}^-}^\circ \cdot RT \cdot \ln C_{\text{Cl}^-}]$$

Оскільки  $\Delta G_{\text{Ag}^+}^\circ, \Delta G_{\text{Cl}^-}^\circ$  і  $\Delta G_{\text{AgCl}_k}^\circ$  – постійні величини, то

$$C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{Cl}^-} = \mathcal{DP}_{\text{AgCl}} = \text{const.}$$

У загальному вигляді для рівняння

$$\begin{aligned} A_n \cdot B_m &\leftrightarrow nA_p^{+m} + mB_p^{-n} \\ \mathcal{DP} &= [A^{+m}]^n \cdot [B^{-n}]^m. \end{aligned}$$

У насыченому розчині важкорозчинного сильного електроліту добуток концентрації його іонів в ступенях стехіометричних коефіцієнтів при даній температурі є величина постійна, звана **добутком розчинності** ( $\mathcal{DP}$ ). Добуток розчинності характеризує **розчинність важкорозчинного електроліту** при даній температурі.

З двох однотипних солей, наприклад,  $\text{CaSO}_4$  з  $\mathcal{DP} = 2,5 \cdot 10^{-5}$  і  $\text{BaSO}_4$  з  $\mathcal{DP} = 1,1 \cdot 10^{-10}$ , більшою розчинністю володіє та сіль, у якої  $\mathcal{DP}$  більше.

Концентрація кожного іона в насыченому розчині електроліту може бути змінена, але при цьому змінюється і концентрація іншого іона так, що добуток концентрацій зберігає колишню величину. Тому, якщо в насычений розчин електроліту ввести деяку кількість одного з іонів, що входить до складу електроліту, то концентрація іншого іона повинна зменшитися і частина розчиненого електроліту випаде в осад, тобто розчинність електроліту знижується від введення в розчин однайменних іонів.

## ПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТА

1. Якщо відома масова частка розчиненої речовини, яка буде його моляльність?
2. Якщо відома масова частка розчиненої речовини і густина цього розчину, як визначите його молярну концентрацію.
3. Перерахуйте концентрації, що не змінюють свою величину при зміні температури.
4. При взаємодії 10 мл NaCl з 5 мл розчину AgNO<sub>3</sub> з C = 0,1 моль·л<sup>-1</sup> в осад випав весь AgNO<sub>3</sub>. Знайти мольну концентрацію NaCl.
5. Які розчини називають *ідеальними*?
6. Сформулюйте закони для ідеальних розчинів (Рауля і Вант-гоффа).
7. У чому полягає явище осмосу? Наведіть приклади, де осмос і осмотичний тиск виявляється найяскравіше.
8. Яка з речовин: неелектроліт глукоза (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) і два електроліти NaCl і BaCl<sub>2</sub> при еквімолекулярній концентрації здатна до найбільшого зниження температури замерзання водного розчину?
9. Дайте визначення електролітам і неелектролітам.
10. Чим активність відрізняється від концентрації. Від яких факторів залежить коефіцієнт активності електролітів?
11. Що таке іонна сила розчину електроліту?
12. Чи однакові іонні сили еквімолярних розчинів NaCl і CaCl<sub>2</sub>?
13. Які з перерахованих сполук здатні гідролізуватися у водному розчині: NaOH, HCl, NaCl, NaHCO<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Ca, CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>? Напишіть реакції гідролізу в молекулярній і скороченій іонній формах.
14. До яких сполук застосовне поняття  *добуток розчинності*?

**ПЕРЕЛІК НАВЧАЛЬНОЇ ЛІТЕРАТУРИ**  
**ОСНОВНОЇ:**

1. Глинка Н.Л. Общая химия: Учеб. пос. для вузов. – Л.: Химия, 1984. – 704с.
2. Романова Н.В. Загальна хімія. – К.: Перун. 1998. – 480 с.
3. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии, Л.: Химия, 1988. – 347 с.
4. Руководство к лабораторным работам по общей химии. Под ред. А.Ф.Богоявлинского, М.: Высшая школа, 1972. – 428 с.

**ДОДАТКОВОЇ:**

1. Фримантл М. Химия в действии (в двух частях), М.: Мир, 1991. – 1148 с.
2. Пономарева К.С. Сборник задачи по физической химии, М.: ГНТИЛ, 1995. – 485 с.
3. Мітрясова О.П. Хімічні основи екології. – К.: Перун, 1999. – 192 с.
4. <http://chemistry.ru/index.php>

Навчальне видання

**Костік Володимир Вікторович**

**ХІМІЯ З ОСНОВАМИ БІОГЕОХІМІЇ**

Частина I

Конспект лекцій

Підп. до друку \_\_\_\_\_.12 р.      Формат  
Папір офсетний. Ум. друк. арк.  
Наклад     прим.     Зам. №  
Видавництво та друкарня \_\_\_\_\_

Надруковано з готового оригінал-макета

---

Одеський державний екологічний університет  
65016, Одеса, вул. Львівська, 15