

**В.В.Приседський
В.М.Виноградов
О.І.Волкова
І.В.Мнускіна**

КУРС ЗАГАЛЬНОЇ ХІМІЇ У ПРИКЛАДАХ

Рекомендовано Міністерством освіти і науки,
молоді та спорту України
як навчальний посібник
для студентів вищих навчальних закладів

Донецьк
Издательство ДонНТУ
2012

УДК 546
ББК 24
К 93

Автори:

В.В.Приседський, завідувач кафедри загальної хімії Донецького національного технічного університету, доктор хімічних наук, професор;

В.М.Виноградов, доцент кафедри загальної хімії Донецького національного технічного університету, кандидат хімічних наук;

О.І.Волкова, доцент кафедри загальної хімії Донецького національного технічного університету, кандидат хімічних наук;

І.В.Мнускіна, доцент кафедри загальної хімії Донецького національного технічного університету, кандидат хімічних наук.

Рецензенти:

Н.М. Антрацева, завідувач кафедри загальної хімії Національного університету біоресурсів і природокористування України Кабінету Міністрів України, доктор хімічних наук, професор;

С.А. Неділько, професор кафедри неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка, доктор хімічних наук, професор;

О.В. Штеменко, завідувач кафедри неорганічної хімії ДВНЗ «Дніпропетровський державний технічний університет», доктор хімічних наук, професор.

*Гриф надано Міністерством освіти і науки, молоді та спорту України
(Лист № 1/11-569 від 18.01.2012 р.)*

К93 Курс загальної хімії у прикладах: Навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів / В.В.Приседський, **В.М. Виноградов**, О.І. Волкова та ін. – Донецьк: ДВНЗ «ДонНТУ», 2011. – 367 с.: табл. 47; рис. 136.

ISBN 978-966-377-122-9

У посібнику немає громіздких математичних обчислень, довгих виведень і складних доказів. Основна увага приділена розкриттю суті і змісту основних понять і законів хімії, демонстрації і поясненню того, як вони "працюють". Стислий виклад теоретичного матеріалу супроводжується численними прикладами його застосування для розв'язання типових і оригінальних завдань. Наведені контрольні питаннями для самостійної роботи. Для студентів хімічних, хіміко-технологічних та інженерно-технічних спеціальностей.

УДК 54(075.8)
ББК 93

ISBN 978-966-377-122-9

© Приседський В.В., **Виноградов В.М.**,
Волкова О.І., Мнускіна І.В., 2012

ЗМІСТ

	Стор
Вступ	5
1. Основні поняття і закони хімії	7
2. Класи неорганічних сполук	13
3. Стехіометричні розрахунки	19
4. Еквіваленти простих і складних речовин	30
5. Електронна структура атома	43
6. Періодичний закон	58
7. Хімічний зв'язок	69
8. Основи хімічної термодинаміки	82
9. Хімічна кінетика	98
10. Хімічна рівновага	113
11. Концентрація розчинів	130
12. Колігативні властивості розчинів	142
13. Електролітична дисоціація	158
14. Реакції обміну у розчинах електролітів. Добуток розчинності. Дисоціація води. Гідроліз солей	172
15. Кислотно-основні властивості оксидів і гідроксидів	187
16. Комплексні сполуки	200
17. Окисно-відновні реакції	219
18. Гальванічні елементи	243
19. Електроліз	257
20. Хімічні властивості металів	277
21. Корозія металів	295
22. Загальна характеристика елементів та їх сполук	309
Додаток 1. Основні фізико-хімічні константи	337
Додаток 2. Співвідношення між одиницями фізичних величин	338

Додаток 3. Періодична система елементів Д.І.Менделєєва (короткоперіодна)	339
Додаток 4. Періодична система елементів Д.І.Менделєєва (напівдлинна)	340
Додаток 5. Електронні структури атомів	341
Додаток 6. Атомні радіуси	342
Додаток 7. Енергії іонізації атомів	343
Додаток 8. Енергії спорідненості атомів до електрона	344
Додаток 9. Електронегативності елементів (за Полінгом)	345
Додаток 10. Іонні радіуси	346
Додаток 11. Термодинамічні властивості речовин	347
Додаток 12. Тривіальні назви деяких речовин	350
Додаток 13. Назви найважливіших кислот і їхніх солей	351
Додаток 14. Загальні назви бінарних сполук	352
Додаток 15. Кінетичні константи гомогенних реакцій	352
Додаток 16. Розчинність солей і гідроксидів у воді	353
Додаток 17. Густина розчинів деяких неорганічних кислот та лугів у воді при 20°C	354
Додаток 18. Константи дисоціації і величини pK деяких слабких електролітів	355
Додаток 19. Добуток розчинності малорозчинних речовин у воді при 25°C	356
Додаток 20. Ступінь гідролізу деяких солей у 0,1М розчинах при 25°C	358
Додаток 21. Кріоскопічні і ебуліоскопічні константи розчинників	358
Додаток 22. Константи нестійкості деяких комплексних іонів у водних розчинах	359
Додаток 23. Стандартні окисно-відновні потенціали за відношенням до водневого електроду при 25°C	360
Додаток 24. Стандартні електродні потенціали металів у водних розчинах (φ° , В)	364
Рекомендована література	365
Предметний покажчик	366

ВСТУП

Хімія належить до природничих наук, які вивчають оточуючий нас матеріальний світ. Матерія – це наукова категорія для позначення загальної субстанції, що є основою безлічі всіх існуючих у Всесвіті речей і явищ, носієм їх властивостей, зв'язків, відношень, здатності до руху та розвитку. Сучасна наука розрізняє дві основні форми матерії: речовину, що складається із частинок, що мають певну масу спокою, і поле, що є переносником взаємодій. *Предметом хімії є речовина, її склад, будова та властивості, перетворення одних речовин на інші.*

Загальна хімія вивчає початкові теоретичні основи системи знань про речовину і хімічні перетворення. Вона складається з таких основних розділів: будова речовини, періодичний закон, загальні закони перебігу хімічних процесів (хімічна термодинаміка та кінетика), розчини, окисно-відновні реакції та електрохімія.

Курс загальної хімії важливий не тільки для підготовки хіміків, інженерів-хіміків та технологів, але й для спеціалістів багатьох інших фахів. Значення хімії для студентів вищих навчальних закладів полягає в наступному:

- хімія є однією з природничих наукових дисциплін, які складають базу фундаментальної підготовки фахівця і дозволяють навчити його основам *наукового методу*;
- хімія – основа сучасного *наукового матеріалознавства*;
- хімія – фундаментальна основа *теорії технологічних процесів*;
- хімія – одна з найважливіших основ *природоохоронної технології та політики*;
- хімія створює теоретичну базу для *дисциплін фахової підготовки*.

Вивчивши цю дисципліну, студент повинен вміти застосовувати хімічні закони для аналізу, пояснення і систематизації конкретних явищ техніки і технології. Даний посібник призначений допомогти студентам насамперед в практичному оволодінні курсом загальної хімії. Цим визначена форма нашої книги, в якій стислий виклад теоретичного матеріалу хімії (що має метою нагадати і систематизувати найбільш важливі, опорні знання за кожною темою, а не замінити стандартний підручник) супроводжується

докладними прикладами його застосування при вирішенні учбових і практичних завдань. На нашу думку, кращий спосіб зрозуміти хімію – це побачити, як у величезній різноманітності хімічних явищ, властивостей і фактів виявляється дія невеликого числа єдиних фундаментальних законів. Це ж є і кращий спосіб оволодіння науковим методом у цілому.

У нашому "Курсі" немає довгих виведень і складних доказів. Замість цього основна увага приділена розкриттю суті і змісту основних понять і законів хімії, демонстрації і поясненню того, як вони "працюють". Зазвичай матеріал викладається у такому порядку: простий приклад – його теоретичне узагальнення – застосування для вирішення складніших завдань. Легко бачити, що це повністю відповідає загальній парадигмі сучасного природознавства, як вона представляється з часів Френсіса Бекона: спостереження – обмірковування (теоретичне узагальнення) – практика.

Практикою, що не потребує нічого, окрім листа паперу і олівця, є вирішення завдань. Навчити цьому на прикладах – один із основних намірів цієї книги. Рішення задач надзвичайно важливо у вивченні наук – воно розвиває творчі здібності і навички практичного використання теоретичних знань, уміння "відчути" формули і рівняння, оцінювати і аналізувати з позицій наукового методу явища навколишнього світу. По суті, воно моделює сам процес наукового пізнання і технічного пошуку.

У книзі розглянуті як типові, так і нестандартні, оригінальні завдання. Вибір прикладів диктувався двома основними міркуваннями. Перше – йдучи від простого до складного, розкрити "технологію", методичні принципи їх вирішення. Друге – показати універсальність, необмежений діапазон дії фундаментальних законів хімічної науки. Ряд завдань (наприклад, в розділах, що присвячені хімічній термодинаміці, кінетиці і рівновазі реакцій) направлений на розвиток навичок обробки експериментальних даних. У них викладені характерні для хімічного експерименту прийоми графічної обробки результатів, і там, де потрібно, вказується необхідність їх статистичної і комп'ютерної обробки.

У посібнику наведено понад 180 різних прикладів розв'язання завдань. Посібник ілюстрований 26 рисунками і 110 схемами, наведено 47 таблиць із числовими даними. Приклади, рисунки, таблиці й основні рівняння та формули пронумеровані окремо в межах кожного із розділів.

Необхідні довідкові табличні матеріали наведені в 24 додатках у кінці посібника.

1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ І ЗАКОНИ ХІМІЇ

Речовина – одна з двох (речовина і поле) форм існування матерії, що проявляє себе у вигляді частинок, які мають власну ненульову масу спокою.

Атом – найменша, неподільна при хімічних реакціях частина хімічного елемента, що є носієм його властивостей. Атом – складна електрично нейтральна частинка, що складається з позитивно зарядженого ядра і негативно заряджених електронів.

Ядро – центральна частина атома, що складається з нуклонів: протонів і нейтронів. Протони і нейтрони мають приблизно однакові маси, але відрізняються зарядом. Нейтрон – електрично нейтральна частинка (n°), а протон несе позитивний заряд (p^{+}), що за абсолютною величиною точно дорівнює заряду електрона (e^{-}) – елементарному (найменшому можливому у вільному стані) електричному заряду. У ядрі зосереджена основна частина (більш 99,95%) маси атома.

Масове число – ціле число, що дорівнює загальному числу нуклонів в ядрі атома. Масове число приблизно дорівнює масі атома, що виражена в а.о.м. (див. нижче).

Порядковий (атомний) номер Z – число протонів в ядрі атома. Співпадає з порядковим номером елемента в періодичній системі елементів Д.І. Менделєєва і визначає заряд ядра атома, а також число електронів, що оточують ядро нейтрального атома.

Хімічний елемент – сукупність атомів, що мають однаковий заряд ядра. Ядра атомів даного хімічного елемента мають один і той же атомний номер і містять однакове число протонів (але не обов'язково нейтронів).

Ізотоп – різновид атомів одного і того ж елемента, ядра яких містять однакове число не тільки протонів, але й нейтронів. Різні ізотопи даного елемента містять в ядрах різні кількості нейтронів. Для позначення ізотопів у символі елемента зліва внизу вказується порядковий номер елемента, а справа вгорі – масове число. Наприклад: ${}_{26}\text{Fe}^{54}$, ${}_{1}\text{H}^1$.

Атомна одиниця маси (а.о.м.) – 1/12 частина маси атома ізотопу Карбону-12 (C^{12}), тобто атома Карбону, ядро якого містить $6p^{+}$ і $6n^{\circ}$ (12

нуклонів). $1 \text{ а.о.м.} = 1/12 m_a(\text{C}^{12}) = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г} = 1,6610^{-27} \text{ кг}$. А.о.м. приблизно дорівнює масі найбільш легкого атома – атома Гідрогену або масі одного нуклона (точні значення мас протона і нейтрона дещо розрізняються між собою).

Відносна атомна маса A_r – безрозмірна величина, що дорівнює відношенню маси атома (m_a) до а.о.м.:

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

Більшість хімічних елементів мають по декілька ізотопів. Тому експериментально знайдена атомна маса хімічного елементу, яка дорівнює середньому значенню мас всіх його природних ізотопів з урахуванням їх поширеності.

Молекула – найменша частинка речовини, яка має його основні властивості і складається з атомів, сполучених між собою хімічними зв'язками. Число атомів в молекулі може складати від двох (H_2 , NO та інші) до багатьох тисяч (вітаміни, білки та інші).

Якщо молекула складається з великої кількості структурних одиниць, що повторюються, її називають макромолекулою.

Відносна молекулярна маса M_r – безрозмірна величина, що дорівнює відношенню маси молекули m_μ до а.о.м.:

$$M_r = \frac{m_\mu}{1/12 \cdot m_a(\text{C}^{12})}$$

Якщо відомий склад молекули, то величину M_r можна знайти як суму відносних атомних мас A_r елементів з урахуванням формульних індексів, тобто числа даних атомів в молекулі.

Умовна частинка (УЧ) – будь-який вид реальних частинок (атом, молекула, іон, радикал, електрон, мезон та інші) і умовні долі таких частинок ($1/2 \text{ Ba}^{2+}$, $1/3 \text{ H}_3\text{PO}_4$ та інші). Умовні частинки доводиться вводити для збереження єдиного підходу при розгляді разом з реальними частинками таких умовних їх долей як еквівалент.

Проста речовина – речовина, що утворена атомами одного і того ж елементу. Тому просту речовину можна розглядати як форму існування хімічних елементів у вільному стані. Один хімічний елемент може існувати у вигляді декількох *простих речовин*, що відрізняються або складом молекул

(кисень O_2 і озон O_3), або типом кристалічної ґратки твердої речовини (вуглець у вигляді графіту і у вигляді алмазу), або агрегатним станом.

Складна речовина (сполука) – речовина, що складається з декількох (принаймні з двох) елементів.

Моль – основна одиниця кількості речовини в хімії. Моль містить стільки умовних частинок (УЧ), скільки атомів міститься в 0,012 кг ізотопу Карбону C^{12} , тобто $6,02 \cdot 10^{23}$ (стала Авогадро N_A) частинок. Приклад виразу кількості речовини $n(x)$: $n(HCl) = 2,5$ моль. Похідні одиниці: ммоль (мілімоль, 10^{-3} моль), мкмоль (мікромоль, 10^{-6} моль), кмоль (кіломоль, 10^3 моль) та інші.

Стала Авогадро N_A – число частинок в одному молі речовини, тобто відношення числа частинок N в системі до кількості речовини $n(x)$:

$$N_A = \frac{N}{n(x)} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

Молярна маса $M(x)$ – маса одного моля речовини x . Величина $M(x)$ дорівнює відношенню маси m речовини x до кількості речовини $n(x)$:

$$M(x) = \frac{m}{n(x)}$$

Одиниці вимірювання $M(x)$: г/моль або кг/моль (системна

одиниця СІ, але уживається рідше, ніж г/моль). Чисельне значення молярної маси в г/моль дорівнює відносній молекулярній масі M_r (для одноатомної простої речовини – відносній атомній масі A_r). Наприклад: $A_r(Na) = 23$ а.о.м., а $M(Na) = 23$ г/моль; $M_r(H_2SO_4) = 98$ а.о.м., а $M(H_2SO_4) = 98$ г/моль.

Моль – зручна одиниця кількості речовини за наступними причинами: а) один моль завжди містить однакову кількість N_A структурних елементів (реальних або умовних частинок) речовини; б) маса одного моля в грамах чисельно співпадає з відносною молекулярною (атомною) масою. У молях може бути виражено кількість речовини, що складається з будь-якого виду частинок: атомів, молекул, іонів, електронів, мезонів і так далі.

Молярний об'єм V_m – об'єм одного моля речовини. Величина V_m дорівнює відношенню об'єму речовини V до кількості речовини $n(x)$ в цьому об'ємі:

$$V_m = \frac{V}{n(x)}$$

Одиниці вимірювання: л/моль або m^3 /моль.

Масу атома $m_a(x)$ можна розрахувати як відношення молярної маси елемента (у г/моль або кг/моль відповідно) до сталої Авогадро:

$$m_a(x) = \frac{M(x)}{N_A}$$

Наприклад, маса атома Оксигену

$$m_a(\text{O}) = \frac{M(\text{O})}{N_A} = \frac{15,999 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 2,657 \cdot 10^{-23} \text{ г}.$$

Масу атома можна також знайти як добуток відносної атомної маси A_r на атомну одиницю маси:

$$m_a(\text{O}) = A_r(\text{O}) \cdot \frac{1}{6,02 \cdot 10^{23}} = A_r(\text{O}) \cdot 1,661 \cdot 10^{-24} = 15,999 \cdot 1,661 \cdot 10^{-24} = 2,657 \cdot 10^{-23} \text{ (г)}$$

Масу молекули $m_{\mu}(x)$ можна знайти як відношення молярної маси речовини до сталої Авогадро або як добуток відносної молекулярної маси на атомну одиницю маси. Наприклад:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{M(\text{H}_2\text{O})}{A} = \frac{18,016 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 2,992 \cdot 10^{-23} \text{ г} = 2,992 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$$

або

$$m(\text{H}_2\text{O}) = M_r(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1,661 \cdot 10^{-27} = 18,016 \cdot 1,661 \cdot 10^{-27} = 2,992 \cdot 10^{-26} \text{ кг}.$$

В хімії часто використовують поняття, що характеризують кількість речовини, масу і об'єм даного компонента за відношенням до тих же величин для інших компонентів або всієї системи в цілому.

Масова частка ω_A – відношення маси даного компонента A , що міститься в системі, до загальної маси системи:

$$\omega_A = \frac{m(A)}{m}.$$

Вона виражається або в долях одиниці ($0 \leq \omega_A \leq 1$), або у відсотках ($0 \leq \omega_A \leq 100\%$). В останньому випадку

$$\omega_A = \frac{m(A)}{m} \cdot 100, \%$$

Об'ємна частка ϕ_A – відношення об'єму даного компонента A , що міститься в системі, до загального об'єму системи:

$$\phi_A = \frac{V(A)}{V} \text{ або } \phi_A = \frac{V(A)}{V} \cdot 100, \%$$

Об'ємну частку виражають або в долях одиниці ($0 \leq \phi_A \leq 1$), або у відсотках ($0 \leq \phi_A \leq 100\%$).

Молярна частка $N(A)$ – відношення кількості речовини даного компоненту A (числа моль компоненту A) до загальної кількості речовини системи (загальному числу моль системи):

$$N_A = \frac{n(A)}{n} \text{ або } N_A = \frac{n(A)}{n} \cdot 100, \%$$

Визначення основних понять, що відносяться до *еквіваленту* і *закону еквівалентів*, наведені в розділі «Еквіваленти простих і складних речовин».

Основні закони хімії: закони збереження (маси, енергії, заряду), закони постійності складу, простих і кратних відношень, а також об'ємних відношень лежать в основі атомно-молекулярної теорії. Вони вивчаються у шкільному курсі хімії і тут не розглядаються. Зупинимось стисло на законах газового стану, які часто зустрічаються при вирішенні задач.

Закони газового стану

Фізичний стан газу визначається набором трьох параметрів: тиску P , об'єму V і температури T ($T = 273 + t$, де T – абсолютна температура, К; t – температура за Цельсієм, $^{\circ}\text{C}$). Для даної кількості газу тільки два з цих трьох параметрів є незалежними.

Нормальні умови стану газу характеризуються наступними значеннями параметрів стану: $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} = 760 \text{ мм рт. ст} = 1 \text{ атм.}; T = 273,15 \text{ К}$ або 0°C .

Закон Бойля-Маріотта: При незмінній температурі для даної маси газу добуток тиску на об'єм є величина стала, $PV = \text{const}$. Для двох різних станів даної маси газу при $T = \text{const}$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2.$$

Закон Гей-Люссака: При незмінному тиску для даної маси газу частка від ділення об'єму на температуру є величина стала: $V/T = \text{const}$. Для двох різних станів даної маси газу при $P = \text{const}$

$$\frac{V_1}{P_1} = \frac{V_2}{P_2}$$

Об'єднаний газовий закон є результатом об'єднання законів Бойля-Маріотта і Гей-Люссака:

$$\frac{PV}{T} = \text{const}$$

Останній вираз часто використовується для приведення стану газу до нормальних умов. Якщо позначимо параметри за нормальних умов P_0 , V_0 і T_0 , а поточні значення параметрів P , V і T , то:

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{PV}{T}.$$

Звідси можна знайти об'єм V_0 за нормальних умов.

Ідеальні гази – гази, що строго підкоряються перерахованим газовим законам. Ця вимога виконується за відсутності взаємодії між частинками газу.

Рівняння стану ідеального газу. Для одного моля речовини стала величина (const) в об'єднаному газовому законі дорівнює універсальній газовій сталій R ($R = 8,314$ Дж/моль·К = $0,083$ л·атм/моль·К), що дозволяє написати:

$$\frac{PV_m}{T} = R \text{ або } PV_m = RT$$

Звідси молярний об'єм газу за нормальних умов:

$$V_{m0} = \frac{RT_0}{P_0} = \frac{0,083 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 273 \text{ К}}{1 \text{ атм}} = 22,4 \frac{\text{л}}{\text{моль}}.$$

Оскільки у формулу не входить M_r , то знайдений молярний об'єм відноситься до будь-якого ідеального газу незалежно від його складу і молекулярної маси.

Рівняння Менделєєва-Клапейрона. Для довільного числа моль n рівняння стану ідеального газу приймає вигляд:

$$PV = nRT$$

Якщо мати на увазі, що $n = \frac{m}{M}$, отримаємо

$$PV = \frac{m}{M} RT.$$

За допомогою цього рівняння можна знаходити параметри стану або молекулярну (молярну) масу газу, не приводячи стан газу до нормальних умов.

Парціальний тиск P_i – частина загального тиску газової суміші, яка припадає на частку даного газу. Він дорівнює тому тиску, який мав би даний газ, займаючи весь об'єм системи.

Закон парціального тиску Дальтона: загальний тиск газової суміші дорівнює сумі парціальних тисків окремих газів, які створюють суміш: $P_{\text{заг}} = P_1 + P_2 + \dots = \sum_i P_i$. Парціальний тиск газу визначається його об'ємною або молярною часткою в суміші, а саме:

$$P_A = \phi_A \cdot P = N(A) \cdot P$$

Контрольне питання. Одиницями яких фізичних величин є: а) ньютон (Н); б) паскаль (Па); в) джоуль (Дж)? Дайте їх визначення.

Закон Авогадро: рівні об'єми газів при однаковій температурі і тиску містять однакове число частинок. Дійсно, з рівняння Менделєєва-Клапейрона виходить, що $n = \frac{PV}{RT}$. Маючи на увазі, що $n = \frac{N}{N_A}$, отримаємо: $N = N_A \cdot \frac{PV}{RT}$. Звідси видно, що якщо T , P і V не змінюються, то $N = \text{const}$.

Відносна густина одного газу за іншим D_{Γ_1/Γ_2} – відношення мас рівних об'ємів газів, узятих за однакових умов:

$$D_{\Gamma_1/\Gamma_2} = \frac{m_1}{m_2}$$

Згідно закону Авогадро $\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{r1}}{M_{r2}}$ (доведіть це співвідношення

алгебрично). Звідси випливає, що $D_{\Gamma_1/\Gamma_2} = \frac{M_{r1}}{M_{r2}}$. Знаючи відносну густина і відносну молекулярну масу одного газу, можна обчислити молекулярну масу іншого газу:

$$M_{r1} = D_{\Gamma_1/\Gamma_2} \cdot M_{r2}$$

2. КЛАСИ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Основні поняття: оксид (основний, кислотний, амфотерний), основа, кислота (кисневмісна і безкиснева), амфотерний гідроксид, сіль (нормальна

або середня, основна, кисла), обмінна реакція, реакція нейтралізації, іонне рівняння.

Перелік умінь: складати формули речовин; за формулою визначати, до якого класу сполук відноситься дана речовина; складати рівняння реакцій обміну (у молекулярному і іонному вигляді); називати речовини за міжнародною номенклатурою.

Оксидами називаються сполуки елементів з Оксигеном, в яких Оксиген проявляє ступінь окиснення -2 . До оксидів не відносяться, наприклад, пероксиди (Na_2O_2 , K_2O_2 , BaO_2 та інші), тому що в цих сполуках ступінь окиснення Оксигену дорівнює -1 .

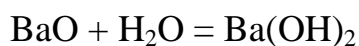
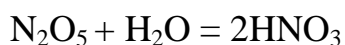
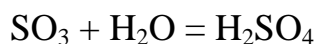
За властивостями розрізняють три типи оксидів: основні – оксиди багатьох металів, найчастіше в ступенях окиснення $+1$ і $+2$ (Na_2O , MgO , Ag_2O та інші); кислотні – оксиди неметалів (SO_3 , CO_2 , N_2O_5 та інші), а також оксиди перехідних металів у ступенях окиснення більш, ніж $+4$ (Cr^{+6}O_3 , $\text{Mn}_2^{+7}\text{O}_7$, $\text{V}_2^{+5}\text{O}_5$ та інші); амфотерні – оксиди елементів, які можуть проявляти як основні, так і кислотні властивості (BeO , ZnO , Al_2O_3 та інші).

Сполуки оксидів з водою називають **гідроксидами**. До них відносяться: *основи* ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ та інші); *кисневмісні кислоти* (HNO_3 , H_2SO_4 , H_2CO_3 та інші) і *амфотерні гідроксиди* ($\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Be}(\text{OH})_2$ та інші). Основним оксидам відповідають основи, кислотним – кислоти. Амфотерним оксидам відповідають амфотерні гідроксиди, які можуть проявляти властивості як основ, так і кислот.

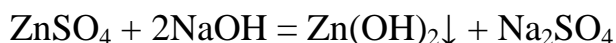
Зверніть увагу, що безкисневі кислоти (HCl , H_2S , HCN та інші) не є гідроксидами.

Питання: Чи всі оксиди можуть безпосередньо з'єднуватися з водою?

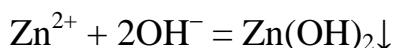
Відповідь: Ні. Безпосередньо з водою з'єднуються більшість кислотних оксидів (окрім SiO_2 , TeO_2 , TeO_3 , WO_3 і MoO_3) і оксиди найбільш активних металів (лужних і лужноземельних), гідроксиди яких добре розчинні у воді і називаються *лугами*. Тільки такі гідроксиди можна отримувати безпосередньою взаємодією води з відповідними оксидами. Наприклад:



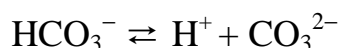
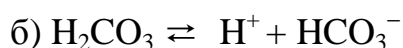
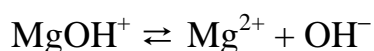
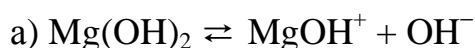
Нерозчинні і мало розчинні гідроксиди зазвичай отримують *реакцією обміну* між розчинною сіллю і лугом. Наприклад:



або в іонному вигляді:



У водних розчинах основи дисоціюють на гідроксид-аніони OH^- (і не дають ніяких інших аніонів) і *основні залишки*. Кислоти дисоціюють на катіони H^+ (і ніякі інші катіони) і *кислотні залишки*. Наприклад:

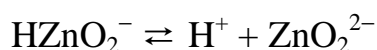
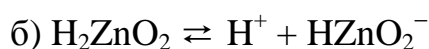
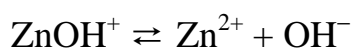
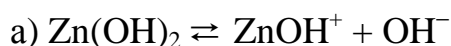


Основними залишками є залишки основ, якщо від них по черзі віднімати по одній групі OH^- . Наприклад: Ca(OH)_2 – основа, CaOH^+ і Ca^{2+} – основні залишки.

Кислотними залишками є залишки кислот, якщо від них по черзі віднімати по одному іону H^+ . Наприклад: H_3PO_4 – кислота; H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} і PO_4^{3-} – кислотні залишки.

Контрольне завдання: напишіть формули основних залишків Mg(OH)_2 і Fe(OH)_3 та кислотних залишків H_2CO_3 і H_2S .

Амфотерні гідроксиди можуть дисоціювати (хоча з причини їх поганої розчинності ступінь такої дисоціації є невеликою) як за основним, так і за кислотним типом:



При складанні іонних рівнянь речовини, які дисоціюють практично повністю (електроліти) записують як такі, що розпалися на іони. Не записують

у вигляді іонів: речовини, що не розчинні у воді (див. таблицю розчинності), газоподібні речовини і слабкі електроліти (H_2O , NH_4OH , H_2CO_3 , H_2SO_3 , H_2S , CH_3COOH та інші).

Контрольне завдання: напишіть в молекулярному і іонному вигляді рівняння реакцій отримання H_3PO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Солями називають складні сполуки, що складаються з основних і кислотних залишків.

Солі часто розглядають як продукти взаємодії кислот і основ (реакції нейтралізації). Залежно від складу основних і кислотних залишків розрізняють три типи солей: *нормальні* (або середні), *кислі* і *основні*.

У *нормальних солях* основні залишки не містять гідроксид-іонів OH^- , а кислотні залишки не містять іонів H^+ . Наприклад: Na_2SO_4 , BaCO_3 , FeCl_2 .

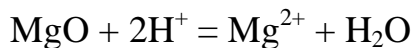
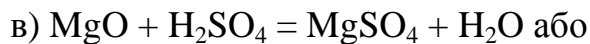
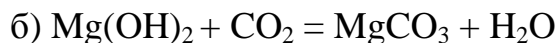
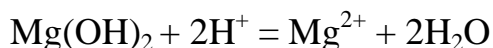
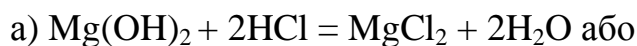
У *кислих солях* кислотні залишки містять Гідроген. Наприклад: NaHSO_4 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Кислі солі можна розглядати як продукт неповного заміщення в кислоті іонів H^+ іонами металу. Кислі солі утворюються тільки багатоосновними кислотами (основність кислоти дорівнює кількості іонів H^+ , здатних заміщатися на основні залишки, зокрема на катіони металів). Назви таких солей складають шляхом додавання до назви відповідної нормальної солі приставок «гідро-» (якщо у складі аніона солі один атом Гідрогену) або «дігідро-» (якщо у складі аніона солі два атоми Гідрогену). Наприклад: Na_3PO_4 – фосфат натрію, Na_2HPO_4 – гідрофосфат натрію, NaH_2PO_4 – дігідрофосфат натрію.

Основними називаються солі, в яких основні залишки містять групи OH^- , наприклад: $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$. Такі солі можна розглядати як продукт неповного заміщення в основі іонів OH^- кислотними залишками, що не містять Гідроген.

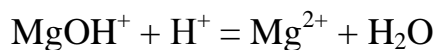
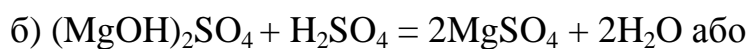
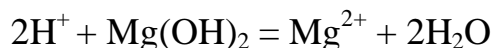
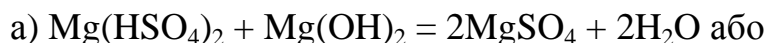
Основні солі утворюються тільки багатокислотними основами (кислотність основи дорівнює кількості гідроксид-іонів OH^- , що здатні заміщатися на кислотні залишки). Назви таких солей складають шляхом додавання до назви відповідної нормальної солі приставок «гідроксо-» (якщо у складі катіона солі одна група OH^-) або «дігідроксо-» (якщо у складі катіона дві групи OH^-). Наприклад: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ – нітрат алюмінію, $\text{AlOH}(\text{NO}_3)_2$ – гідроксонітрат алюмінію, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ – дігідроксонітрат алюмінію.

Багато солей отримують за допомогою кислотно-основних реакцій, до яких відносяться:

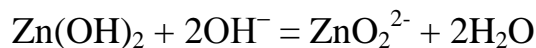
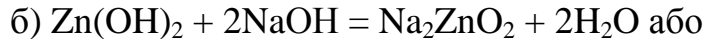
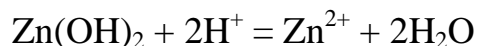
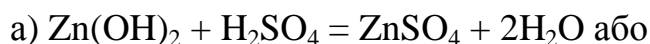
– взаємодія основ або основних оксидів з кислотами або кислотними оксидами:



– взаємодія кислих солей з основними або основних солей з кислотами:



Амфотерні оксиди і гідроксиди взаємодіють як з кислотами, так і з основами:



При взаємодії з кислотою амфотерний гідроксид виступає в ролі основи $\text{Zn}(\text{OH})_2$. При взаємодії з основою амфотерний гідроксид виступає в ролі кислоти H_2ZnO_2 .

Приклад 2.1. Вкажіть, до якого класу сполук відносяться наступні речовини: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, BaSO_4 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, H_2SO_3 , $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$, P_2O_5 , MgO і назвіть їх.

Розв'язання. Щоб встановити клас сполук, треба визначити катіон і аніон у складі даної речовини.

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$: катіон Ca^{2+} – основний залишок, аніон HCO_3^- – кислотний залишок, що містить Гідроген. Отже, дана сполука є кислотою сіллю, гідрокарбонат кальцію;

BaSO_4 : катіон Ba^{2+} – основний залишок, аніон SO_4^{2-} – кислотний залишок, що не містить Гідроген. Отже BaSO_4 – нормальна (середня) сіль, сульфат барію;

$\text{Mg}(\text{OH})_2$: катіон Mg^{2+} – катіон металу (основний залишок), аніон OH^- . Отже $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – основа, гідроксид магнію;

H_2SO_3 : катіон H^+ , аніон SO_3^{2-} – кислотний залишок. Отже, H_2SO_3 – кислота (гідроксид сульфур (IV)), сульфїтна (сірчиста) кислота;

$(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$: катіон CuOH^+ – основний залишок, що містить одну групу OH^- , аніон SO_4^{2-} – кислотний залишок. Отже, $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ – основна сіль, гідроксосульфат купрум.

P_2O_5 і MgO : неважко здогадатися, що P_2O_5 і MgO є оксидами, причому P_2O_5 – кислотний оксид (оксид типового неметалу), а MgO – основний (оксид типового металу).

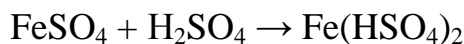
Приклад 2.2. Складіть рівняння реакцій наступного циклу перетворень:



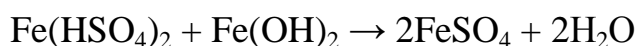
Назвіть всі дані солі.

Розв'язання. Виконуючи дане завдання, треба пам'ятати, що кислі солі утворюються при надлишку кислоти, основні – при надлишку основи, а для перетворення основних і кислих солей на нормальні необхідно провести відповідні реакції нейтралізації.

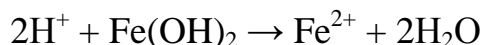
1) для перетворення FeSO_4 у $\text{Fe}(\text{HSO}_4)_2$ треба додати сірчану кислоту:



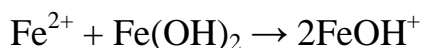
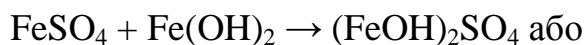
2) щоб з $\text{Fe}(\text{HSO}_4)_2$ отримати FeSO_4 , треба додати основу – гідроксид феруму



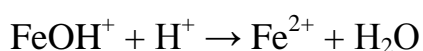
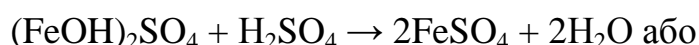
або в іонному вигляді:



3) для отримання основної солі з нормальної необхідно додати надлишок основи – гідроксид феруму:



4) для перетворення основної солі на нормальну треба додати кислоту:



5) назви солей:

FeSO_4 – сульфат феруму(II);

$\text{Fe}(\text{HSO}_4)_2$ – гідросульфат феруму(II);

$(\text{FeOH})_2\text{SO}_4$ – гідроксосульфат феруму(II).

3. СТЕХІОМЕТРИЧНІ РОЗРАХУНКИ

Основні поняття: хімічна формула: проста (емпірична) і істинна (молекулярна), хімічне рівняння; стехіометричний коефіцієнт, стехіометричне співвідношення; моль, кількість речовини (число моль), молярна маса, молярний об'єм; вихід продукту реакції.

Перелік умінь: розраховувати склади речовин і їх сумішей, виводити хімічні формули за результатами аналізу речовини, визначати маси (а для газів – і об'єми) речовин, що вступили в реакцію або утворюються при її перебігу, розраховувати вихід продуктів реакції.

Як і будь-яке явище природи, хімічна реакція перебігає за умови дотримання фундаментальних законів збереження маси і енергії. Загальне число атомів елементів, що входять як до складу вихідних речовин, так і продуктів реакції, в ході реакції не змінюється. На цьому заснований підбір коефіцієнтів в рівнянні реакції. Ці коефіцієнти і розрахунки, що проводяться з їх використанням, називають стехіометричними (від грецьких слів *stoicheion* – елемент, *metreo* – вимірюю).

Будь-яка хімічна формула і будь-яке хімічне рівняння в явному вигляді вказують (за допомогою формульних індексів або стехіометричних коефіцієнтів) молярні співвідношення елементів, що складають речовину, або молярні співвідношення різних учасників реакції – вихідних речовин і (або) продуктів. Всі розрахунки за хімічними формулами і рівняннями засновані на використанні цих стехіометричних співвідношень і пов'язані із знаходженням кількостей речовини (чисел моль).

Пригадаємо (с.9), що моль будь-якої речовини містить $6,02 \cdot 10^{23}$ частинок, його маса, виражена в грамах, чисельно дорівнює відносній атомній або молекулярній масі цієї речовини, а в газоподібному стані (у наближенні ідеального газу) об'єм одного моля за нормальних умов V_{m_0} складає 22,4 л:

$$1 \text{ моль} \quad 6,02 \cdot 10^{23} \text{ (частинок)} \quad M \text{ (г/моль)} \quad V_{m_0} \text{ (л/моль)}$$

Формули для визначення кількості речовини $n(A)$ речовини A при різних способах її визначення:

1) якщо задана маса речовини $m(A)$, г

$$n(A) = \frac{m(A)}{M(A)} \quad (3.1)$$

де $M(A)$ – молярна маса, г/моль;

2) якщо заданий об'єм газоподібної речовини

$$n(A) = \frac{V(A)}{V_m} = \frac{V_o(A)}{V_{m_o}} \quad (3.2)$$

де $V(A)$ – об'єм газу за заданих умов, л;

$V_o(A)$ – об'єм газу, приведений до нормальних умов, л;

V_m – молярний об'єм за заданих умов;

V_{m_o} – молярний об'єм за нормальних умов ($V_{m_o} = 22,4$ л/моль);

3) якщо задано число частинок речовини $N(A)$

$$n(A) = \frac{N(A)}{N_A} \quad (3.3)$$

де $N(A)$ – число Авогадро, $N(A) = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Приклад 3.1. Обчисліть кількість речовини, що міститься у: а) 224 л (н.у.) H_2 ; б) 9 г H_2O ; в) 10^{11} атомів Fe.

Розв'язання:

а) відповідно до формули (3.2):

$$n(H_2) = \frac{V_o(H_2)}{V_{m_o}} = \frac{224}{22,4} = 10 \text{ моль.}$$

б) за формулою (3.1):

$$n(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{9}{18} = 0,5 \text{ моль}$$

в) використовуючи формулу (3.3):

$$n(Fe) = \frac{N(Fe)}{N_A} = \frac{10^{11}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,66 \cdot 10^{-13} \text{ моль}$$

Ці ж формули застосовуються при вирішенні завдань, де необхідний перехід між різними способами визначення кількостей речовин.

Приклад 3.2. Який об'єм займають 4 г газоподібного азоту за нормальних умов?

Розв'язання. Число моль можна знайти, виходячи з маси речовини або з його об'єму

$$n(\text{N}_2) = \frac{m(\text{N}_2)}{M(\text{N}_2)} \quad \text{або} \quad n(\text{N}_2) = \frac{V(\text{N}_2)}{V_{m_0}}$$

Оскільки число моль однаково, в цих двох рівняннях однакові ліві і, відповідно, їх праві частини, тобто

$$\frac{m(\text{N}_2)}{M(\text{N}_2)} = \frac{V(\text{N}_2)}{V_{m_0}}$$

Звідси знаходимо шуканий об'єм азоту:

$$V(\text{N}_2) = \frac{m(\text{N}_2) \cdot V_{m_0}}{M(\text{N}_2)} = \frac{4 \cdot 22,4}{28} = 3,2 \text{ л}$$

При розрахунках за хімічними формулами для встановлення стехіометричних співвідношень використовується молярний склад, що задається хімічною формулою. Наприклад, з формули H_2SO_4 витікає, що один моль сірчаної кислоти містить 2 моль атомів Гідрогену, 1 моль атомів Сульфуру і 4 моля атомів Оксигену. За рівняннями (3.1) – (3.3) можна знайти їх масу, об'єм або число частинок. Якщо взяти довільну кількість речовини, то співвідношення чисел моль $n(\text{H}_2\text{SO}_4)$ і чисел моль $n(\text{H})$, $n(\text{S})$ і $n(\text{O})$ завжди будуть дорівнювати стехіометричним:

$$\frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{n(\text{H})} = \frac{1}{2}, \quad \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{n(\text{S})} = \frac{1}{1}, \quad \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{n(\text{O})} = \frac{1}{4}$$

або в загальному вигляді:

$$\frac{n(A)}{n(E)} = \frac{1}{N(E)} \quad (3.4)$$

де $n(A)$ – число моль складної речовини;

$n(E)$ – число моль атомів елемента, що входить до складу даної складної речовини у тій же її кількості;

$N(E)$ – число атомів елемента у формулі складної речовини.

Приклад 3.3. Знайдіть масу металевого заліза, яке можна отримати з 638,8 г оксиду Fe_2O_3 .

Розв'язання. Як впливає з наведеної формули оксиду, на один моль Fe_2O_3 доводиться 2 моля Феруму. Відповідно до рівняння (3.4) можна записати:

$$\frac{n(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{n(\text{Fe})} = \frac{1}{2}$$

Оскільки всі речовини задаються масою (у грамах), число моль Fe_2O_3 і Fe знаходимо за рівнянням (3.1):

$$n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{m(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} \quad \text{і} \quad n(\text{Fe}) = \frac{m(\text{Fe})}{M(\text{Fe})}$$

Підставляємо ці вирази в отримане вище співвідношення:

$$\frac{m(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Fe})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot m(\text{Fe})} = \frac{1}{2}$$

Звідси знаходимо шукану масу заліза:

$$m(\text{Fe}) = \frac{2 \cdot m(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Fe})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{2 \cdot 638,8 \cdot 55,85}{159,7} = 446,8 \text{ г}$$

Часто зустрічається протилежне завдання: за результатом аналізу, тобто за відомим складом складної речовини, знайти його просту (емпіричну) хімічну формулу. Для цього необхідно визначити числа моль атомів кожного з елементів, що доводиться на яку-небудь сталу кількість речовини, і виразити в явному вигляді їх молярне (стехіометричне) співвідношення

$$n(A) : n(B) : n(C) \dots = x : y : z \dots \quad (3.5)$$

де x, y, z – цілі числа.

Для знаходження дійсної (молекулярної) формули необхідно додатково знати молекулярну масу речовини.

Приклад 3.4. Виведіть просту хімічну формулу речовини, якщо при її утворенні прореагували без залишку 8 г сірки, 8,4 л кисню (н.у.) і 4,5 г води.

Розв'язання. Розв'язання задачі полягає у визначенні стехіометричного співвідношення – співвідношення чисел моль атомів Гідрогену, Сульфуру і Оксигену, що доводяться на одну і ту ж кількість речовини, що утворилась:

$$n(\text{H}) : n(\text{S}) : n(\text{O}) = x : y : z$$

1) Гідроген, що міститься в речовині, входив до складу води. За формулою (4): $\frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{H})} = \frac{1}{2}$ або, використовуючи рівняння (3.1):

$$\frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O}) \cdot n(\text{H})} = \frac{1}{2}$$

звідки
$$n(\text{H}) = \frac{2 \cdot m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{2 \cdot 4,5}{18} = 0,5 \text{ моль}$$

2) число моль атомів Сульфуру, що увійшло до речовини, знаходимо за рівнянням (3.1):

$$n(\text{S}) = \frac{m(\text{S})}{M(\text{S})} = \frac{8}{32} = 0,25 \text{ моль}$$

3) елемент Оксиген увійшов до складу складної речовини як з газоподібного молекулярного кисню O_2 , так і з Оксигену, що міститься у воді. Тому число моль атомів Оксигену $n(\text{O})$ в речовині дорівнює сумі числа моль атомів Оксигену, що вступив в реакцію у вигляді газу $n(\text{O})_{\text{O}_2}$, і числа моль атомів Оксигену, що поступив разом з водою $n(\text{O})_{\text{H}_2\text{O}}$:

$$n(\text{O}) = n(\text{O})_{\text{O}_2} + n(\text{O})_{\text{H}_2\text{O}}$$

а) число моль газоподібного кисню знаходимо за рівнянням (3.2):

$$n(\text{O}_2) = \frac{V_o(\text{O}_2)}{V_{m_o}} = \frac{8,4}{22,4} = 0,375 \text{ моль}$$

Відповідне цьому число моль атомів Оксигену $n(\text{O})_{\text{O}_2}$ знайдемо із

співвідношення (3.4): $\frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{O})_{\text{O}_2}} = \frac{1}{2}$.

Звідси $n(\text{O})_{\text{O}_2} = 2 \cdot n(\text{O}_2) = 2 \cdot 0,375 = 0,75 \text{ моль}$.

б) число моль атомів Оксигену, що входили до складу води: $\frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{O})_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1}{1}$

і за рівнянням (3.1)

$$\frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O}) \cdot n(\text{O})_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1}{1}$$

звідки $n(\text{O})_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{4,5}{18} = 0,25 \text{ моль}$.

Загальне число моль Оксигену у сполуці:

$$n(\text{O}) = n(\text{O})_{\text{O}_2} + n(\text{O})_{\text{H}_2\text{O}} = 0,75 + 0,25 = 1,00 \text{ моль}$$

Отже, ми знайшли наступне співвідношення чисел моль елементів:

$$n(\text{H}) : n(\text{S}) : n(\text{O}) = 0,5 : 0,25 : 1,00$$

Щоб отримати цілочисельні формульні індекси, поділимо всі числа в правій частині рівняння на найменше з них, тобто на 0,25. Отримаємо остаточно:

$$n(\text{H}) : n(\text{S}) : n(\text{O}) = 2 : 1 : 4$$

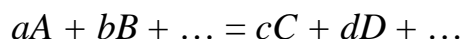
Отже, проста формула речовини має вигляд: H_2SO_4 .

Дійсна молекулярна формула може бути кратна простій. Відомо, що молярна маса сірчаної кислоти $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98$ г/моль. Отже, в даному випадку дійсна формула співпадає з емпіричною.

Контрольне питання. Емпірична формула вуглеводу CH_2O . Знайдіть дійсну молекулярну формулу вуглеводу з молекулярною масою $M_r = 180,6$.

При стехіометричних розрахунках за хімічними рівняннями необхідно пам'ятати, що коефіцієнти в рівняннях реакцій вказують як на співвідношення числа частинок, що беруть участь в реакції, так і на співвідношення чисел моль речовини (а для газів – і на співвідношення їх об'ємів).

Для довільної реакції



можна написати, наприклад, такі стехіометричні співвідношення:

$$\frac{n(A)}{n(B)} = \frac{a}{b}, \quad \frac{n(A)}{n(C)} = \frac{a}{c}, \quad \frac{n(B)}{n(D)} = \frac{b}{d}, \dots \text{ і так далі} \quad (3.6)$$

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

Число моль n можна знайти за рівняннями (3.1) – (3.3).

Якщо речовини задані масами, то за рівнянням (3.1):

$$n(A) = \frac{m(A)}{M(A)}, \quad n(B) = \frac{m(B)}{M(B)},$$

Підставивши в рівняння (3.6), отримаємо:

$$\frac{m(A) \cdot M(B)}{M(A) \cdot m(B)} = \frac{a}{b}$$

звідки

$$\frac{m(A)}{m(B)} = \frac{a}{b} \cdot \frac{M(A)}{M(B)} \quad (3.7)$$

Таким чином, *відношення мас речовин, що беруть участь в реакції, дорівнює відношенню їх молярних мас, помножених на стехіометричні коефіцієнти.*

Якщо в реакції беруть участь газоподібні речовини, то за рівнянням (3.2)

$$n(A) = \frac{V(A)}{V_m}, \quad n(B) = \frac{V(B)}{V_m}$$

Підставивши в рівняння (6), отримаємо:

$$\frac{V(A) \cdot V_m}{V_m \cdot V(B)} = \frac{a}{b} \quad \text{або} \quad \frac{V(A)}{V(B)} = \frac{a}{b} \quad (3.8)$$

тобто відношення об'ємів газів, що беруть участь в реакції, дорівнює відношенню їх стехіометричних коефіцієнтів.

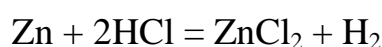
Якщо кількість однієї з речовин (A) задано масою, а іншої (B) – об'ємом, то аналогічним чином отримаємо:

$$\frac{m(A)}{V(B)} = \frac{a}{b} \cdot \frac{M(A)}{V_m} = \frac{a}{b} \cdot \frac{M(A)}{22,4} \quad (\text{за н.у.}) \quad (3.9)$$

Контрольне питання. Виведіть стехіометричне співвідношення між речовинами A і B , що беруть участь в реакції, якщо їх кількості задані числом частинок.

Приклад 3.5. Який об'єм водню (н.у.) виділиться при повному розчиненні 10 г металевого цинку в соляній кислоті?

Розв'язання. З рівняння реакції



впливає, що на 1 моль цинку утворюється 1 моль молекулярного водню. Оскільки задані маса цинку і об'єм водню, застосовуємо рівняння (3.9):

$$\frac{m(\text{Zn})}{V_o(\text{H}_2)} = \frac{1}{1} \cdot \frac{M(\text{Zn})}{22,4}$$

і отримуємо

$$V_o(\text{H}_2) = \frac{m(\text{Zn}) \cdot 22,4}{M(\text{Zn})} = \frac{10 \cdot 22,4}{65,37} = 3,43 \text{ л}$$

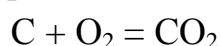
$$V_o(\text{H}_2) = 3,43 \text{ л.}$$

Приклад 3.6. При спалюванні 3 г вугілля отримано 5,3 л CO_2 (н.у.). Розрахуйте масову частку у відсотках вуглецю у вугіллі.

Розв'язання. Масова частка виражається формулою (с.10):

$$\omega(\text{C}) = \frac{m(\text{C})}{m} \cdot 100, \%$$

де m – маса вугілля за умовами завдання. Отже, необхідно знайти масу вуглецю $m(\text{C})$, що бере участь в реакції



За рівнянням (3.9):

$$\frac{m(\text{C})}{V_0(\text{CO}_2)} = \frac{1}{1} \cdot \frac{M(\text{C})}{22,4}$$

звідки
$$m(\text{C}) = \frac{M(\text{C}) \cdot V_0(\text{CO}_2)}{22,4} = \frac{12 \cdot 5,3}{22,4} = 2,84 \text{ г}$$

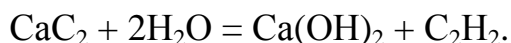
Отже, знаходимо остаточно:

$$\omega(\text{C}) = \frac{m(\text{C})}{m} \cdot 100 = \frac{2,84}{3} \cdot 100 = 94,6\%$$

$$\omega(\text{C}) = 94,6\% .$$

Приклад 3.7. Визначити об'єм ацетилену при температурі 27°C і тиску 800 мм. рт. ст., якщо його отримали взаємодією з водою 200 г карбіду кальцію, що містить 5% інертних домішок.

Розв'язання. Рівняння хімічної реакції:



Стехіометричне відношення запишемо згідно рівнянню (3.9):

$$\frac{m(\text{CaC}_2)}{V_0(\text{C}_2\text{H}_2)} = \frac{1}{1} \cdot \frac{M(\text{CaC}_2)}{22,4}$$

звідки
$$V_0(\text{C}_2\text{H}_2) = \frac{m(\text{CaC}_2) \cdot 22,4}{M(\text{CaC}_2)} \quad (3.10)$$

Щоб обчислити об'єм ацетилену, необхідно знати масу карбіду кальцію $m(\text{CaC}_2)$, що вступив в реакцію. За умовами завдання заданий технічний продукт, що містить 5% домішок.

$$\omega(\text{CaC}_2) + \omega(\text{домішок}) = 100\%$$

$$\omega(\text{CaC}_2) = 100 - \omega(\text{домішок}) = 100 - 5 = 95\%$$

За відомою масовою часткою знаходимо масу речовини:

$$\omega(\text{CaC}_2) = \frac{m(\text{CaC}_2)}{m} \cdot 100$$

де m – загальна маса технічного продукту (200 г). Звідси

$$m(\text{CaC}_2) = \frac{\omega(\text{CaC}_2) \cdot m}{100} = \frac{95 \cdot 200}{100} = 190 \text{ г}$$

Повертаємося до рівняння (3.10) і знаходимо об'єм ацетилену, що виділився:

$$V_0(\text{C}_2\text{H}_2) = \frac{m(\text{CaC}_2) \cdot 22,4}{M(\text{CaC}_2)} = \frac{190 \cdot 22,4}{64,1} = 66,4 \text{ л}$$

Проте, цей об'єм газу, так само як і молярний об'єм, відноситься до нормальних умов. Його необхідно привести до умов, вказаних в завданні: $T = (273+27) = 300 \text{ К}$ і $P = 800 \text{ мм. рт. ст.}$ За об'єднаним газовим законом

$$\frac{V_0 \cdot P_0}{T_0} = \frac{V \cdot P}{T}$$

де $V_0 = 66,4 \text{ л}$, $P_0 = 760 \text{ мм. рт. ст.}$, $T_0 = 273 \text{ К}$. Звідси

$$V = \frac{V_0 \cdot P_0 \cdot T}{P \cdot T_0} = \frac{66,4 \cdot 760 \cdot 300}{800 \cdot 273} = 69,3 \text{ л}$$

$$V(\text{C}_2\text{H}_2) = 69,3 \text{ л.}$$

Приклад 3.8. 4 моля оксиду карбону CO змішали з 50 л кисню (н.у.) і суміш підпалили. Скільки грамів діоксиду карбону утворилося?

Розв'язання. Відповідно до рівняння реакції



стехіометричне співвідношення реагуючих речовин складає $n(\text{CO}) : n(\text{O}_2) = 2:1$. Перш за все необхідно перевірити, чи відповідає фактично узятє співвідношення реагентів стехіометричному.

Число моль CO задано умовами завдання: $n(\text{CO}) = 4$ моль, а число моль кисню знайдемо за рівнянням (2): $n(\text{O}_2) = V(\text{O}_2)/22,4 = 50/22,4 = 2,23$ моль. Отже, фактичне молярне співвідношення реагентів складає $n(\text{CO}) : n(\text{O}_2) = 4:2,23 = 1,79:1$, тобто не відповідає стехіометричному (2:1). У таких випадках *розрахунок кількостей речовин, що прореагували або утворилися, необхідно вести за тим компонентом, який узятий в недоліку за відношенням до стехіометрії.*

Оскільки $1,79:1 < 2:1$, CO узятий в недоліку, він повністю витратиться при перебігу реакції, тоді як частина іншого реагенту O_2 , узятого в надлишку проти стехіометрії, не прореагує й залишиться. Тому розрахунок кількості CO_2 , що утворився, проводимо за його стехіометричним співвідношенням з CO :

$$\frac{n(\text{CO})}{n(\text{CO}_2)} = \frac{2}{2}, \quad n(\text{CO}_2) = \frac{m(\text{CO}_2)}{M(\text{CO}_2)}, \quad \frac{n(\text{CO}) \cdot M(\text{CO}_2)}{m(\text{CO}_2)} = \frac{2}{2} = 1$$

Звідси

$$m(\text{CO}_2) = n(\text{CO}) \cdot M(\text{CO}_2) = 4 \cdot 44 = 176 \text{ г.}$$

Приклад 3.9. При взаємодії 15 моль водню з 5 моль азоту утворилося 4 моль аміаку NH_3 . Розрахуйте вихід аміаку у відсотках від теоретичного, тобто в припущенні, що реакція йде до кінця.

Розв'язання. Вихід продукту розраховують за формулою:

$$B(x) = \frac{n_{\text{пр}}}{n_{\text{теор}}} \cdot 100, \%$$

де $n_{\text{пр}}$ – кількість речовини продукту x , що фактично утворився при перебігу реакції, моль; $n_{\text{теор}}$ – кількість речовини x , яка утворилася б, якщо б реакція перебігала до кінця, моль. $B(x) < 100 \%$ у тому випадку, коли реакція оборотня і тому не перебігає до кінця. За умовами завдання $n_{\text{пр}} = 4$ моль. Для розрахунку $B(x)$ необхідно знайти величину $n_{\text{теор}}$.

З рівняння реакції $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ витікає, що стехіометричне співвідношення реагентів складає $n(\text{H}_2)/n(\text{N}_2) = 3/1 = 3$. Перш за все необхідно перевірити, чи відповідає фактично узятє співвідношення реагентів стехіометричному. За умовами завдання $n(\text{H}_2)/n(\text{N}_2) = 15/5 = 3$, тобто в даному випадку вихідні речовини (реагенти) взяті у стехіометричному співвідношенні і подальший розрахунок можна вести за будь-якою з них.

$n(\text{H}_2)/n(\text{NH}_3) = 3/2$. Звідси $n_{\text{теор}} = n(\text{NH}_3) = (n(\text{H}_2) \cdot 2)/3 = (15 \cdot 2)/3 = 10$ моль.

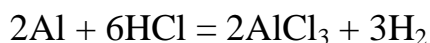
Вихід аміаку за наведеною вище формулою складає:

$$B(\text{NH}_3) = \frac{4 \cdot 10}{100} = 40\%$$

Приклад 3.10. Два сплави: а) алюмінію з міддю і б) алюмінію з цинком масою по 40 г обробили соляною кислотою, узятою в надлишку. В обох випадках виділилося по 19,3 л водню при температурі 37°C і тиску 200 кПа. Розрахуйте масовий відсотковий склад кожного сплаву.

Розв'язання. Для розрахунку масового відсоткового складу необхідно знати маси компонентів сплаву. Останні знайдемо із стехіометрії реакцій їх взаємодії з соляною кислотою.

а) З компонентів цього сплаву з соляною кислотою реагує тільки алюміній (це витікає з положення Al і Cu в електрохімічному ряду напруг). Рівняння реакції:



Відповідно до рівняння (3.9)

$$\frac{m(\text{Al})}{V_0(\text{H}_2)} = \frac{2}{3} \cdot \frac{M(\text{Al})}{22,4}$$

Щоб скористатися останнім співвідношенням, приведемо заданий об'єм водню, що утворився $V(\text{H}_2) = 19,3$ л, до нормальних умов: $T_0 = 273$ К і $P_0 = 101,3$ кПа (див. приклад 3.7).

$$\frac{V_0 \cdot P_0}{T_0} = \frac{V \cdot P}{T}, \quad V_0(\text{H}_2) = \frac{V \cdot P \cdot T_0}{P_0 \cdot T} = \frac{19,3 \cdot 200 \cdot 273}{101,3 \cdot (273 + 37)} = 33,6 \text{ л}$$

Тепер знаходимо:

$$m(\text{Al}) = \frac{2}{3} \cdot \frac{M(\text{Al}) \cdot V_0(\text{H}_2)}{22,4} = \frac{2 \cdot 27 \cdot 33,6}{3 \cdot 22,4} = 27 \text{ г}$$

Масову частку компонентів в сплаві знаходимо за формулою (с.10):

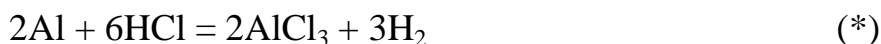
$$\omega(A) = \frac{m(A)}{m} \cdot 100, \%$$

де m – маса сплаву, $m = 40$ г.

$$\omega(\text{Al}) = \frac{m(\text{Al})}{m} \cdot 100 = \frac{27}{40} \cdot 100 = 67,5\%$$

$$\omega(\text{Cu}) = 100 - \omega(\text{Al}) = 100 - 67,5 = 32,5\%$$

б) в алюмоцинковому сплаві обидва компоненти реагують з HCl :



Загальний об'єм водню, що виділився, дорівнює сумі об'ємів H_2 , що виділилися в реакції (*) і в реакції (**):

$$V_0(\text{H}_2) = V_0(\text{H}_2)^* + V_0(\text{H}_2)** = 33,6 \text{ л.}$$

Використовуючи стехіометричні співвідношення реакцій (*) і (**), виразимо об'єми водню $V_0(\text{H}_2)^*$ і $V_0(\text{H}_2)**$, приведені до нормальних умов, через маси металів – компонентів сплаву.

Стехіометричне співвідношення за реакцією (*)

$$\frac{V_0(\text{H}_2)^*}{m(\text{Al})} = \frac{3}{2} \cdot \frac{22,4}{M(\text{Al})}$$

Звідки
$$V_0(\text{H}_2)^* = \frac{3}{2} \cdot \frac{22,4 \cdot m(\text{Al})}{M(\text{Al})} = \frac{3}{2} \cdot \frac{22,4 \cdot m(\text{Al})}{27} = 1,24m(\text{Al})$$

Стехіометричне співвідношення за реакцією (**)

$$\frac{V_o(\text{H}_2)^{**}}{m(\text{Zn})} = \frac{1}{1} \cdot \frac{22,4}{M(\text{Zn})}$$

Звідки
$$V_o(\text{H}_2)^{**} = \frac{1}{1} \cdot \frac{22,4 \cdot m(\text{Zn})}{M(\text{Zn})} = \frac{1}{1} \cdot \frac{22,4 \cdot m(\text{Zn})}{65,4} = 0,34m(\text{Zn})$$

Підставимо знайдені співвідношення у вираз для загального об'єму водню, що виділився:

$$V_o(\text{H}_2) = V_o(\text{H}_2)^* + V_o(\text{H}_2)^{**} = 1,24m(\text{Al}) + 0,34m(\text{Zn}) = 33,6 \text{ л}$$

Оскільки $m(\text{Al}) + m(\text{Zn}) = m$ (де m – загальна маса сплаву),

$$m(\text{Zn}) = m - m(\text{Al}) = 40 - m(\text{Al})$$

і отримуємо:

$$1,24m(\text{Al}) + 0,34(40 - m(\text{Al})) = 33,6$$

Вирішивши отримане рівняння з одним невідомим, знайдемо

$$m(\text{Al}) = 22,2 \text{ г.}$$

Обчислюємо масові долі і знаходимо відсотковий склад сплаву:

$$\omega(\text{Al}) = \frac{m(\text{Al})}{m} \cdot 100 = \frac{22,2}{40} \cdot 100 = 55,5\%$$

$$\omega(\text{Zn}) = 100 - \omega(\text{Al}) = 100 - 55,5 = 44,5\%$$

4. ЕКВІВАЛЕНТИ ПРОСТИХ І СКЛАДНИХ РЕЧОВИН

Основні поняття і закони: еквівалент, фактор еквівалентності, моль еквівалентів, молярна маса еквіваленту, молярний об'єм еквіваленту, кількість речовини еквіваленту, закон еквівалентів.

Перелік умінь: знаходити фактор еквівалентності і складати формули еквівалентів простих і складних речовин; проводити кількісні розрахунки, використовуючи поняття еквіваленту і закон еквівалентів.

Еквівалент – реальна або умовна частинка речовини, яка в реакціях з'єднання, заміщення і в кислотно-основних реакціях рівноцінна (тобто здатна з'єднуватися, заміщатися, реагувати) одному атому або одному іону Гідрогену, а в окисно-відновних реакціях – одному електрону.

Число, що показує, яка частка реальної частинки речовини A є в даній реакції еквівалентом, називається **фактором еквівалентності** f_A . Фактор еквівалентності записують як простий дріб вигляду $f_A = 1/q$, де q – ціле число: $q = 1, 2, 3, \dots$ Формулу еквіваленту $E(A)$ речовини A можна записати як $E(A) = f_A \cdot A$.

Фактор еквівалентності простих речовин можна визначити через їх **валентність**:

$$f_A = \frac{1}{N(A) \cdot \text{валентність}} \quad (4.1)$$

де $N(A)$ – число атомів у формулі простої речовини A . Отже, еквівалент простої речовини A :

$$E(\text{пр.реч. } A) = f_A \cdot A = \frac{1}{N(A) \cdot \text{валентність}} \cdot A \quad (4.2)$$

Наприклад, валентність Са дорівнює двом, а Na – одиниці, отже:

$$E(\text{Са}) = f_{\text{Са}} \cdot \text{Са} = 1/2 \cdot \text{Са}, \quad E(\text{Na}) = f_{\text{Na}} \cdot \text{Na} = 1/1 \cdot \text{Na}$$

Молекула кисню складається з двох атомів (O_2), кожен з яких двовалентний. Звідси еквівалент молекулярного кисню:

$$E(\text{O}_2) = f_{\text{O}_2} \cdot \text{O}_2 = \frac{1}{2 \cdot 2} \text{O}_2 = \frac{1}{4} \text{O}_2$$

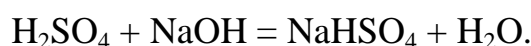
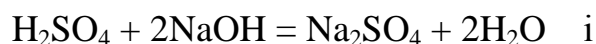
Контрольні питання. Що означає запис: $1/3 \cdot \text{Fe}$? Відповідно до даних визначень поясніть фізичний сенс цифр і символів, що входять в цей запис. Чи може бути інший еквівалент у заліза (якщо є, то який)? Визначить еквівалент озону O_3 .

Для кислот фактор еквівалентності визначається за їх основністю – числом іонів Гідрогену, що обмінюються в даній реакції на основні залишки.

$$f_A = \frac{1}{\text{основність}} \quad (4.3)$$

$$E(\text{кислота } A) = f_A \cdot A = \frac{1}{\text{основність}} \cdot A \quad (4.4)$$

Багатоосновні кислоти можуть мати різні еквіваленти залежно від числа обмінюваних іонів Гідрогену в даній конкретній хімічній реакції. Наприклад, сірчана кислота може брати участь у двох типах реакцій з їдким натром:



У першій реакції молекула сульфатної кислоти обмінює два іони Гідрогену на іони Натрію, а в другій – тільки один. Отже, еквівалент сульфатної кислоти в першій реакції:

$$E(\text{H}_2\text{SO}_4) = f_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$$

а в другій реакції:

$$E(\text{H}_2\text{SO}_4) = f_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{1}{1} \text{H}_2\text{SO}_4.$$

Приклад 4.1. Знайдіть еквівалент ортофосфорної кислоти в реакції, в результаті якої утворилася сіль: а) CaHPO_4 ; б) AlPO_4 ; в) NaH_2PO_4 .

Розв'язання. Формула ортофосфорної кислоти H_3PO_4 .

а) при утворенні солі CaHPO_4 з трьох іонів Гідрогену було заміщено два. Отже, в даному випадку $f_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1/2$ і формула еквіваленту кислоти:

$$E(\text{H}_3\text{PO}_4) = f_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 = \frac{1}{2} \text{H}_3\text{PO}_4.$$

б) при утворенні солі AlPO_4 у кислоті було заміщено три іони Гідрогену. Отже, $f_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1/3$ і формула еквіваленту кислоти:

$$E(\text{H}_3\text{PO}_4) = f_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 = \frac{1}{3} \text{H}_3\text{PO}_4.$$

в) при утворенні солі NaH_2PO_4 з трьох іонів Гідрогену був заміщений один іон. Отже, в цьому випадку $f_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1/1$ і формула еквіваленту кислоти:

$$E(\text{H}_3\text{PO}_4) = f_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 = \frac{1}{1} \text{H}_3\text{PO}_4.$$

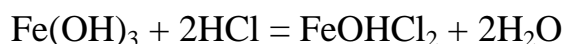
Контрольне питання. При взаємодії металевого заліза з сірчаною кислотою в першому випадку утворилася сіль FeSO_4 , а в другому випадку – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Чи однакові еквіваленти заліза і сірчаної кислоти в першій і в другій реакціях?

Фактор еквівалентності основ знаходять за їх кислотністю – кількістю гідроксид-іонів OH^- , що обмінюються в даній реакції на кислотні залишки. Відповідно до рівняння реакції: $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ один гідроксид-іон відповідає, тобто еквівалентний одному іону Гідрогену. Отже:

$$f_A = \frac{1}{\text{кислотність}} \quad (4.5)$$

$$E(\text{осн. } A) = f_A \cdot A = \frac{1}{\text{кислотність}} \cdot A \quad (4.6)$$

Наприклад, в реакції



на кислотні залишки – хлорид-іони Cl^- обмінюються два іони OH^- і, отже:

$$f_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = \frac{1}{2} \quad \text{і} \quad E(\text{Fe}(\text{OH})_3) = f_{\text{Fe}(\text{OH})_3} \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3 = \frac{1}{2} \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$$

Еквівалент однокислотної основи є реальна частинка – молекула цієї основи. Наприклад, еквівалент гідроксиду натрію:

$$E(\text{NaOH}) = f_{\text{NaOH}} \cdot \text{NaOH} = \frac{1}{1} \cdot \text{NaOH}$$

Аналогічно реальними частинками є і еквіваленти одноосновних кислот.

Для солей фактори еквівалентності і еквіваленти часто розраховують за наступними формулами:

$$f_A = \frac{1}{N_{\text{о/з}} \cdot Z_{\text{о/з}}} = \frac{1}{N_{\text{к/з}} \cdot Z_{\text{к/з}}} \quad (4.7)$$

$$E(\text{сіль } A) = f_A \cdot A = \frac{1}{N_{\text{о/з}} \cdot Z_{\text{о/з}}} \cdot A = \frac{1}{N_{\text{к/з}} \cdot Z_{\text{к/з}}} \cdot A, \quad (4.8)$$

де $N_{\text{о/з}}$ і $N_{\text{к/з}}$ – відповідно число основних і кислотних залишків у формулі солі, а $Z_{\text{о/з}}$ і $Z_{\text{к/з}}$ – відповідно їх заряди, узяті за абсолютною величиною.

Аналогічні формули можна записати і для оксидів:

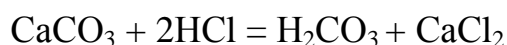
$$f_A = \frac{1}{N(\text{O}) \cdot 2} = \frac{1}{N(\text{E}) \cdot Z(\text{E})} \quad (4.9)$$

$$E(\text{окс. } A) = f_A \cdot A = \frac{1}{N(\text{O}) \cdot 2} \cdot A = \frac{1}{N(\text{E}) \cdot Z(\text{E})} \cdot A, \quad (4.10)$$

де $N(\text{E})$ і $N(\text{O})$ – відповідно число атомів елементу і Оксигену у формулі оксиду, а $Z(\text{E})$ і 2 – заряди іонів елементу і Оксигену.

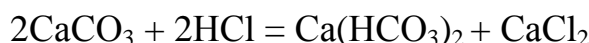
Слід мати на увазі, що формули (4.1), (4.2), (4.7)–(4.10) дають вирази тільки для мінімальних значень факторів еквівалентності і відповідно для мінімальних еквівалентів. Пам'ятайте: *еквівалент і фактор еквівалентності залежать від конкретного виду реакції, в якій бере участь дана речовина.*

Наприклад, для карбонату кальцію CaCO_3 за формулами (4.7) і (4.8) отримаємо: $f_{\text{CaCO}_3} = 1/2$ і $E(\text{CaCO}_3) = f_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{CaCO}_3 = 1/2 \cdot \text{CaCO}_3$. Такий еквівалент CaCO_3 , наприклад, в наступній реакції:



в якій до кислотного залишку солі приєднується максимально можливе число іонів H^+ – два.

Але взаємодія карбонату кальцію з хлоридною (соляною) кислотою може перебігати і по іншій реакції (для чого досить змінити стехіометричне співвідношення реагентів):



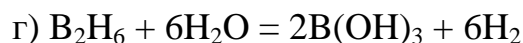
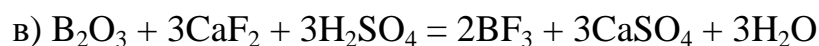
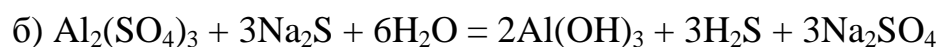
В останній реакції на дві молекули солі CaCO_3 доводиться дві молекули HCl і до кожного кислотного залишку – карбонат-іону CO_3^{2-} приєднується тільки один іон Гідрогену. Отже $f_{\text{CaCO}_3} = 1/1$ і $E(\text{CaCO}_3) = f_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{CaCO}_3 = 1/1 \cdot \text{CaCO}_3$, тобто в даній реакції еквівалент солі є реальна частинка – «молекула» CaCO_3 .

Таким чином, застосування формули (4.7) дає мінімальне значення фактора еквівалентності. Завдання із визначення еквіваленту даної речовини, взагалі кажучи, є неоднозначним – завжди необхідно указувати, в якій реакції бере участь ця речовина.

Приклад 4.2. Знайдіть фактор еквівалентності солі $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Розв'язання. Оскільки не задана конкретна реакція, припустимо визначити тільки мінімальний еквівалент. В цьому випадку передбачається, наприклад, приєднання максимального числа іонів H^+ до кислотних залишків. До складу солі входять два кислотні залишки PO_4^{3-} ортофосфорної кислоти H_3PO_4 . В цілому ці кислотні залишки можуть приєднати шість іонів H^+ . Звідси $f_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 1/(2 \cdot 3) = 1/6$. Такий же результат отримаємо, якщо підрахуємо сумарний позитивний заряд основного залишку.

Приклад 4.3. Знайдіть еквіваленти вихідних речовин і продуктів в наступних реакціях:



Розв'язання. а) В даній реакції: $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ кожен з атомів Нітрогену з'єднується з трьома атомами Гідрогену. Отже, валентність Нітрогену дорівнює трьом і $f_{N_2} = 1/(2 \cdot 3) = 1/6$; еквівалент N_2 : $E(N_2) = 1/6 \cdot N_2$.

Валентність Гідрогену дорівнює 1. Тоді $f_{H_2} = 1/(2 \cdot 1) = 1/2$ і $E(H_2) = 1/2 \cdot H_2$.

В молекулі аміаку NH_3 на один атом Нітрогену доводиться три атоми Гідрогену. Тому, $f_{NH_3} = 1/3$ і еквівалент NH_3 є $E(NH_3) = 1/3 \cdot NH_3$.

б) В даній реакції: $Al_2(SO_4)_3 + 3Na_2S + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2S + 3Na_2SO_4$ найбільшу складність викликає визначення f_{H_2O} . Враховуючи, що одна молекула води віддає один іон H^+ для утворення H_2S , слід прийняти: $f_{H_2O} = 1/1$ і $E(H_2O) = 1/1 \cdot H_2O$.

Знаходження еквівалентів решти речовин не представляє складнощів:

сіль $Al_2(SO_4)_3$: $f_{Al_2(SO_4)_3} = 1/6$ і $E(Al_2(SO_4)_3) = 1/6 \cdot Al_2(SO_4)_3$;

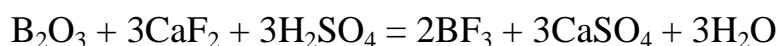
сіль Na_2S : $f_{Na_2S} = 1/2$ і $E(Na_2S) = 1/2 \cdot Na_2S$;

основа $Al(OH)_3$: $f_{Al(OH)_3} = 1/3$ і $E(Al(OH)_3) = 1/3 \cdot Al(OH)_3$;

кислота H_2S : $f_{H_2S} = 1/2$ і $E(H_2S) = 1/2 \cdot H_2S$;

сіль Na_2SO_4 : $f_{Na_2SO_4} = 1/2$ і $E(Na_2SO_4) = 1/2 \cdot Na_2SO_4$.

в) Знаходимо еквіваленти речовин, що беруть участь в реакції:



оксид: B_2O_3 : $f_{B_2O_3} = 1/6$, $E(B_2O_3) = 1/6 \cdot B_2O_3$;

сіль CaF_2 : $f_{CaF_2} = 1/2$, $E(CaF_2) = 1/2 \cdot CaF_2$;

кислота H_2SO_4 : $f_{H_2SO_4} = 1/2$, $E(H_2SO_4) = 1/2 \cdot H_2SO_4$;

сіль BF_3 : $f_{BF_3} = 1/3$, $E(BF_3) = 1/3 \cdot BF_3$;

сіль $CaSO_4$: $f_{CaSO_4} = 1/2$, $E(CaSO_4) = 1/2 \cdot CaSO_4$.

При визначенні еквіваленту води в цій реакції зверніть увагу, що одна молекула води утворюється при приєднанні двох атомів Гідрогену до атома Оксигену молекули оксиду бору. Тому $f_{H_2O} = 1/2$ і $E(H_2O) = 1/2 \cdot H_2O$ на відміну від реакції (б), де еквівалент води дорівнює реальній частинці: $1/1 \cdot H_2O$.

г) В реакції $B_2H_6 + 6H_2O = 2B(OH)_3 + 6H_2$ еквіваленти перших трьох сполук знайти нескладно:

$$f_{B_2H_6} = 1/6, E(B_2H_6) = 1/6 \cdot B_2H_6;$$

$f_{H_2O} = 1/1, E(H_2O) = 1/1 \cdot H_2O$ (оскільки від молекули води до бору переходить один гідроксид-іон);

$$f_{B(OH)_3} = 1/3, E(B(OH)_3) = 1/3 \cdot B(OH)_3.$$

При визначенні еквіваленту водню H_2 в цій реакції ми зустрічаємося з не зовсім звичайною ситуацією. Річ у тому, що тут молекула H_2 утворюється з двох протилежно заряджених іонів Гідрогену: з іону H^- (гідрид-іону), який входить в молекулу борана $B_2^{+3}H_6^-$, і з іону H^+ , який входить в молекулу води $H^+-(OH)^-$. Тому в даній реакції молекулу водню можна формально розглядати як одноосновну кислоту H^+-H^- . Отже $f_{H_2} = 1/1 \cdot H_2$ і $E(H_2) = 1/1 \cdot H_2$ (на відміну від реакції (а), в якій $E(H_2) = 1/2 \cdot H_2$).

д) В даній реакції $P_4O_{10} + 6H_2O = 4H_3PO_4$ складність виникає з визначенням $f_{P_4O_{10}}$. Треба пам'ятати, що еквівалент залежить не тільки від складу сполуки, але і від хімічної реакції, в якій вона бере участь. Тут до однієї молекули P_4O_{10} приєднується 12 іонів H^+ . Тому:

$$f_{P_4O_{10}} = 1/12, E(P_4O_{10}) = 1/12 \cdot P_4O_{10};$$

$$f_{H_2O} = 1/2, E(H_2O) = 1/2 \cdot H_2O;$$

$$f_{H_3PO_4} = 1/3, E(H_3PO_4) = 1/12 \cdot H_3PO_4.$$

Контрольне питання. Наведіть всі рівняння реакцій, в яких фактор еквівалентності $Al_2(SO_4)_3$ змінюється від 1/1 до 1/6.

Отже, необхідно пам'ятати, що відповідно до номенклатури IUPAC еквівалент – це частинка: реальна або деяка її частка. (Раніше під еквівалентом розуміли таку кількість масових одиниць речовини, яка з'єднується або заміщує без залишку 1,008 масову одиницю водню). Це дозволяє за загальними правилами (див. розділ 1) ввести поняття моля, кількості речовини (числа моль), молярної маси, молярного об'єму еквівалентів.

Так, якщо узяти $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ реальних або умовних частинок, що відповідають еквіваленту, ми отримаємо *моль еквівалентів* (аналогічно молю атомів, молекул, іонів, електронів і так далі).

Молярна маса еквівалентів $M(f_A \cdot A)$ або $M_{\text{екв}}(A)$ речовини A (колишня назва – еквівалентна маса речовини A) є маса одного моля еквівалентів. Вона дорівнює добутку фактора еквівалентності f_A на молярну масу $M(A)$ цієї речовини:

$$M_{\text{екв}}(A) = M(f_A \cdot A) = f_A \cdot M(A), \text{ г/моль}$$

Використовуючи рівняння (1), (3), (5), (7) і (9), можна записати:

$$\text{для простої речовини: } M_{\text{екв}}(A) = \frac{M(A)}{N(A) \cdot \text{валентність}} \quad (4.11)$$

$$\text{для оксиду: } M_{\text{екв}}(A) = f_A \cdot M(A) = \frac{M(A)}{N(\text{O}) \cdot 2} = \frac{M(A)}{N(\text{E}) \cdot Z(\text{E})} \quad (4.12)$$

$$\text{для кислоти: } M_{\text{екв}}(A) = f_A \cdot M(A) = \frac{M(A)}{\text{основність}} \quad (4.13)$$

$$\text{для основи: } M_{\text{екв}}(A) = f_A \cdot M(A) = \frac{M(A)}{\text{кислотність}} \quad (14)$$

$$\text{для солі: } M_{\text{екв}}(A) = f_A \cdot M(A) = \frac{M(A)}{N_{\text{O}/3} \cdot Z_{\text{O}/3}} = \frac{M(A)}{N_{\text{K}/3} \cdot Z_{\text{K}/3}} \quad (4.15)$$

Наприклад, молярні маси еквівалентів сірчаної кислоти H_2SO_4 залежно від значень, які приймають фактори еквівалентності в конкретній реакції, можуть бути:

$$\text{а) } M_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = M(1/2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2 \cdot 98 = 49 \text{ г/моль};$$

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

Аналогічно знаходять і молярний об'єм еквівалентів $V_m(f_A \cdot A)$ або $V_{\text{екв}}(A)$ (колишня назва – еквівалентний об'єм):

$$V_{\text{екв}}(A) = V_m(f_A \cdot A) = f_A \cdot V_m(A),$$

де $V_m(A)$ – молярний об'єм речовини A ; для газоподібних речовин за нормальних умов $V_m(A) = 22,4$ л/моль. Наприклад, молярний об'єм еквіваленту H_2 в реакції (а) прикладу 3 дорівнює: $V_{\text{екв}}(\text{H}_2) = V_m(1/2 \cdot \text{H}_2) = 1/2 \cdot 22,4 = 11,2$ л/моль.

Кількість речовини еквівалентів (число моль еквівалентів) $n_{\text{екв}}(A)$ або $n(f_A \cdot A)$ можна обчислити, знаючи масу речовини $m(A)$ і молярну масу $M(f_A \cdot A)$ еквіваленту:

$$n_{\text{екв}}(A) = n(f_A \cdot A) = \frac{m(A)}{M(f_A \cdot A)} = \frac{m(A)}{f_A \cdot M(A)}, \text{ моль} \quad (4.16)$$

Число моль еквівалентів газоподібної речовини можна обчислити через об'єм газу $V(A)$ і молярний об'єм еквіваленту $V_m(f_A \cdot A)$:

$$n_{\text{екв}}(A) = n(f_A \cdot A) = \frac{V(A)}{V_m(f_A \cdot A)} = \frac{V(A)}{f_A \cdot V_m(A)}, \text{ моль} \quad (4.17)$$

Приклад 4.4. Знайдіть кількість речовини (число моль) еквівалентів азоту, який вступає в реакцію (а) прикладу 4.3, якщо:

- 1) маса азоту дорівнює 14 г;
- 2) об'єм азоту дорівнює 11,2 л (н.у.).

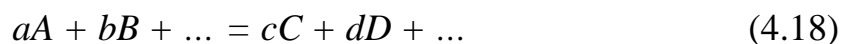
Розв'язання. Завдання вирішується за допомогою рівнянь (4.16) і (4.17), які пов'язують кількість речовини еквівалентів з масою і об'ємом речовини. Заздалегідь необхідно знайти фактор еквівалентності, який для азоту в даній реакції дорівнює $f_{\text{N}_2} = 1/6$ (див. приклад 4.3). Отже

$$1) n(f_{\text{N}_2} \cdot \text{N}_2) = \frac{m(\text{N}_2)}{f_{\text{N}_2} \cdot M(\text{N}_2)} = \frac{14 \text{ г}}{1/6 \cdot 28 \text{ г/моль}} = 3 \text{ моль}$$

$$2) n(f_{\text{N}_2} \cdot \text{N}_2) = \frac{V(\text{N}_2)}{f_{\text{N}_2} \cdot V_m(\text{N}_2)} = \frac{11,2 \text{ л}}{1/6 \cdot 22,4 \text{ л/моль}} = 3 \text{ моль}$$

Поняття еквіваленту має важливе значення у зв'язку з фундаментальною роллю в хімії **закону еквівалентів: числа еквівалентів всіх речовин, що беруть участь в даній реакції, однакові.**

Для хімічної реакції загального вигляду



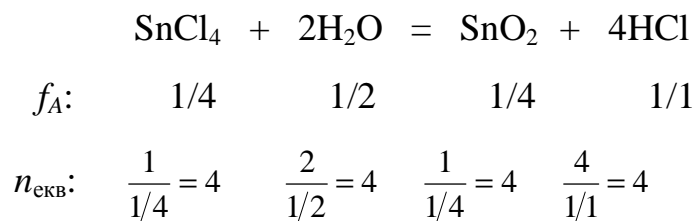
можна записати, використовуючи позначення ν для числа умовних частинок і $\nu_{\text{екв}}$ для числа еквівалентів ($\nu_{\text{екв}}(A) = \nu(f_A \cdot A)$):

$$\nu_{\text{екв}}(A) = \nu_{\text{екв}}(B) = \dots = \nu_{\text{екв}}(C) = \nu_{\text{екв}}(D) = \dots$$

Числа моль еквівалентів неважко знайти, знаючи фактори еквівалентності і стехіометричні коефіцієнти в рівнянні реакції:

$$n_{\text{екв}}(A) = \frac{a}{f_A}, \quad n(B) = \frac{b}{f_B}, \quad n_{\text{екв}}(C) = \frac{c}{f_C}, \quad n_{\text{екв}}(D) = \frac{d}{f_D} \quad (4.19)$$

Наприклад, в реакції



Знаходження чисел еквівалентів і використання закону еквівалентів виявляються іноді корисними вже при визначенні факторів еквівалентності. В деяких випадках це виявляється не простим завданням. Наприклад, в реакції



не викликає труднощів визначення факторів еквівалентності гідроксиду амонію і нітрату амонію: $f_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1/1$ і $f_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 1/1$, а визначити фактори еквівалентності інших учасників реакції досить складно. З урахуванням стехіометричних коефіцієнтів реакції: $n_{\text{екв}}(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{6}{1/1} = 6$ і

$n_{\text{екв}}(\text{NH}_4\text{NO}_3) = \frac{6}{1/1} = 6$. Отже, числа еквівалентів повинні дорівнювати шести і

для сполук заліза. Відповідно до рівняння (4.19) отримуємо:

$$n_{\text{екв}}(\text{Fe}(\text{NO}_3)_2) = 6 = \frac{4}{f_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_2}}, \quad \text{звідки } f_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_2} = 4/6;$$

$$n_{\text{екв}}(\text{Fe}_4(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_6) = 6 = \frac{1}{f_{\text{Fe}_4(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_6}}, \quad \text{звідки } f_{\text{Fe}_4(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_6} = 1/6.$$

Зверніть увагу на відмінності знайдених факторів еквівалентності від їх мінімальних значень, які легко розрахувати за складом сполук за формулою (4.7): $f_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_2} = 1/2$ і $f_{\text{Fe}_4(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_6} = 1/8$.

Із рівності чисел еквівалентів речовин, що беруть участь у реакції, витікає, що і кількість речовини (число моль) еквівалентів всіх речовин, що беруть участь у реакції, також однакова, тобто для реакції загального вигляду (4.18)

$$n_{\text{екв}}(A) = n_{\text{екв}}(B) = \dots = n_{\text{екв}}(C) = n_{\text{екв}}(D) = \dots \quad (4.20)$$

або

$$n(f_A \cdot A) = n(f_B \cdot B) = \dots = n(f_C \cdot C) = n(f_D \cdot D) = \dots$$

Відповідно до рівняння (4.16), рівняння (4.20) можна представити у вигляді:

$$\frac{m(A)}{M(f_A \cdot A)} = \frac{m(B)}{M(f_B \cdot B)} = \dots = \frac{m(C)}{M(f_C \cdot C)} = \frac{m(D)}{M(f_D \cdot D)} = \dots \quad (4.21)$$

а для газоподібних речовин, відповідно до рівняння (4.17):

$$\frac{V(A)}{V_m(f_A \cdot A)} = \frac{V(B)}{V_m(f_B \cdot B)} = \dots = \frac{V(C)}{V_m(f_C \cdot C)} = \frac{V(D)}{V_m(f_D \cdot D)} = \dots \quad (4.22)$$

Якщо ж для однієї речовини, наприклад A , дана маса $m(A)$, а для іншої газоподібної речовини, наприклад B , – об'єм $V(B)$, можна записати:

$$\frac{m(A)}{M(f_A \cdot A)} = \frac{V(B)}{V_m(f_B \cdot B)} \quad (4.23)$$

Ліву частину співвідношення (4.21) представимо у вигляді:

$$\frac{m(A)}{m(B)} = \frac{M(f_A \cdot A)}{M(f_B \cdot B)} \quad (4.24)$$

і закон еквівалентів може бути сформульований таким чином: **маси реагуючих речовин відносяться між собою як молярні маси їх еквівалентів**. Саме ця формулювання частіше зустрічається в навчальній літературі.

Із закону еквівалентів випливає, що *молярна маса еквівалентів складної речовини дорівнює сумі молярних мас еквівалентів частин, які входять до її складу*. Наприклад, молярна маса еквівалентів оксиду дорівнює сумі молярної маси еквіваленту елемента і молярної маси еквіваленту Оксигену.

Приклад 4.5. При термічному розкладі 6,8 г нітрату деякого металу утворилося 5,52 г нітриту. Визначить молярну масу еквівалентів металу.

Розв'язання. На підставі закону еквівалентів (рівняння (4.21)) можна записати:

$$\frac{m_{\text{нітрат}}}{M(f_{\text{нітрат}} \cdot \text{нітрат})} = \frac{m_{\text{нітрит}}}{M(f_{\text{нітрит}} \cdot \text{нітрит})}$$

Враховуючи вище викладений висновок із закону еквівалентів, виразимо молярні маси еквівалентів нітрату і нітриту як суму молярних мас еквівалентів металу і нітрат-іону або нітрит-іону відповідно, тобто

$$M(f_{\text{нітрат}} \cdot \text{нітрат}) = M(f_{\text{Ме}} \cdot \text{Ме}) + M(f_{\text{NO}_3^-} \cdot \text{NO}_3^-) \quad \text{і}$$

$$M(f_{\text{нітрит}} \cdot \text{нітрит}) = M(f_{\text{Ме}} \cdot \text{Ме}) + M(f_{\text{NO}_2^-} \cdot \text{NO}_2^-)$$

Тоді вихідна рівність приймає вигляд:

$$\frac{m_{\text{нітрат}}}{M(f_{\text{Ме}} \cdot \text{Ме}) + M(f_{\text{NO}_3^-} \cdot \text{NO}_3^-)} = \frac{m_{\text{нітрит}}}{M(f_{\text{Ме}} \cdot \text{Ме}) + M(f_{\text{NO}_2^-} \cdot \text{NO}_2^-)}$$

і з неї можна знайти молярну масу еквіваленту металу. Після відповідних алгебричних перетворень (виконайте їх самостійно) отримуємо:

$$M(f_{\text{Ме}} \cdot \text{Ме}) = \frac{m_{\text{нітрит}} \cdot M(f_{\text{NO}_3^-} \cdot \text{NO}_3^-) - m_{\text{нітрат}} \cdot M(f_{\text{NO}_2^-} \cdot \text{NO}_2^-)}{m_{\text{нітрат}} - m_{\text{нітрит}}}$$

Молярні маси еквівалентів нітрат-іонів і нітрит-іонів:

$$M(f_{\text{NO}_3^-} \cdot \text{NO}_3^-) = 1/1 \cdot 62 = 62 \text{ г/моль};$$

$$M(f_{\text{NO}_2^-} \cdot \text{NO}_2^-) = 1/1 \cdot 46 = 46 \text{ г/моль}.$$

Маси нітрату і нітриту металу відомі за умовами завдання. Остаточоно отримуємо:

$$M_{\text{екв}}(\text{Ме}) = M(f_{\text{Ме}} \cdot \text{Ме}) = \frac{5,52 \cdot 62 - 6,8 \cdot 46}{6,8 - 5,52} = 23 \text{ г/моль}.$$

Враховуючи хімічні властивості нітратів металів, можна припустити, що цим металом є натрій.

Закон еквівалентів широко використовується в стехіометричних розрахунках. При цьому часто навіть немає необхідності записувати рівняння реакцій, що значно спрощує численні розрахунки.

Приклад 4.6. На відновлення 1,80 г оксиду металу витрачено 877 мл водню (н.у.). Обчисліть молярні маси еквівалентів оксиду і металу.

Розв'язання. На підставі закону еквівалентів і враховуючи, що відомі маса одного реагенту і об'єм іншого, застосовуємо рівняння (4.23):

$$\frac{m_{\text{оксид}}}{M(f_{\text{оксид}} \cdot \text{оксид})} = \frac{V_{\text{H}_2}}{V_m(f_{\text{H}_2} \cdot \text{H}_2)}$$

звідки

$$M(f_{\text{оксид}} \cdot \text{оксид}) = \frac{m_{\text{оксид}} \cdot V_m(f_{\text{H}_2} \cdot \text{H}_2)}{V_{\text{H}_2}}$$

Оскільки, кожен із атомів Гідрогену при з'єднанні з Оксигеном проявляє валентність, що дорівнює одиниці, то $f_{\text{H}_2} = 1/(1 \cdot 2) = 1/2$ і $V_m(f_{\text{H}_2} \cdot \text{H}_2) = (1/2) \cdot 22,4 = 11,2$ л/моль. Знаходимо молярну масу еквіваленту оксиду:

$$M(f_{\text{оксид}} \cdot \text{оксид}) = \frac{1,80 \cdot 11,2}{0,877} = 22,99 \text{ г/моль}$$

Молярну масу еквівалента металу знаходимо як різницю між знайденою молярною масою еквівалента оксиду (22,99 г/моль) і молярною масою еквівалента Оксигену, яка, як відомо, в оксиді дорівнює 8 г/моль. Отже, молярна маса еквівалента металу:

$$M(f_{\text{Me}} \cdot \text{Me}) = M(f_{\text{оксид}} \cdot \text{оксид}) - M(f_{\text{O}} \cdot \text{O}) = 22,99 - 8,00 = 14,99 \text{ г/моль}$$

Якби за умовами завдання був відомий ступінь окиснення металу в оксиді, то за рівнянням (4.11) можна було б знайти молярну масу атома металу: $M(\text{Me}) = \text{валентність} \cdot M(f_{\text{Me}} \cdot \text{Me})$. Перевіряючи можливі атомні маси металів, прийдемо до висновку, що $f_{\text{Me}} = 1/3$ і металом є скандій. Таким чином можна встановити природу металу.

Приклад 4.7. 2,45 г ортофосфорної кислоти H_3PO_4 вступили в реакцію з 2,00 г гідроксиду натрію. Визначить молярну масу еквівалента кислоти і її основність в даній реакції. Яка сіль утворюється?

Розв'язання. Відповідно до закону еквівалентів (рівняння (4.21)):

$$\frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)}{M(f_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{m(\text{NaOH})}{M(f_{\text{NaOH}} \cdot \text{NaOH})}$$

звідки:

$$M(f_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot M(f_{\text{NaOH}} \cdot \text{NaOH})}{m(\text{NaOH})} = \frac{2,45 \cdot 1/1 \cdot 40}{2,00} = 49 \text{ г/моль}$$

Відповідно до рівняння (4.13): $M(f_A \cdot A) = \frac{M(A)}{\text{основність}}$ знаходимо

основність кислоти:

$$\text{основність} = \frac{M(\text{H}_3\text{PO}_4)}{M(f_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{98}{49} = 2.$$

Це означає, що із трьох іонів Гідрогену в молекулі H_3PO_4 в реакцію з гідроксидом натрію вступають два іони. Отже, утворюється кисла сіль – гідроортофосфат натрію Na_2HPO_4 .

5. ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА АТОМА

Основні поняття і закони: атом, електрон, ядро, протон, нейтрон; заряд ядра; квантові числа електронів в атомі; орбіталь, електронна оболонка, енергетичний рівень і підрівень; принцип Паулі, правило Хунда; правило Клечковського, валентна оболонка; електронні сімейства елементів; електронна формула атома (іона); основний і збуджений стан атома.

Перелік умінь: визначати значення квантових чисел електронів на атомних орбіталях; визначати електронні сімейства елементів; складати повні і скорочені електронні формули атомів і іонів в основному і збудженому станах; зображати графічні схеми електронної структури атома, рівня, підрівня.

Згідно сучасним уявленням атом складається з позитивно зарядженого ядра, оточеного негативно зарядженими електронами. Електрони утримуються навколо ядра силами електричного тяжіння. В ядрі сили ядерної взаємодії утримують разом протони, кожен з яких несе один позитивний елементарний заряд, і електрично нейтральні нейтрони. Заряд ядра дорівнює (в одиницях елементарного заряду) числу протонів в ядрі і, відповідно, числу електронів у нейтральному атомі. Заряд ядра визначає порядковий номер елемента в періодичній системі і тим самим – його хімічну індивідуальність.

Маси (m) і заряди (q) частинок, що складають атом: протонів p , нейтронів n і електронів e характеризуються наступними даними:

$$m_p \approx m_n \approx 1/N_A = 1/6,02 \cdot 10^{23} = 1,67 \cdot 10^{-24} \text{ г} = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

$$m_e \approx (1/1840) \cdot m_p = 9,1 \cdot 10^{-28} \text{ г} = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$$

$$q_n = 0; |q_p| = |q_n| = F/N_A = 96500/6,02 \cdot 10^{23} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Кл},$$

де $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ – число Авогадро; $F = 96500 \text{ Кл/моль}$ – число Фарадея (заряд одного моля елементарних зарядів, наприклад, електронів або протонів).

Розмір атома за порядком величини дорівнює 1Å (одному ангстрему) $1\text{Å} = 0,1 \text{ нм} = 10^{-10} \text{ м} = 10^{-8} \text{ см}$. Розмір ядра приблизно в 10^5 разів менший за розмір атому, проте в ньому зосереджено понад 99,95% всієї маси атома.

Стан електрону в атомі підкоряється законам квантової механіки і повністю визначається його хвильовою функцією ψ . Для квантовомеханічної частинки неможливо одночасно точно вказати значення координат в просторі і швидкості, для неї втрачає сенс поняття траєкторії руху. Наочно (хоча і не

точно, умовно) електрон в атомі можна представити як електронну хмару, що займає деякий об'єм простору навколо ядра.

Стани електрону в атомі (як і будь-якої частинки, що займає обмежену частину простору) квантовані. Це означає, що такі динамічні параметри як енергія, імпульс (кількість руху), момент імпульсу можуть змінюватися не безперервно, а деякими порціями, скачками. Вони приймають не безперервний, а дискретний ряд чисельних значень. Тому різні стани електрону в атомі можна перенумерувати і охарактеризувати певними значеннями *квантових чисел* n , l , m_l і m_s .

Особливу увагу слід приділити фізичному розумінню і можливим значенням квантових чисел (табл.5.1).

Таблиця 5.1

Основні властивості квантових чисел електрона в атомі

Квантове число	Можливе значення	Число значень	Фізичний сенс (що визначає квантове число)
Головне n	1, 2, 3, 4, 5...	∞	Енергія електрона на даному рівні. Середня відстань електрона від атомного ядра (розмір електронної хмари). Порядковий номер енергетичного рівня (електронної оболонки, шара)
Орбітальне (побічне) l	0, 1, 2...($n-1$) позначення літерами: $l = 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3$ $s \quad p \quad d \quad f$	n	Орбітальний момент імпульсу і магнітний момент електрона. Енергія електрона на підрівні даного рівня багатоелектронного атома. Форма орбіталі. Енергетичний підрівень.
Магнітне m_l	$-l, \dots, 0, \dots, +l$	$(2l + 1)$	Проекція орбітального моменту на виділений напрям. Просторова орієнтація орбіталі (електронної хмари).
Спінове m_s	$-1/2$ і $+1/2$	2	Власний момент імпульсу і магнітний момент електрону (один з двох можливих способів «обертання» електрона).

Зверніть увагу, що можливі значення l і m_l залежать від обраного значення «попереднього» квантового числа, тобто залежать від n для l і від l для m_l .

Кожний дозволений *стан* електрона в атомі характеризується певним набором всіх чотирьох квантових чисел.

Кожне значення головного квантового числа n визначає **енергетичний рівень**. Сукупність електронів, що характеризуються одним і тим же значенням n , називають також **електронною оболонкою** або **електронним шаром**.

Припустимі набори перших двох квантових чисел n і l визначають **підрівень** даного рівня. Для позначення підрівня наводять чисельне значення n і позначене літерою значення l . Наприклад $5s$, $2p$, $3d$, $4f$ і так далі. (Які значення l відповідають кожному із вказаних підрівнів?) На графічних схемах атомні орбіталі підрівня розташовуються поряд горизонтально. Цим підкреслюють, що енергія таких орбіталей однакова (за відсутністю зовнішніх електричних і магнітних полів). Наприклад: $3d$

--	--	--	--	--

.

Припустимі набори перших трьох квантових чисел n , l і m_l визначають **атомну орбіталь** електрона: вони характеризують відповідно розмір, форму і просторову орієнтацію орбіталі. На графічних схемах кожна орбіталь позначається умовно так:

--

 (квантова комірка).

Запам'ятайте позначення підрівнів літерами. Атомні орбіталі на підрівнях, яким відповідають значення l , що дорівнюють 0, 1, 2 і 3, також називаються відповідно s -, p -, d - і f - орбіталями.

Заповнення орбіталей в багатоелектронних атомах регулюється двома основними принципами: принципом Паулі і принципом найменшої енергії.

Принцип Паулі – фундаментальний закон природи, який полягає в тому, що **у даній системі дві тотожні квантовомеханічні частинки з напівцілим спіном не можуть одночасно знаходитися в одному і тому ж квантовому стані**.

За принципом Паулі в атомі не може бути двох електронів, що характеризуються однаковим набором всіх чотирьох квантових чисел. Звідси випливає, що допускаються лише наступні чотири можливості заповнення кожної окремої орбіталі:

--

 (вільна орбіталь),

↑

,

↓

 (орбіталі, зайняті одним електроном з різною орієнтацією спіну) і

↑↓

 (орбіталь, що зайнята парою електронів з протилежними спінами). На схемах електрони показують стрілками, розрізняючи дві можливі орієнтації їх спінів: $m_s = +1/2$ і $m_s = -1/2$.

За принципом найменшої енергії електрони в незбуджених (тобто стабільних, стаціонарних) станах займають ті вільні орбіталі, на яких їх енергія найменша. В багатоелектронних атомах порядок зростання енергії i , отже, порядок послідовного заповнення електронами різних рівнів і підрівнів визначається *правилами Клечковського*, які враховують залежність енергії орбіталі від значень як головного (n), так і орбітального (l) квантових чисел. Згідно цим правилам, *енергія атомних орбіталей зростає в порядку збільшення суми ($n + l$), а при однакових значеннях цієї суми – в порядку послідовного збільшення головного квантового числа n .*

Порядок заповнення електронами орбіталей одного і того ж підрівня (при сталих значеннях n і l) визначається *правилом максимального сумарного спіну Хунда*. За цим правилом вільні орбіталі підрівня заповнюються електронами спочатку поодиноці і при однаковій орієнтації їх спінів.

Приклад 5.1. Які з наведених позначень підрівнів не відповідають можливим станам електрона в атомі і чому: а) $6s$; б) $3d$; в) $3f$; г) $1942p$; д) $2d$; е) $1p$?

Розв'язання. У позначенні підрівня цифра вказує значення головного квантового числа n , а літері відповідає певне значення орбітального квантового числа l . Потрібно врахувати, що можливі значення l не довільні, а визначаються заданим значенням n : вони не можуть бути більше, ніж $(n-1)$. Тому позначення підрівнів $3f$ ($n = 3, l = 3$), $2d$ ($n = 2, l = 2$) і $1p$ ($n = 1, l = 1$) не відповідають можливим станам електрона в атомі. Підрівень $1942p$ ($n = 1942, l = 1$) існує. В реальних атомах орбіталі рівня з таким високим значенням n вільні в основному стані, але в принципі можуть бути заповнені при збудженні атому.

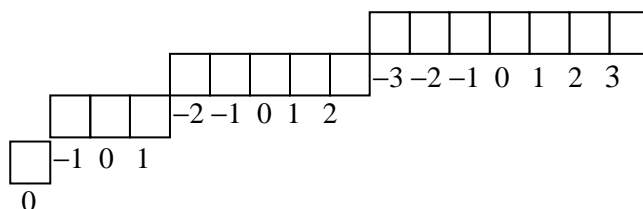
Приклад 5.2. Скільки різних орієнтацій мають d -орбіталі?

Розв'язання. Орієнтація орбіталей визначається значенням магнітного квантового числа m_l , а кількість різних значень m_l залежить від величини l і дорівнює $(2l + 1)$ – табл.5.1. Для d -орбіталей $l = 2$ і можливі такі значення m_l : $-2, -1, 0, +1, +2$; всього їх $(2 \cdot 2 + 1) = 5$. Отже, d -орбіталі мають 5 різних просторових орієнтацій.

Контрольні питання. Чи можуть орбіталі одного і того ж підрівня бути однаково орієнтовані в просторі? Чим відрізняються одна від одної орбіталі $3s$ і $5s$? Чи однакові їх розміри? Чим відрізняються між собою орбіталі $4s$ і $4p$?

Приклад 5.3. Складіть графічну схему орбіталей четвертого рівня. Скільки всього орбіталей містить цей рівень?

Розв'язання. Енергетичний рівень включає всі підрівні і всі орбіталі, для яких значення головного квантового числа співпадає з порядковим номером рівня: $n = 4$. При $n = 4$ можливі наступні значення орбітального числа: $l = 0, 1, 2$ і 3 , тобто всі цілочисельні значення від 0 до $(n-1)$. Відповідно цьому четвертий рівень включає s -, p -, d - і f - підрівні. Квантові комірки, що зображають на схемі орбіталі одного підрівня, розташовуємо по горизонталі (чому?). Ряди комірок для різних підрівнів розташовують від низу до верху у напрямі збільшення енергії – у напрямі збільшення l . Кількість орбіталей – комірок на підрівні дорівнює кількості можливих значень m_l , тобто дорівнює $(2l + 1)$ або 1 на s -, 3 на p -, 5 на d -



і 7 на f -підрівні. Значення m_l можна записати під кожною з комірок, умовно вважаючи, що вони збільшуються зліва направо.

Сумарна кількість орбіталей на 4-му рівні складає: $1+3+5+7=16=4^2$ (n^2).

Контрольні питання. Чи вірно, що на будь-якому рівні сумарна кількість орбіталей дорівнює n^2 , де n – значення головного квантового числа? Чому дорівнює сумарна кількість підрівнів даного рівня: а) $n^2/2$; б) n ; в) $2l+1$? Чим розрізняються між собою орбіталі одного і того ж підрівня?

Запам'ятайте, що s -, p -, d - і f - підрівні (будь-якого рівня, де вони є) складаються відповідно з 1 , 3 , 5 і 7 орбіталей; ці значення утворюють ряд непарних чисел $(2l + 1)$.

Приклад 5.4. Яка електронна ємність четвертого енергетичного рівня і кожного з його підрівнів?

Розв'язання. Під електронною ємністю мають на увазі максимально можливу кількість електронів на даному рівні або підрівні. За принципом Паулі електронна ємність однієї орбіталі дорівнює 2 – відповідно двом можливим значенням числа спіну m_s . Звідси витікає, що електронна ємність рівня або підрівня дорівнює подвоєній кількості орбіталей на рівні або підрівні (приклад 5.3). Таким чином, електронна ємність підрівня s , що містить тільки одну орбіталь, дорівнює 2 ; підрівня p , що містить 3 орбіталі, –

б; підрівня d (5 орбіталей) – 10; підрівня f – 14. Ємність четвертого рівня, що містить, s -, p -, d - і f - підрівні, дорівнює:

$$2 + 6 + 10 + 14 = 32 (2n^2).$$

Таблиця 5.2

Кількість орбіталей і електронна ємність рівнів і підрівнів

Підрівень		Орбітали і можливі значення m_l	Кількість орбіталей і електронна ємність (у дужках)				
позначення	l		підрівнів	рівнів			
				1	2	3	4
s	0	0	1 (2)] 1 (2)	} 4(8)	} 9(18)	} 16(32)
p	1	-1 0 1	3 (6)				
d	2	-2 -1 0 1 2	5 (10)				
f	3	-3 -2 -1 0 1 2 3	7 (14)				
...	...	$-l, \dots, 0, \dots, +l$	$2l+1 (4l+2)$				$n^2 (2n^2)$

Для закріплення матеріалу, розглянутого в прикладах 5.2–5.4, запам'ятайте дані табл. 5.2.

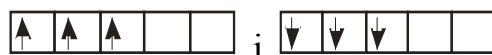
Контрольні питання. Які квантові числа визначають електронну ємність рівня? Підрівня? Чому дорівнює електронна ємність підрівня: а) $2l + 1$; б) $2l - 1$; в) nl ; г) $2(2l + 1)$? Чому дорівнює електронна ємність рівня: а) $n(2l + 1)$; б) $2(2l + 1)$; в) $2n^2$; г) n^2 ?

Приклад 5.5. Розподілити за орбіталями d -підрівня: а) 3, б) 5, в) 6, г) 8 електронів.




Розв'язання. а) Якщо виходити тільки з принципу Паулі, можливі наступні конфігурації при розподілі трьох електронів за 5 орбіталями d -підрівня (d^3):

	$\sum m_s$
$\uparrow\downarrow\uparrow \square \square \square$	1/2
$\uparrow \uparrow \downarrow \square \square$	1/2
$\uparrow \downarrow \downarrow \square \square$	-1/2
$\uparrow\downarrow\downarrow \square \square \square$	-1/2
$\uparrow \uparrow \uparrow \square \square \square$	3/2

Проте за правилом Хунда стійким є лише один – останній із вказаних розподілів з максимальним сумарним спіном $\sum m_s$. Конфігурації

 вважаються еквівалентними, якщо в просторі немає будь якого виділеного напрямку (наприклад, напрямку зовнішнього поля), що істотно впливає на стан атому. Для єдиного порядку, умовилися, що на схемах вільні орбіталі спочатку заповнюються електронами із спіном «вгору» ↑ і не в довільній черговості, а зліва направо.

Зрозумівши як діє правило Хунда, легко знайти і всі необхідні розподіли:

		Σm_s
б)		5/2 (d^5)
в)		2 (d^6)
г)		1 (d^8)

Контрольне питання. Чому дорівнює максимально можливий сумарний спін електронів на орбіталях: а) p -, б) d -, в) f -підрівнів?

Приклад 5.6. Для атомних орбіталей яких рівнів і підрівнів сума $(n + l)$ дорівнює 6? Скільки всього таких орбіталей?

Розв'язання. Знаходження рівнів і підрівнів, відповідних умовам такого типу, необхідне при користуванні правилами Клечковського. Мінімальне значення l дорівнює 0 (для підрівня s). Умові $(n + l) = 6$ при $l = 0$ відповідає підрівень $6s$ ($n = 6, l = 0$). Якщо $l = 1$, цій умові відповідає підрівень $5p$ ($n = 5, l = 1$), а якщо $l = 2$, підрівень $4d$ ($n = 4, l = 2$). «Перебираючи» підрівні таким чином, кожного разу знижуємо на одиницю значення n і на стільки ж підвищуємо значення l . Але при цьому ми не повинні забувати перевіряти припустимість кожного нового набору значень n і l . Адже повинна виконуватись умова $l \leq (n - 1)!$ Легко переконатися, що наступний підрівень в нашому «переборі» $3f$ ($n = 3, l = 3$) не відповідає можливому стану електронів в атомі, оскільки тут $l = n$. Таким чином, умові прикладу відповідають тільки орбіталі наступних підрівнів: $6s, 5p$ і $4d$. Сумарне число таких орбіталей дорівнює: $1 + 3 + 5 = 9$.

Контрольні питання. Якщо мати на увазі рівні, які заповнені електронами в стаціонарних станах існуючих атомів, чи знайдуться серед них чотири підрівні з однаковою сумою $(n + l)$? А п'ять? Чи знайдуться підрівні, для яких $(n + l) = 8$? А підрівні, що відповідають $(n + l) = 9$?

Приклад 5.7. Який підрівень заповнюється в атомі електронами після заповнення підрівня: а) $5s$, б) $5p$?

Розв'язання. Застосовуємо правила Клечковського. Підрівню $5s$ відповідає сума $n + l = 5 + 0 = 5$. Цьому ж значенню суми відповідають також підрівні $4p$ і $3d$ (див. приклад 5.6), але як ті, що мають нижчі значення n . Вони заповнюються електронами до, а не після підрівня $5s$: спочатку $3d$, потім $4p$, потім $5s$. Таким чином, зі всіх підрівнів, що відповідають сумі $(n + l) = 5$, підрівень $5s$ заповнюється останнім. Отже, після нього заповнюються підрівні з більшим на одиницю значенням $(n + l)$, тобто $(n + l) = 6$. Цій сумі відповідають (приклад 5.6) підрівні $6s$, $5p$ і $4d$, а заповнюються вони в порядку зростання значень n , тобто в такому порядку: $4d$, $5p$, $6s$.

Відповідь: після підрівня $5s$ заповнюється, за правилами Клечковського, підрівень $4d$; після підрівня $5p$ – підрівень $6s$.

Вирішуючи цю задачу, ми фактично знайшли порядок заповнення шести підрівнів з двома значеннями суми $(n + l)$: ... $3d$, $4p$, $5s$, $4d$, $5p$, $6s$... Користуючись правилами Клечковського, покажіть, що порядок заповнення електронами рівнів і підрівнів в атомах відомих на даний час елементів відповідає показаному в табл. 5.3. Запам'ятайте цей порядок.

Таблиця 5.3

**Заповнення підрівнів по періодах системи елементів
(склад валентних оболонок)**

Періоди	Короткі			Довгі			
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Підрівні, що заповнюються (валентні оболонки)	$1s$	$2s2p$	$3s3p$	$4s3d4p$	$5s4d5p$	$6s4f5d6p$	$7s5f6d$

Вивчаючи електронну будову атому, доцільно відразу ж пов'язати його з періодичною системою елементів, оскільки структура останньої є безпосереднім відображенням послідовності заповнення електронами рівнів і підрівнів в атомах хімічних елементів. Порядковий номер періоду дорівнює значенню головного квантового числа електронів зовнішнього рівня. Кожен період починається із заповнення s -підрівня зовнішнього електронного рівня і закінчується заповненням його ж p -підрівня (окрім I періоду, в якому заповнюється тільки підрівень $1s$). У кожному періоді заповнюється одна **валентна оболонка**.

Валентну оболонку складають *валентні орбіталі*. **Валентні орбіталі – зовнішні орбіталі атома, які мають близькі значення енергії і які беруть участь в утворенні хімічного зв'язку.** До них відносяться орбіталі s - і p -підрівней зовнішнього рівня, d -підрівня попереднього рівня і f -підрівня другого зовні рівня, якщо такі існують. У табл. 5.3 фактично наведено, таким чином, склад валентних оболонок атомів елементів різних періодів таблиці Д. І. Менделєєва. В атомах елементів I періоду валентну оболонку складає тільки підрівень $1s$, II періоду – підрівні $2s$ і $2p$, IV періоду – $4s$, $3d$ і $4p$ і так далі.

Зверніть увагу, що у валентну оболонку можуть входити орбіталі з різними значеннями n . Це пов'язано з різним ступенем екранування s -, p -, d - і f -орбіталей зовнішньої (валентної) оболонки, що мають різну форму, електронами внутрішніх шарів. (Ступінь їх екранування зростає у вказаному ряду). «За Клечковським» заповнюються тільки зовнішні оболонки. У внутрішніх електронних шарах енергетично близькі і тому утворюють оболонки електрони з однаковим значенням головного квантового числа n .

Контрольні питання. Чи вірно, що енергія орбіталей підрівня $5s$ менша, ніж енергія орбіталей $4d$: а) у збуджених атомах Гідрогену і Літію; б) в атомі Стронцію; в) у внутрішніх оболонках атому Урана? Яке із наступних тверджень справедливе: а) правила Клечковського – універсальний і точний закон, однаково справедливий для одно- і багатоелектронних атомів, для вільних і внутрішніх орбіталей; б) правила Клечковського – це емпіричні правила, справедливі тільки для орбіталей зовнішніх (валентних) рівнів багатоелектронних атомів? Чи спостерігається відступ від правил Клечковського? Перевірте в цьому відношенні атом Лантану, користуючись таблицями електронних структур.

Електронні структури атомів зображають за допомогою графічних схем або електронних формул. При складанні повної електронної формули записують умовні позначення всіх повністю або частково зайнятих підрівнів, вказуючи за допомогою верхнього числового індексу кількість електронів, розміщених на кожному підрівні.

Приклад 5.8. Складіть повну електронну формулу і графічну схему електронної структури атому Карбону. Вкажіть значення всіх чотирьох квантових чисел для електронів другого енергетичного рівня.

Розв'язання. Порядковий номер Карбону – 6. Потрібно послідовно розмістити 6 електронів за підрівнями в порядку зростання їх енергії (табл.

5.3). На підрівні $1s$, що має найменшу енергію, розмістяться 2 електрони (чому? Не забувайте про електронну ємність підрівнів!). Стільки ж розмістяться на наступному підрівні $2s$. Два електрони, що залишаються, почнуть заповнювати орбіталі підрівня $2p$, але не заповнять його повністю, оскільки його електронна ємність дорівнює 6 (табл. 5.2). Отже, повна електронна формула атому Карбону: $1s^2 2s^2 2p^2$ (читається «один ес два, два ес два, два пе два»). На графічних схемах при розміщенні електронів на не повністю заповненому рівні враховуйте правило Хунда (приклад 5.5).

Наведені значення квантових чисел для чотирьох електронів другого рівня легко визначити з розгляду графічної схеми.

$2p$	\uparrow	\uparrow	\square				
$2s$	$\uparrow\downarrow$	-1	0	1			
0							
$1s$	$\uparrow\downarrow$						
0							

${}_6\text{C} — 1s^2 2s^2 2p^2$

n	l	m_l	m_s
2	0	0	+1/2
2	0	0	-1/2
2	1	-1	+1/2
2	1	0	+1/2

Для елементів з великим порядковим номером повні електронні формули дуже громіздкі і не наочні. Тому зазвичай користуються скороченими електронними формулами, які відображають електронну конфігурацію валентних орбіталей.

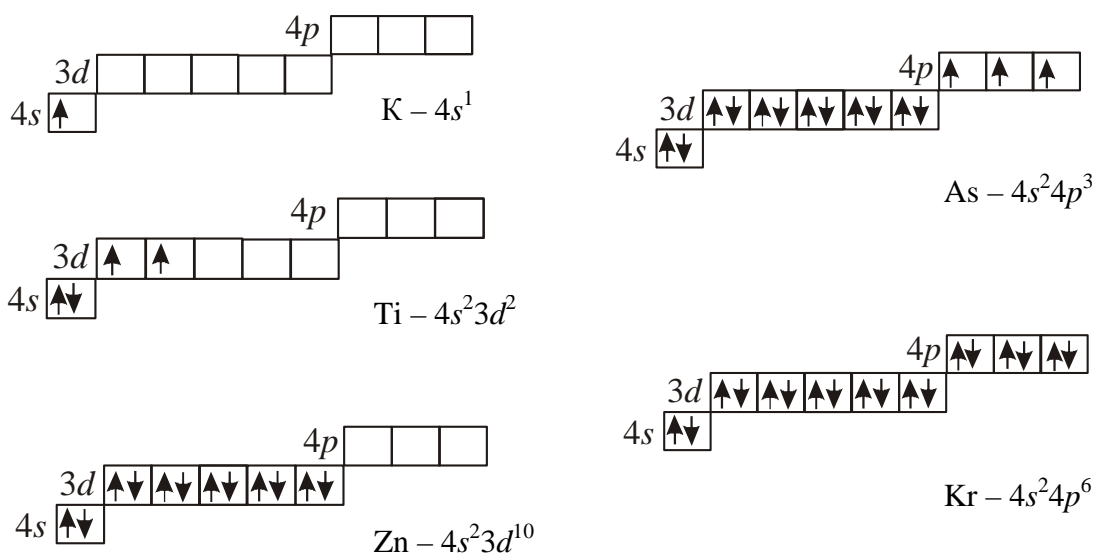
Якщо ви добре запам'ятали порядок заповнення електронами підрівнів за періодами, а отже і склад валентних оболонок (табл. 5.3), ви можете легко написати скорочену електронну формулу будь-якого елемента. Для цього потрібно врахувати, що загальна кількість електронів у валентній оболонці дорівнює номеру елемента, якщо рахувати від початку періоду. У запис скороченої формули зазвичай не включають символи повністю вільних валентних підрівнів, а також повністю заповнених d і f валентних підрівнів, якщо за останніми йде слідом хоч би частково заповнений інший підрівень. Справа у тому, що по мірі заповнення електронами підрівнів d і f енергія їх орбіталей зменшується, вони уходять із зовнішньої оболонки у внутрішні шари і при повному заповненні підрівней вже втрачають роль валентних.

Приклад 5.9. Складіть скорочені електронні формули і графічні схеми валентних орбіталей атомів елементів IV періоду: K, Ti, Zn, As, Kr.

Розв'язання. Склад валентної оболонки для елементів IV періоду: $4s3d4p$ (табл. 5.3). В атомі K – першого елемента періоду один електрон

заповнить 4s орбіталь, решта валентних орбіталей вільна. Отримуємо формулу: K – $4s^1$. Ti – четвертий елемент від початку періоду; два електрони повністю заповняють підрівень 4s, а два, що залишилися, почнуть заповнювати підрівень 3d. Отримуємо: Ti – $4s^23d^2$. В атомі Zn – дванадцятого елементу від початку періоду – 12 електронів повністю заповняють підрівні 4s і 3d: Zn – $4s^23d^{10}$. В атомі As 15 електронів повністю заповняють підрівні 4s, 3d і почнуть заповнювати підрівень 4p, на якому опиняться 3 електрони. Скорочена формула: As – $4s^24p^3$ (повністю заповнений підрівень $3d^{10}$ можна не вказувати – за ним йде слідом $4p^3$). Kr – останній, вісімнадцятий елемент періоду, і в його атомі закінчується заповнення 4p підрівня, а з ним і всієї валентної оболонки: Kr – $4s^24p^6$.

Для складання графічних схем розташуйте вільні валентні орбіталі в порядку зростання їх енергії, потім розподіліть електрони по осередках згідно вже відомим Вам правилам.



Складання електронних формул істотно полегшується, якщо користуватися **поняттям електронного сімейства елементу**. Всі елементи підрозділяють на чотири сімейства (*s*, *p*, *d* і *f*) залежно від того, який підрівень у валентній оболонці заповнює «останній» електрон в атомі даного елементу.

Питання. Скільки елементів одного періоду включають різні сімейства?

Відповідь. Оскільки кожен новий електрон на електронних оболонках нейтрального атому збільшує порядковий номер елементу на одиницю, кількість елементів одного періоду в кожному із сімейств співпадає з

електронною ємністю відповідних підрівнів: 2 в s -сімействі, 6 – в p -сімействі, 10 – в d -сімействі, 14 – в f -сімействі.

Важливо навчитися визначати сімейство за положенням елемента в Періодичній системі. Елементи s -сімейства включають H, He і елементи головних підгруп I і II групи, p -елементи розташовуються в головних підгрупах III – VIII груп. Елементи d -сімейства розташовані у побічних підгрупах усіх восьми груп, включаючи «тріади» підгрупи VIII, наприклад, Fe, Co і Ni в IV періоді. Елементи f -сімейств (лантаноїди і актиноїди) зазвичай розташовують в додаткових рядах таблиці.

Контрольне питання. У якій групі розташовані перші елементи d -сімейств в кожному із періодів?

Для елементів кожного сімейства можна вказати загальну електронну формулу:

s -сімейство	$ns^{1 \rightarrow 2}$	$n \geq 1$
p -сімейство	$ns^2np^{1 \rightarrow 6}$	$n \geq 2$
d -сімейство	$ns^2(n-1)d^{1 \rightarrow 10}$	$n \geq 4$
f -сімейство	$ns^2(n-1)d^1(n-2)f^{1 \rightarrow 14}$	$n \geq 6$

де n – головне квантове число електронів зовнішнього енергетичного рівня (номер періоду).

Для складання скороченої електронної формули атому елемента необхідно:

- визначити, до якого сімейства відноситься елемент;
- підставити в загальну формулу сімейства значення n , що дорівнює номеру періоду, в якому розташований елемент;
- підрахувати кількість електронів на підрівні, що заповнюється, для чого знайти послідовний номер елемента, рахуючи від першого елемента сімейства в даному періоді.

Приклад 5.10. Складіть скорочені електронні формули атомів Ca, Ru, Mn, Ga, Bi, U.

Розв'язання. а) Ca – елемент s -сімейства (підгрупа IIА), загальна формула сімейства: $ns^{1 \rightarrow 2}$. Це елемент IV періоду ($n = 4$); другий елемент s -сімейства в періоді (перший – К). Отже, електронна формула Ca – $4s^2$.

б) Ru – d -елемент V періоду (загальна формула $ns^2(n-1)d^{1 \rightarrow 10}$), шостий елемент d -сімейства у V періоді (рахуючи від Iтрію). Отже Ru – $5s^24d^6$.

в) Mn – п'ятий (рахуючи від Sc) d -елемент IV періоду. Отримуємо формулу: Mn – $4s^23d^5$.

г) Ga – перший елемент p -сімейства (загальна формула ns^2np^{1-6}) у IV періоді. Ga – $4s^24p^1$.

д) Bi – третій (рахуючи від Tl) елемент p -сімейства VI періоду. Bi – $6s^26p^3$.

е) U – третій (після Th) f -елемент VII періоду. Виходячи із загальної формули f -сімейства: $ns^2(n-1)d^1(n-2)f^{1-14}$, знаходимо: U – $7s^26d^15f^3$. Із шести електронів на валентній оболонці Урану два знаходяться на підрівні $7s$, третій, – на підрівні $6d$, останні – на підрівні $5f$. Атом Актинію (елементу, що дав назву всьому сімейству f -елементів VII періоду – актиноїди) має формулу $7s^26d^1$ і відноситься таким чином до d -сімейства.

Для короткого запису повної електронної формули атомів часто використовують символ інертного газу для позначення атомного остову – внутрішніх електронних шарів, що лежать під валентною оболонкою. Наприклад, повні електронні формули атомів, розглянутих в прикладі 5.10, можна записати таким чином: Ca – (Ar) $4s^2$, Ru – (Kr) $5s^24d^6$, Mn – (Ar) $4s^23d^5$, Ga – (Ar) $3d^{10}4s^24p^1$, Bi – (Xe) $4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$, U – (Rn) $7s^26d^15f^3$. При цьому після символу остову потрібно обов'язково указувати всі підрівні валентної оболонки, включаючи і повністю заповнені.

Стійка електронна структура атомів ряду d - і f -елементів може дещо відхилятися від викладених простих правил. Наприклад, електронну формулу атома Хрому – четвертого d -елементу в IV періоді за правилами слід було б записати так: $4s^23d^4$. Проте насправді реалізується конфігурація із заповненими по одному електрону п'ятьма $3d$ -орбіталями: Cr – $4s^13d^5$. Ця ситуація отримала назву «провал електрону» (у наведеному випадку – з $4s$ на $3d$ -підрівень). З цієї ж причини атоми металів підгрупи IB: Cu, Ag і Au – мають електронну формулу $ns^1(n-1)d^{10}$, а не $ns^2(n-1)d^9$. А в атомі Pd з $5s$ -підрівня «провалюються» обидва електрони: $5s^24d^8 \rightarrow (4s^24p^6)4d^{10}$. Тому паладій – єдиний елемент Періодичної системи, у якого значення n для електронів зовнішнього шару не співпадає з номером періоду.

Пояснюються «провали» електронів утворенням більш симетричних (і тому енергетично вигідних) повністю або наполовину заповнених підрівнів d і f (d^5 і d^{10} , f^7 і f^{14}). Особливо часто спостерігаються «провали» $(n-1)d^1 \rightarrow (n-2)f$ у сімействах f -елементів. Якщо вам потрібні точні електронні формули атомів d - і f -сімейств, звіряйтеся з довідковими таблицями!

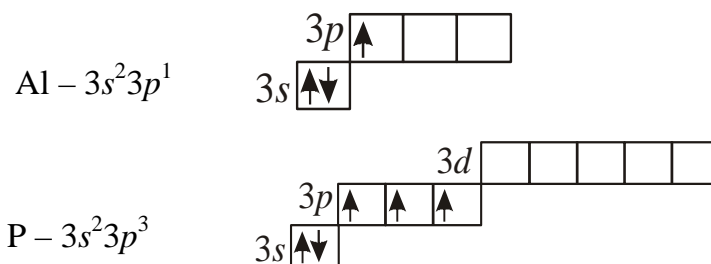
Контрольні питання. Чи правильне ствердження, що паладій лише як виняток знаходиться в V періоді таблиці Д.І. Менделєєва? Чи входить

підрівень $4d$, на який «провалюються» обидва його $5s$ електрона, у валентну оболонку, що заповнюється в IV періоді?

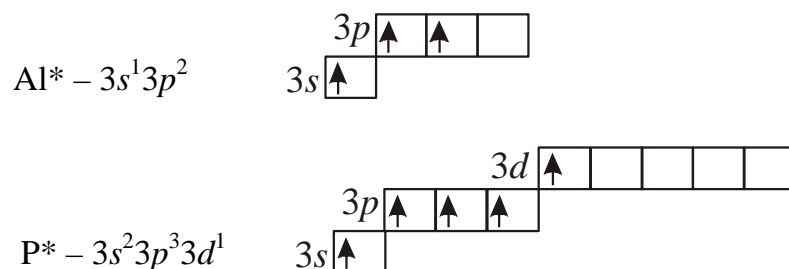
Електронна конфігурація атому в *незбудженому стані* (останній називають також основним або стаціонарним) змінюється при збудженні атому, що супроводжується зростанням його енергії. При тепловому або світловому (видимому і ультрафіолетовому) збудженні, що найчастіше зустрічається при перебігу хімічних реакцій, електронна пара на валентній орбіталі «розпарюється» і один з електронів переходить на вільну орбіталь більш високого за енергією підрівня в межах того ж енергетичного рівня.

Приклад 5.11. Складіть електронні формули і графічні схеми атомів Алюмінію і Фосфору в основному і збудженому станах.

Розв'язання. Складаємо електронні формули і схеми електронної структури атомів в основному стані:



У збудженому стані (позначається символом *) один із електронів пари $3s^2$ в атомі Алюмінію може перейти на вільну орбіталь підрівня $3p$. В атомі Фосфору всі $3p$ -орбіталі зайняті, але «розпарений» електрон може перейти на одну з орбіталей повністю вільного підрівня $3d$.



Контрольне питання. Чи можливе теплове збудження атомів: а) Карбону; б) Нітрогену? Чи знайдуться в атомі Нітрогену вільні орбіталі на зовнішньому енергетичному рівні?

При складанні електронних формул простих (тобто одноатомних) іонів необхідно враховувати *наступні правила їх утворення*:

а) прості аніони утворюються p -елементами, що відносяться до неметалів, шляхом повного заповнення p -підрівня до стійкої октетної

зовнішньої оболонки ns^2np^6 , що характерна для нейтральних атомів інертних газів. З елементів всіх інших сімейств лише Гідроген здатний утворювати стійкі аніони – гідрид-іони H^- ; при цьому його єдиний рівень повністю добудовується до $1s^2$;

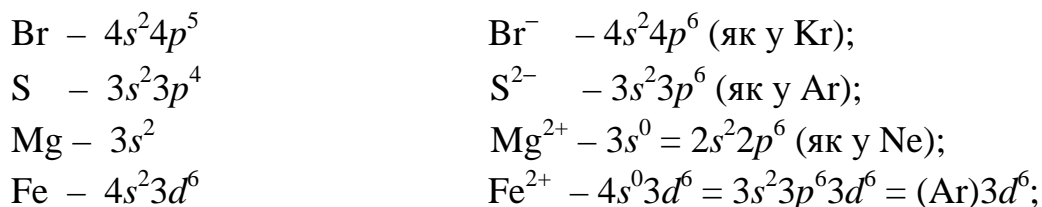
б) прості катіони утворюються при іонізації атомів металів (всіх електронних сімейств) до заряду, що не перевищує зазвичай +3 (рідко +4). Метали у вищих ступенях окиснення утворюють сполуки з сильно вираженим ковалентним характером і не існують у вигляді простих катіонів;

в) прості катіони s - і p -елементів утворюються шляхом віддачі валентних електронів в порядку, зворотному заповненню орбіталей електронами в атомах;

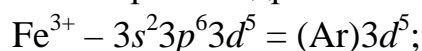
г) при утворенні катіонів d - і f -елементів спочатку видаляються електрони з підрівня ns зовнішнього рівня.

Приклад 5.12. Складіть електронні формули іонів Br^- , S^{2-} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} .

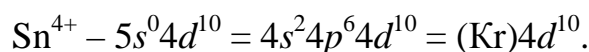
Розв'язання. Складаємо спочатку електронні формули нейтральних атомів, а потім додаємо (при утворенні аніонів) або видаляємо (при утворенні катіонів) відповідну кількість електронів, враховуючи наведені вище правила



(для d -елементу Fe спочатку видаляємо електрони із зовнішнього рівня $4s$). Для утворення іону Fe^{3+} видаляємо електрон з підрівня $3d$:



(спочатку видаляємо електрони з підрівня $5p$ – зворотний порядок – і вказуємо повністю заповнений $4d$ -підрівень – важливо підкреслити відмінність конфігурації Sn^{2+} від конфігурації $5s^2$ атому Sr, у якого підрівень $4d$ ще не заповнений). Далі, як і для d -елементу, видаляємо електрони з підрівня $5s$:



Контрольні питання. Іони Ca^{2+} , Cl^- і атом Ar мають однакову електронну структуру: $3s^2 3p^6$. Чи схожі їх хімічні властивості? Яка

характеристика елемента більш фундаментальна для визначення хімічної індивідуальності елемента: а) заряд ядра; б) кількість електронів в атомі?

6. ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН

Основні поняття і закони: періодичний закон; періодична система елементів, період, ряд, група, підгрупа; повні і неповні електронні аналоги; вищий, нижчий і проміжний ступені окиснення; енергії іонізації і спорідненості, електронегативність; металеві і неметалеві властивості; кислотно-основні властивості; взаємозв'язок властивостей і положення елемента в періодичній системі.

Перелік умінь: за електронною формулою атому знаходити положення елемента в періодичній системі: період, групу, підгрупу і навпаки; визначати повні і неповні електронні аналоги серед елементів даної групи; пояснювати характер зміни по періодах і групах періодичної системи найважливіших властивостей хімічних елементів і їх сполук: енергії іонізації і спорідненості до електрону, електронегативності, ступеня окиснення елементів у сполуках, металевих і неметалевих властивостей, кислотно-основних властивостей оксидів і гідроксидів; давати коротку загальну характеристику властивостей елемента і його сполук за положенням в періодичній системі.

Періодичність зміни властивостей хімічних елементів і їх сполук обумовлена періодичною повторюваністю будови зовнішніх, валентних електронних оболонок атомів при послідовному заповненні електронами атомних енергетичних рівнів і підрівнів. Сила наукового передбачення Д. І. Менделєєва виявилася у тому, що він відкрив *періодичний закон* (1869 р.) задовго до виявлення складної будови атомів. Розробка ядерної моделі атома (Е.Резерфорд, 1911) і основ квантової теорії атому (Н.Бор, 1913), доказ чисельної рівності порядкового номеру елемента в періодичній системі заряду атомного ядра (Ван ден Брук, Г. Мозлі, 1913) лягли в основу фізичної теорії періодичного закону і привели до сучасного його формулювання: ***властивості хімічних елементів, а також утворюваних ними простих і складних речовин знаходяться в періодичній залежності від заряду атомних ядер.***

Контрольні питання. У чому полягає принципова відмінність менделєєвського формулювання періодичного закону від сучасного? У яких випадках (їх три) порядок зростання порядкового номеру елементів не співпадає з порядком збільшення їх атомних мас?

Періодичний закон – фундаментальний закон Всесвіту і зберігає силу скрізь, де матерія існує у вигляді атомів. Він не має кількісного виразу у формі будь якого математичного рівняння. Наочним графічним відображенням періодичного закону є *періодична система елементів*, яку можна розглядати як своєрідну карту – діаграму електронної будови атомів елементів.

Сучасна періодична система включає більше 110 хімічних елементів, з яких в природних об'єктах виявлені 89, а інші (всі елементи, наступні за U – трансуранові елементи, а також Tc, Pm і At) синтезовані штучно за допомогою ядерних реакцій. У найбільш поширеній – короткій формі таблиці Д.І. Менделєєва виділяють *7 періодів* і *8 груп*, що включають відомі до теперішнього часу елементи. **Періодом називається сукупність розташованих в порядку зростання порядкового номера елементів, що починається лужним металом (Гідрогеном в першому періоді) і закінчується благородним газом.** В атомах елементів одного періоду заповнюються електронами орбіталі однієї і тієї ж валентної оболонки.

Кількість елементів в періодах закономірно зростає і, починаючи з другого, повторюється попарно: 2, 8, 8, 18, 18, 32, 32. Елементи великих періодів (починаючи з четвертого) підрозділяються крім того на два горизонтальні ряди.

У кожній групі елементи великих періодів підрозділяються на дві підгрупи: головну (А) і побічну (В). Елементи II і III малих періодів (типові елементи) у кожній з восьми груп відносяться до головних підгруп. Всі елементи *s*- і *p*-електронних сімейств входять в головні підгрупи (А), всі елементи *d*-сімейства – в побічні підгрупи (В). Елементи *f*-сімейств VI періоду (лантаноїди) і VII періоду (актиноїди) зазвичай включають в побічну підгрупу ШВ (у клітки La і Ac відповідно), а в розгорненому вигляді розміщують в додаткових рядах.

Особливу увагу слід приділити закономірностям взаємозв'язку електронної структури атома з положенням елементу в періодичній системі (табл. 6.1).

Таблиця 6.1

**Положення елементу в Періодичній системі
і електронна структура атома**

№	Положення в Періодичній системі	Форма взаємозв'язку	Характеристика електронної структури атома
1	Порядковий номер елементу $N_{\text{эл}}$	$N_{\text{эл}} = z_{\text{я}}$	Заряд ядра $z_{\text{я}}$ (число протонів), чисельно дорівнює загальній кількості електронів на всіх оболонках нейтрального атому
2	Номер періоду	$N_{\text{пер}} = n_{\text{зовн}}$	Головне квантове число n електронів зовнішньої оболонки; число електронних оболонок (шарів)
3	Номер групи	$N_{\text{гр}} = x + y$ (для s і p) $N_{\text{гр}} = x + u$ (для d при $u \leq 6$) $N_{\text{гр}} = 2 + 1 = 3$ (для f)	Загальне число валентних електронів а) для s - і p -елементів ns^xnp^y ($1 \leq x \leq 2, 0 \leq y \leq 6$); б) для d -елементів $ns^x(n-1)d^u$ (зазвичай $x=2$, рідше $x=1$, у Pd $x=0$; $1 \leq u \leq 10$)*; в) для f -елементів $ns^2(n-1)d^1(n-2)f^{1 \rightarrow 14}$
4	Підгрупи а) головні б) побічні в) вторинні побічні	А В Додаткові ряди	В атомах електронами заповнюються підрівні: s і p d f

*Слід запам'ятати розподіл d -елементів по групах при $u > 6$: а) при $6 \leq u \leq 8$ (s^2d^6, s^2d^7, s^2d^8) – триади VIII групи; б) при $u = 9$ (s^2d^9 або s^1d^{10}) – I група; в) при $u = 10$ (s^2d^{10}) – II група.

Приклад 6.1. Визначить положення в періодичній системі елементів, атоми яких мають наступні скорочені електронні формули: а) $6s^1$; б) $5s^25p^2$; в) $4s^23d^3$; г) $6s^25d^14f^1$.

Розв'язання. Користуючись співвідношеннями, наведеними в табл.6.1, визначаємо: а) $6s^1$ – s -елемент (із вигляду скороченої електронної формули) VI періоду (оскільки $n_{\text{зовн}} = 6$, як видно з електронної формули), I групи (оскільки на валентних орбіталях один електрон, $x=1$), головної підгрупи IA (як елемент s -сімейства), це ${}_{55}\text{Ca}$;

б) $5s^25p^2$ – p -елемент V періоду ($n_{\text{зовн}} = 5$), IV групи ($x + y = 2 + 2 = 4$), головної підгрупи IVA (як p -елемент), це ${}_{50}\text{Sn}$;

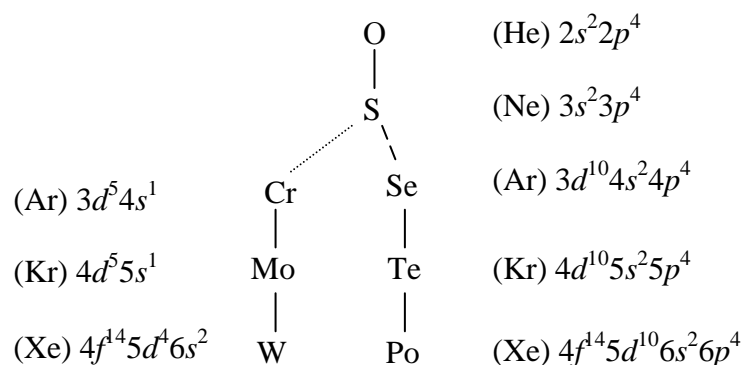
в) $4s^23d^3$ – d -елемент IV періоду ($n_{\text{зовн}} = 4$), V групи (загальна кількість валентних електронів $x + u = 2 + 3 = 5$), побічної підгрупи VB (як d -елемент), це ${}_{23}\text{V}$;

г) $6s^25d^14f^1$ – f -елемент VI періоду ($n_{\text{зовн}} = 6$), підгрупи ШВ (як f -елемент), перший (один електрон на f -підрівні) елемент ряду лантанодів – ${}_{58}\text{Ce}$.

В групах періодичної системи об'єднані елементи з однаковою загальною кількістю валентних електронів. Елементи однієї і тієї ж підгрупи проявляють ще глибшу в порівнянні з групою схожість хімічних властивостей, оскільки вони мають не тільки однакове число, але і однаковий тип валентних орбіталей і, тим самим, являються *електронними аналогами*. Розрізняють *повні* (подібна електронна будова у всіх ступенях окиснення) і *неповні* (подібна електронна структура лише при деяких, а не у всіх ступенях окиснення) електронні аналоги.

Приклад 6.2. Вкажіть повні і неповні електронні аналоги серед елементів VI групи і поясніть їх розподіл по підгрупах.

Розв'язання. Розмістимо елементи VI групи як у таблиці Д.І. Менделєєва і запишемо їх електронні формули



Загальне число валентних електронів в атомах кожного з даних елементів дорівнює шести (2+4 або 1+5), що і пояснює їх об'єднання в VI групі періодичної системи. З електронних формул видно, що всі ці елементи слід розбити на три групи повних електронних аналогів: а) типові елементи

малих періодів O – S із загальною формулою (IN) ns^2np^4 , де (IN) – символ електронних оболонок інертних газів, що завершують попередній період; б) інші елементи головної підгрупи Se-Te-Po, (IN) $(n-1)d^{10}ns^2np^4$; в) елементи побічної підгрупи Cr-Mo-W, (IN) $(n-1)d^4ns^2$ або при «провалі електрона»: (IN) $(n-1)d^5ns^1$. У Полонію і Вольфраму на відміну від решти елементів з'являється внутрішній завершений $(n-2)f^{14}$ підрівень, але він розташовується більш глибоко і тому не порушує загальний характер подібності валентних оболонок. Атоми елементів в кожній з трьох виділених груп мають подібну структуру зовнішніх валентних орбіталей у всіх можливих ступенях окиснення від нижчої HCO до вищої VCO.

У групах а) і б) аналогів: O, S, Se, Te і Po структури валентних оболонок подібні у всіх ступенях окиснення, окрім вищої. В останньому випадку після видалення всіх шести валентних електронів у O і S залишається стійкий електронний остов благородного газу, а у Se, Te і Po такий остов доповнений повністю заповненим $(n-1)d^{10}$ (а у Po також $(n-2)f^{14}$) підрівнем. З іншого боку, електронна структура валентних орбіталей атомів Cr, Mo і W відрізняється від структури типових елементів O і S у всіх ступенях окиснення, але подібна для VCO (остов благородного газу). На цій підставі O, S, Se, Te і Po об'єднують в одну, головну підгрупу VIA, а Cr, Mo і W – в іншу, побічну підгрупу VIB.

На приведеній вище схемі суцільні лінії зв'язують повні електронні аналоги, пунктирна – неповні аналоги в одній підгрупі (що розрізняються тільки у VCO), точки – неповні аналоги в різних підгрупах, подібні тільки у VCO.

Контрольні питання. Чи є у періодичній системі головні підгрупи, що об'єднують тільки повні електронні аналоги? Вкажіть їх. Пояснить різку відмінність властивостей металу Cr і неметалу S, об'єднаних в одну і ту ж VI групу, і, з іншого боку, хімічну схожість сірчаної H_2SO_4 і хромової H_2CrO_4 кислот, сульфату натрію $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ і хромату натрію $Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O$.

Не менше значення, ніж періодична повторюваність конфігурацій валентних орбіталей, і отже, властивостей елементів і їх сполук, має закономірний характер зміни властивостей при русі за періодами, групами, підгрупами і навіть за діагоналями таблиці Д.І. Менделєєва. Ці закономірності – краща основа для розуміння, систематизації і навіть прогнозу властивостей неосяжного світу хімічних речовин.

Валентність і ступінь окиснення (CO) елементу – одна з найважливіших хімічних властивостей. Запам'ятайте, що постійну (позитивну) ступінь окиснення в сполуках, що дорівнює номеру групи,

проявляють наступні елементи: *s*-елементи підгрупи ІА (лужні) і ІА (зокрема, лужно-земельні Ca, Sr, Ba), *p*-елементи В і АІ (ІІА), *d*-елементи підгруп ІІВ і ІІІВ (окрім Hg), що стоять на самому початку і кінці ряду з 10 *d*-елементів в кожному періоді. Постійну негативну $CO = -1$ проявляє в сполуках найбільш електронегативний зі всіх елементів – Флуор. Решта всіх елементів проявляє змінний ступінь окиснення.

Вищий ступінь окиснення (BCO) елементів позитивний і співпадає з номером групи, що дорівнює загальній кількості валентних електронів. Виключення: He, Ne (для них до нашого часу не виявлені хімічні сполуки) O, F, *d*-елементи у тріадах підгрупи VІІВ (тут BCO досягає номера групи +8 тільки у Os і Ru) і в підгрупі Купруму ІВ (тут BCO = +3, тобто більше, ніж номер групи).

Нижчий ступінь окиснення (НСО) в сполуках *p*-елементів ІV–VІІ груп негативний і дорівнює $N_{гр} - 8$ (пояснить, чому, якщо взяти до уваги особливу стійкість октетної електронної конфігурації ns^2np^6 і схильність атомів неметалів притягувати до себе «чужі» електрони).

НСО *d*-елементів визначається кількістю електронів на зовнішньому підрівні *ns* і в більшості випадків дорівнює +2. (Тривіальний випадок нульового ступеня окиснення елемента у простій речовині тут не враховується – мається на увазі НСО елемента в його сполуках).

Контрольні питання. Чи можуть метали проявляти негативні CO? Чому у елементів підгрупи ІВ, для яких характерний «провал» електрону, НСО дорівнює +1?

Зверніть увагу, що (не враховуючи виключень) при русі уздовж горизонтальних рядів таблиці Д.І. Менделєєва зліва направо різниця BCO і НСО і кількість можливих проміжних CO зростають.

Приклад 6.3. Вкажіть нижчий і вищий ступені окиснення наступних елементів: Na, Cl, Mn і наведіть приклади відповідних сполук.

Розв'язання. а) Na – елемент підгрупи ІА (лужний метал) і як такий має постійний ступінь окиснення, що дорівнює номеру групи: $НСО = BCO = +1$. Приклади сполук: Na_2O , NaOH, Na_2SO_4 ; б) Cl – *p*-елемент підгрупи VІІА, активний неметал. $НСО = N_{гр} - 8 = 7 - 8 = -1$. $BCO = N_{гр} = +7$. Приклади сполук Cl у НСО: HCl, $CaCl_2$. Приклади сполук Cl у BCO: Cl_2O_7 , $HClO_4$, $NaClO_4$; в) Mn – *d*-елемент підгрупи VІІВ і тому $НСО = +2$, а $BCO = +7$. MnO , $Mn(OH)_2$, $MnCl_2$ (CO = +2); Mn_2O_7 , $HMnO_4$, $KMnO_4$ (CO = +7).

На фундаментальному рівні всяке хімічне перетворення зводиться до перерозподілу електронної густини між атомами частинок, що взаємодіють.

Тому хімічні властивості елементів залежать, в першу чергу, від того, наскільки легко або важко їх атоми віддають «свої» або притягують «чужі» електрони. За цією ознакою елементи ділять перш за все на **метали** (їх атоми легко віддають валентні електрони і виявляють відновні властивості) і **неметали** (їх атоми достатньо легко приєднують до своєї валентної оболонки електрони інших атомів і виявляють окисні властивості).

Кількісною мірою цих властивостей (металевих або неметалевих, окисно-відновних) атомів є **енергія іонізації** E_i , **енергія спорідненості** $E_{сп}$ і **електронегативність** EN . Чим менше E_i , тим сильніше виражені металеві властивості. Чим більше $E_{сп}$, тим сильніше виражені неметалеві властивості. Чим вище EN , тим слабкіше металеві і сильніше неметалеві властивості елементу.

Як і будь-яка енергетична величина, E_i і $E_{сп}$ можуть бути виражені в розрахунку або на одну частинку, що зручніше в атомній фізиці, або на один моль речовини, що більш звичне в хімії. У першому випадку одиницею вимірювання найчастіше є **електрон-вольт** (eV), що дорівнює енергії, якої набуває електрон при проходженні різниці потенціалів $\Delta U = 1\text{В}$:

$$1\text{eV} = q_e \cdot \Delta U = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot 1\text{В} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

При розрахунку енергії на один моль речовини одному електрон-вольту відповідає

$$(1\text{eV}) \cdot N_A = (1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}) \cdot (6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}) = 96500 \text{ Дж/моль} = 96,5 \text{ кДж/моль}$$

що чисельно співпадає з числом Фарадея F – зарядом одного моля електрики (одного моля елементарних електричних зарядів).

Електронегативність може бути виражена у тих самих енергетичних одиницях. Наприклад, за Маллікеном $EN = (E_i + E_{сп})/2$. Проте в хімії частіше користуються відносними шкалами EN . Наприклад, в поширеній шкалі Л. Полінга приймається, що у Літію $EN = 1$, а у Флуору $EN = 4$, так що в другому періоді EN збільшується на 0,5 при переході до кожного подальшого елементу.

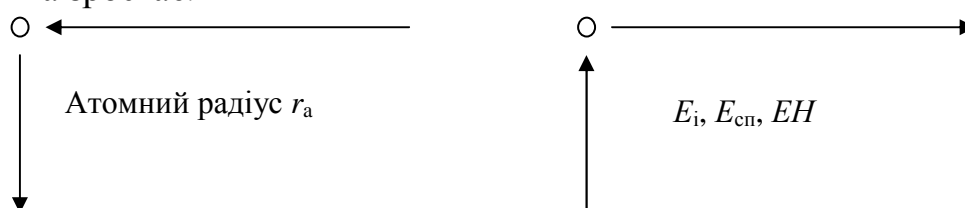
На величини E_i , $E_{сп}$ і EN найбільше впливають три чинники: а) заряд ядра $z_{я}$ (дорівнює $N_{ел}$); б) кількість електронів $N_{екр}$, що екранують ядро і тому знижують його ефективний заряд (тобто той, що діє реально) для даного валентного електрона; в) атомний радіус r_a . За законом Кулона: $E_i = q_e \cdot z_{эф}/r_a$, де q_e – електричний заряд електрона, $z_{эф} = (z_{я} - N_{екр})$ – ефективний заряд, що діє на даний електрон. Звідси випливає, що величина E_i тим більша, чим більший $z_{эф}$ і чим менший r_a . (Величини $E_{сп}$ і EN аналогічно залежать від цих чинників).

Основний внесок у величину $N_{\text{екр}}$ дають електрони внутрішніх оболонок атома, а електрони зовнішньої оболонки порівняно слабо екранують один одного. Тому при переміщенні зліва направо уздовж періода величина $z_{\text{еф}}$ зростає, оскільки $z_{\text{я}}$ збільшується із зростанням порядкового номера, а кількість електронів на внутрішніх шарах при цьому не змінюється, і величину $N_{\text{екр}}$ для оцінки можна прийняти сталою. Внаслідок цього і величина $r_{\text{а}}$ (дорівнює середній відстані валентних електронів від ядра) знижується в тому ж напрямі. Отже, величина E_i (і аналогічно $E_{\text{сп}}$ і EH) уздовж періода зростає зліва направо.

Контрольне питання. Як змінюється величина $z_{\text{еф}}$ із зростанням порядкового номера елемента? Чому дорівнює в даному наближенні величина $z_{\text{еф}}$ для атомів лужних металів?

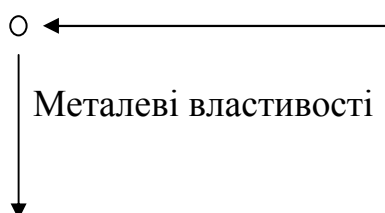
У головних підгрупах зверху вниз величина $z_{\text{еф}}$ практично не змінюється ($z_{\text{я}}$ росте, але відповідно росте і $N_{\text{екр}}$ за рахунок збільшення числа внутрішніх електронних оболонок, що ефективно екранують заряд ядра), а радіус атома $r_{\text{а}}$ збільшується. Отже, величини E_i , $E_{\text{сп}}$ і EH уздовж головних підгруп зверху вниз зменшуються.

Наочно і зручно для запам'ятовування можна представити характер зміни різних властивостей за допомогою умовних картинок, що наводяться нижче, – піктограм. Горизонтальні лінії позначають зміни уздовж періодів, вертикальні – уздовж головних підгруп. Стрілки вказують, в якому напрямі дана величина зростає.



Контрольне питання. Поясніть, як і чому розрізняються енергії іонізації у таких пар елементів: а) He і Li; б) Li і Be; в) Be і B; г) B і C.

За характером зміни E_i , $E_{\text{сп}}$ і EH легко зрозуміти і зміни металевих і неметалевих властивостей в Періодичній системі. Поясніть і запам'ятайте наведену нижче піктограму



Неметалеві властивості посилюються в протилежних напрямках.

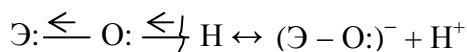
Більшість елементів Періодичної системи – метали. До них відносяться всі *s*-елементи (виключаючи Н і He), всі *d*- і *f*-елементи, а також менша частина *p*-елементів (та, що лежить лівіше і нижче за діагональ, що йде від В до At). Відповідно до піктограми найбільш активний метал знаходиться внизу і зліва – це Fr.

До неметалів відносяться *p*-елементи V–VIII груп (виключаючи Ві і Sb), а також С, Si (IVA), В (IIIA) і *s*-елемент I періоду Н. Найбільш активний неметал знаходиться в правому верхньому кутку – F.

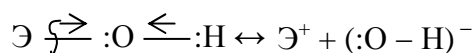
Як змінюються в Періодичній системі кислотно-основні властивості оксидів і гідроксидів елементів? Порівняйте структурні формули типових кисневмісної кислоти і основи:



У кожному гідроксиді є ланцюжок $\text{E} - \text{O} - \text{H}$. Залежно від того, в якому місці цього ланцюжка розривається зв'язок при дисоціації, розрізняють або кислоти (дисоціація з відщепленням іонів H^+):



або основи (дисоціація з відщепленням гідроксид-іонів OH^-):



У амфотерних гідроксидів міцність обох зв'язків в ланцюжку $\text{E} - \text{O} - \text{H}$ приблизно однакова і дисоціація можлива як за кислотним, так і за основним механізмом:



Чим більш електронегативний центральний атом Е, чим вище заряд і менше радіус його іона, тим сильніше він зміщує до себе валентні електрони від атома Н уздовж ланцюжка $\text{E} - \text{O} - \text{H}$ (напрямок цих зсувів показано вище на схемах стрілками) і тим більш ймовірний кислотний характер дисоціації. Це приводить до наступної зміни кислотно-основних властивостей уздовж періодів і головних підгруп



Прослідкуйте виконання цих закономірностей, проаналізувавши зміст табл. 6.2.

Таблиця 6.2

Кисотно-основні властивості оксидів і гідроксидів

Властивості оксидів і гідроксидів		
Основні	Амфотерні	Кислотні
Всі <i>s</i> -елементи (окрім H, He і Be); <i>d</i> -елементи у HCO (окрім Zn); всі <i>f</i> -елементи	<i>s</i> -елемент Be; <i>p</i> -елементи Al, Ga, In (ІІІА), Ge, Sn, Pb (ІVА); Zn і багато <i>d</i> -елементів у проміжних CO = +3, +4	Всі неметали; <i>d</i> -елементи V–VIII груп у BCO

Після вивчення матеріалу цієї теми, ви повинні давати характеристику основних властивостей хімічного елементу і його сполук за положенням елементу в Періодичній системі.

Дотримуйтесь наступної схеми:

- вкажіть період, групу, підгрупу, електронне сімейство, до яких відноситься елемент;
- покажіть розподіл всіх електронів атома елементу за рівнями, напишіть коротку електронну формулу, вкажіть валентні електрони;
- проаналізуйте величини E_i , $E_{\text{сп}}$ і EH елементу, зіставте їх з величинами для сусідніх елементів у періоді і підгрупі;
- оцініть металеві або неметалеві властивості елементу;
- визначить BCO і HCO, а також можливі проміжні ступені окиснення;
- напишіть формули оксидів і гідроксидів і охарактеризуйте їх кислотно-основні властивості.

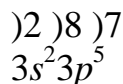
Приклад 6.4. На підставі положення в Періодичній системі опишіть і порівняйте властивості елементів ${}_{17}\text{Cl}$ і ${}_{25}\text{Mn}$. Додаткова інформація: проміжні CO у Cl: +1, +3, +5 (див. розділ «Хімічний зв'язок»), у Mn: +3, +4, +6.

Розв'язання. Для кожного з даних елементів відповідно до запропонованої схеми послідовно визначаємо:

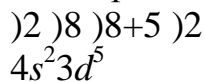
Хлор Cl

III період, VII група
головна підгрупа VIIA;
елемент *p*-сімейства

Розподіл електронів за рівнями і електронна формула:

**Манган Mn**

IV період, VII група
побічна підгрупа VIIB
елемент *d*-сімейства



У IV періоді Mn знаходиться значно лівіше Br – електронного аналога Cl. У свою чергу Cl в підгрупі стоїть вище Br. Отже, $E_{H_{Mn}} \ll E_{H_{Br}} \ll E_{H_{Cl}}$, тобто $E_{H_{Cl}}$ Хлора (а також E_i і $E_{сп}$) значно вище, ніж у Mn. Оскільки Cl розташований в правому верхньому кутку таблиці, це один з найбільш електронегативних елементів. Звідси визначаємо:

Cl
Активний неметал
 $BCO = N_{гр} = +7$
(як у *p*-елемента)

$HCO = N_{гр} - 8 = 7 - 8 = -1$
(як у *p*-елемента VII групи)

Mn
Метал (як *d*-елемент)
 $BCO = N_{гр} = +7$
(як у *d*-елемента, у якого на підрівні менше, ніж 6 електронів)
 $HCO = +2$
(як у *d*-елемента).

Записуємо формули оксидів і гідроксидів і аналізуємо кислотно-основні властивості

Хлор Cl

CO:	-1	+1	+3	+5	+7
Оксид	—*	Cl ₂ O	Cl ₂ O ₃	Cl ₂ O ₅	Cl ₂ O ₇
Гідроксид	—*	HClO	HClO ₂	HClO ₃	HClO ₄

кислоти (гідроксиди неметалів)

посилення кислотних властивостей

(зростання заряду і зменшення радіусу іона)

*– елемент в негативній CO не утворює оксидів і гідроксидів (чому?)

Манган Mn

CO:	+2	+3	+4	+6	+7
Оксид	MnO	Mn ₂ O ₃	MnO ₂	MnO ₃	Mn ₂ O ₇
Гідроксид	Mn(OH) ₂	Mn(OH) ₃	Mn(OH) ₄	H ₂ MnO ₂	HMnO ₄



основи

амфотерний

кислоти

посилення кислотних властивостей

посилення основних властивостей

(зниження заряду і збільшення радіусу іона).

7. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

Основні поняття і закони: хімічний зв'язок; енергія і довжина хімічного зв'язку; метод валентних зв'язків, типи хімічного зв'язку: ковалентний, іонний, металевий; донорно-акцепторний механізм утворення ковалентного зв'язку; перекривання орбіталей; напрямленість, насичуваність і полярність ковалентного зв'язку; гібридизація; валентний кут; ординарний, подвійний і потрійний зв'язок; σ - і π -зв'язки; ковалентність і валентність; дипольний момент; ступінь іонності.

Перелік умінь: визначати тип хімічних зв'язків, аналізувати механізм їх утворення; зображати перекривання атомних орбіталей, електронні схеми молекул і їх геометричну форму; оцінювати полярність зв'язків і молекул; встановлювати взаємозв'язок між типом хімічного зв'язку і властивостями речовин.

Хімічний зв'язок – сукупність взаємодій, що приводять до сполучення атомів в стійкі складні частинки (молекули, іони, радикали) і агрегати (кристали, стекла та інше). Ці взаємодії мають електричну природу і виникають при перерозподілі валентних електронів між атомами.

Основною умовою утворення хімічного зв'язку є зменшення енергії складної частинки в порівнянні з енергією ізольованих (що не взаємодіють) атомів. **Енергія, що виділяється при утворенні зв'язку, називається енергією хімічного зв'язку.** З розрахунку на один хімічний зв'язок його енергію зазвичай виражають в електронвольтах еВ ($1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$), а з розрахунку на моль зв'язків – у кДж/моль (1 eV відповідає $96,5 \text{ кДж/моль}$). Чим більше енергія хімічного зв'язку, тим зв'язок міцніший.

Іншою важливою характеристикою хімічного зв'язку є його довжина (l) – відстань між центрами (ядрами) хімічно зв'язаних атомів в їх стійких положеннях. Довжину зв'язку вимірюють в нанометрах ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). Зручною одиницею є також ангстрем Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ м} = 0,1 \text{ нм}$).

Найбільшого поширення набули два квантовомеханічні підходи до опису хімічного зв'язку: **метод молекулярних орбіталей** (МО) і **метод валентних зв'язків** (ВЗ). Метод МО розглядає стан електронів в молекулі – молекулярні орбіталі як багатоцентрові, такі, що охоплюють ядра всіх атомів, які входять в молекулу. Метод ВЗ представляє молекулу як систему двохцентрових молекулярних орбіталей, кожна з яких відповідає одному

зв'язку (одній рисці в структурній хімічній формулі) між двома сусідніми атомами в молекулі.

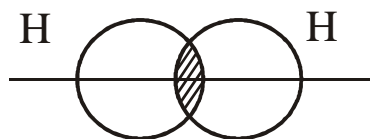
Залежно від характеру розподілу валентних електронів розрізняють три основні типи хімічного зв'язку. Якщо валентні електрони переважно локалізовані (знаходяться) між атомами, зв'язок називають **ковалентним**. Якщо ж валентні електрони локалізовані переважно на більш електронегативних атомах, зв'язок називають **іонним**. Нарешті, якщо валентні електрони повністю делокалізовані і вільно переміщуються по всьому об'єму кристала, зв'язок називають **металевим**.

Ковалентний зв'язок

В більшості випадків реалізуються два механізми утворення ковалентного зв'язку: 1) спаровування електронів двох атомів за умови протилежної орієнтації їх спинів; 2) донорно-акцепторна взаємодія, при якій загальною стає електронна пара одного з атомів (донора) за наявності енергетично вигідної вільної орбіталі іншого атома (акцептора).

Іншими словами, ковалентний зв'язок утворюється при перекриванні або атомних орбіталей (АО) з неспареними електронами, спіни яких протилежні, або вільною АО з такою АО, що містить пару електронів.

Розглянемо утворення молекули H_2 з атомів. Атоми Гідрогену мають електронну конфігурацію $1s^1$, тобто на s -орбіталях знаходяться неспарені електрони. Перекривання валентних АО, що веде до утворення МО в молекулі H_2 , можна зобразити графічно таким чином:



На схемах заштрихована *область перекривання* АО. Підвищена густина негативного електричного заряду електронів у цій області притягує позитивні заряди ядер атомів, чим і зумовлюється хімічний зв'язок. Чим більше область перекривання АО, тим міцніше зв'язок. При подальшому зближенні атомів з деякого моменту починають переважати сили відштовхування позитивно заряджених ядер і енергія системи підвищується. Оптимальна область перекривання відповідає мінімальній енергії і певній довжині зв'язку (рис. 7.1).

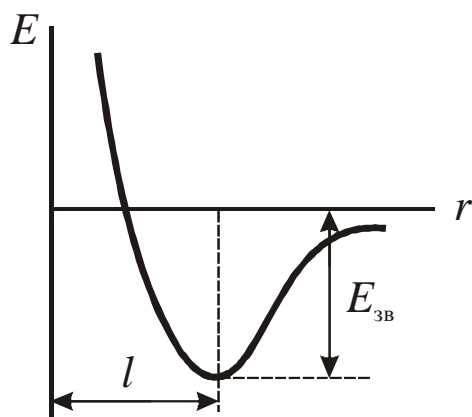


Рис. 7.1. Енергія системи із атомів водню: r – відстань між центрами атомів; E – енергія системи; l – довжина хімічного зв'язку; $E_{зв}$ – енергія хімічного зв'язку

Унаслідок спаровування валентних електронів між атомами Гідрогену утворюється один ковалентний зв'язок, який в структурних хімічних формулах зображають за допомогою риски між хімічно зв'язаними атомами: Н–Н.

Утворення молекули з атомів можна також представити у вигляді електронних схем, позначивши електрони зовнішніх енергетичних рівнів атомів точками. Тоді один ковалентний зв'язок позначається не

рисками, а парою точок: Н:Н.

Інший механізм утворення ковалентного зв'язку можна показати на прикладі утворення тієї ж молекули H_2 із іонів H^+ і H^- . Іон H^+ електронів не має і його АО $1s$ вільна: $1s \square$. Іон H^- містить два електрони, які займають $1s$ -орбіталь: $1s^2$ або $1s \uparrow\downarrow$

Між цими іонами можливе утворення ковалентного зв'язку за донорно-акцепторним механізмом:



Утворюється молекула з ковалентним зв'язком, який нічим не відрізняється від зв'язку, що виникає при утворенні молекули водню з атомів, окрім походження усупільненої електронної пари.

За способом перекривання АО і симетрії МО, що утворюється, розрізняють: σ -зв'язок, коли область перекривання лежить на лінії, що сполучає ядра атомів; π -зв'язок, якщо область перекривання лежить по обидві сторони від осі зв'язку – лінії, що сполучає ядра атомів. Такий зв'язок утворюється як кратний тільки після того, коли між атомами вже створений σ -зв'язок. Річ у тому, що у випадку π -зв'язку перекривання АО менш ефективно, тобто енергетично він менш вигідний, чим σ -зв'язок. δ -Зв'язок утворюється при перекриванні усіх чотирьох лопастей d -електронних орбіталей, розташованих в паралельних площинах (табл. 7.1).

Таблиця 7.1

Схеми перекриття орбіталей при утворенні σ -, π -, δ -зв'язків

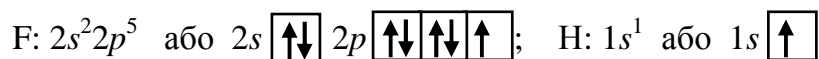
σ -зв'язок	π -зв'язок	δ -зв'язок

Утворення ковалентного хімічного зв'язку рекомендується розглядати в наступній послідовності:

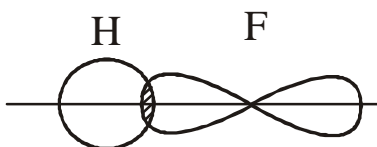
- записати короткі електронні формули атомів, що входять до складу молекули;
- зобразити графічні схеми валентних орбіталей і визначити, які з них беруть участь в утворенні ковалентних зв'язків;
- показати перекривання АО з урахуванням їх геометричної форми і орієнтації в просторі;
- записати структурну формулу частинки, що утворилася, за допомогою символів елементів і рисок, що позначають хімічні зв'язки;
- скласти електронну схему частинки, що утворилася.

Приклад 7.1. Опишіть утворення ковалентних зв'язків в молекулах: а) HF; б) H₂Te; в) H₃As; г) S₂.

Розв'язання. а) У молекулі HF хімічний зв'язок утворюється між атомами Гідрогену і Флуору. Їх електронні формули:

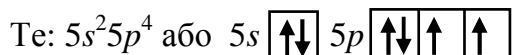


Отже, в утворенні ковалентного зв'язку братимуть участь s -орбіталь атома H і p -орбіталь атома F з неспареними електронами. Графічна схема перекривання орбіталей:

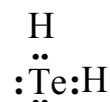
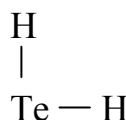
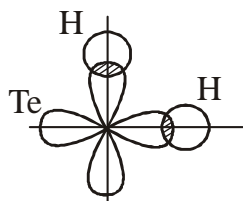


Структурна формула молекули: H–F, а електронна схема: $\text{H}:\ddot{\text{F}}:$

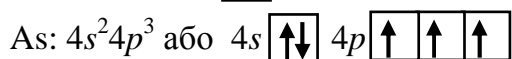
б) Електронні формули атомів:



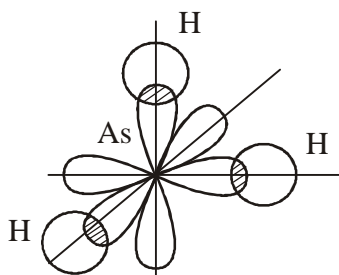
Якщо мати на увазі, що p -орбіталі орієнтовані уздовж декартових осей координат, перекривання АО, структурна формула і електронна схема має вигляд:



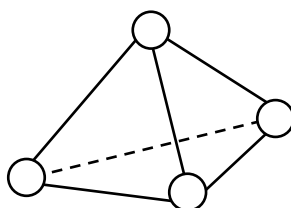
в) Електронні формули атомів:



У атома Арсена в утворенні хімічних зв'язків беруть участь всі три p -орбіталі:



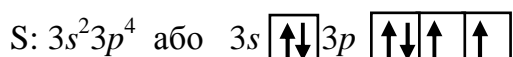
Така молекула має форму тригранної піраміди з кутами при вершині (атом As) 90° :



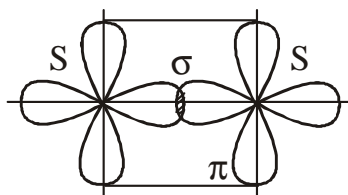
Електронна схема молекули H_3As має наступний вигляд:



г) Електронна формула атома Сульфура:



У кожного з атомів в утворенні зв'язку беруть участь по два електрони на p -орбіталях:



Атомні орбіталі, що перекриваються уздовж осі зв'язку, утворюють σ -зв'язок, а орбіталі p_z , що направлені вертикально, перекриваються поза міжцентровою лінією з утворенням π -зв'язку. Зверніть увагу, що одному π -зв'язку відповідають дві області перекривання. Таким чином, між атомами сірки утворився подвійний зв'язок: $S=S$ або



Контрольне питання. Як утворюються ковалентні зв'язки в молекулі азоту N_2 ?

Між атомами можливе утворення *простих (ординарних)* і *кратних*: подвійного і потрійного зв'язків. Ординарний зв'язок завжди є σ -зв'язком. Подвійний – один σ -зв'язок і один π -зв'язок. Потрійний – один σ -зв'язок і два π -зв'язки. Кратність ковалентного зв'язку може бути і дробною. Наприклад, він дорівнює $1/2$ в іонах H_2^+ і He_2^+ , $4/3$ в іонах NO_3^- і CO_3^{2-} . Такі випадки зручніше розглядати на основі методу МО.

З електронних схем видно, що з урахуванням всіх «усуспільнених» при утворенні зв'язків електронів атом Гідрогену набуває двохелектронної, а решта атомів – восьмиелектронної конфігурації. Такі конфігурації, відповідні електронним структурам атомів інертних газів, мають підвищену стійкість, що дуже важливо враховувати при аналізі хімічного зв'язку в частинках.

Наведені приклади показують, що геометрія молекул не довільна, а визначається орієнтацією АО, що беруть участь в утворенні зв'язків. Відповідно цьому говорять про *напрявленість* ковалентного зв'язку. Кути між осями хімічних зв'язків, що утворюються даним атомом, називаються *валентними кутами*.

Кількість ковалентних зв'язків, утворених даним атомом, називається його *ковалентністю*. Не слід плутати ковалентність і ступінь окиснення. Це не одне й те ж. Наприклад, в молекулі S_2 ковалентність сірки дорівнює двом, а її ступінь окиснення дорівнює нулю. Ковалентність визначається числом АО,

які беруть участь в утворенні зв'язків. При цьому слід враховувати як АО з неспареними електронами, так і АО з неподіленими електронними парами, а також вільні АО валентної оболонки.

Наприклад, атом Карбону в основному стані має два неспарені електрони ($2s \uparrow \downarrow 2p \uparrow \uparrow \square$). Проте він легко переходить в збуджений стан, що супроводжується розпаруванням електронної пари, і набуває електронної конфігурації $2s \uparrow 2p \uparrow \uparrow \uparrow$ з чотирма неспареними електронами. Таким чином, максимальна ковалентність Карбону дорівнює чотирьом і визначається кількістю АО з неспареними електронами. Атом Бору у збудженому стані ($B^*: 2s \uparrow 2p \uparrow \uparrow \square$) містить три неспарені електрони, одну вільну АО і може брати участь в утворенні зв'язку за донорно-акцепторним механізмом. Отже, максимальна ковалентність Бору також дорівнює чотирьом. А у атома Нітрогену ($N: 2s \uparrow \downarrow 2p \uparrow \uparrow \uparrow$) окрім трьох неспарених електронів є неподілена пара (атом N – донор електронів) і його максимальна ковалентність також дорівнює чотирьом.

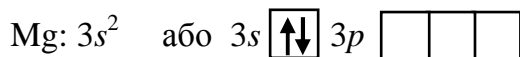
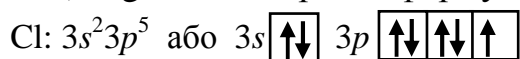
В утворенні зв'язків беруть участь АО тільки зовнішньої валентної оболонки. Так у атомів Карбону, Бору і Нітрогену зв'язки утворюються за участю тільки чотирьох АО другого енергетичного рівня, що обмежує можливі величини ковалентності цих атомів (не більше чотирьох). Ця властивість ковалентного хімічного зв'язку називається *насиченістю*. Насиченість і напрямленість ковалентного зв'язку обумовлюють склад молекули і її існування у вигляді дискретної частинки з певною структурою і геометрією.

У багатьох випадках атоми утворюють зв'язки за рахунок валентних електронів різних підрівнів, наприклад, *s*- і *p*-електронів. Не дивлячись на відмінність форм і енергій вихідних АО, зв'язки, що утворюються, можуть виявитися рівноцінними і симетричними. Ці факти пояснюються уявленнями про *гібридизацію* валентних орбіталей, згідно яким в таких випадках вихідні АО як би «змішуються» і утворюють нові орбіталі іншої форми. Останні називають *гібридними АО*, а сам процес їх утворення – гібридизацією. Кількість гібридних АО дорівнює кількості вихідних, а їх форма і енергія однакові і відрізняються від вихідних. Гібридні орбіталі розташовуються в просторі максимально симетрично. Гібридизація вимагає витрат енергії, які

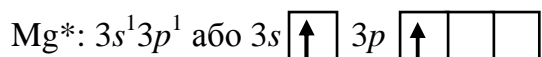
потім компенсуються за рахунок більшої енергії хімічних зв'язків, утворених гібридними АО.

Приклад 7.2. Визначить типи гібридизації АО центральних атомів і геометричну форму молекул: а) MgCl_2 ; б) GaCl_3 ; в) SnCl_4 (такі молекули існують в газових фазах).

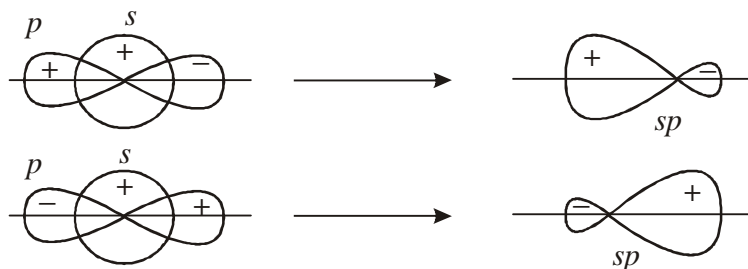
Розв'язання. а) MgCl_2 . Електронні формули атомів Cl і Mg:



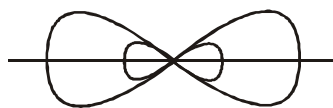
В утворенні зв'язку у атома Хлора бере участь одна p -орбіталь з неспареним електроном, а у атома Магнію в основному стані неспарених електронів немає. Зв'язки утворюють атоми Mg у збудженому стані:



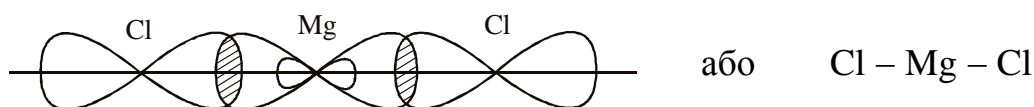
Із однієї s - і однієї p -орбіталі утворюються дві нові sp -гібридні атомні орбіталі:



які розташовуються симетрично, тобто під кутом 180° одна до однієї

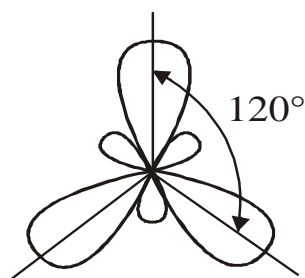


Отже, зв'язки, що утворюються за участю цих орбіталей, також розташовуються під кутом 180° :

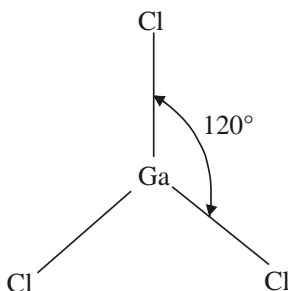


б) GaCl_3 . Комбінація однієї s - і двох p -орбіталей приводить до утворення трьох sp^2 -гібридних АО (вказіть вихідні АО, розглянув електронну структуру основного і збудженого стану атома Ga), розташованих під кутом 120° :

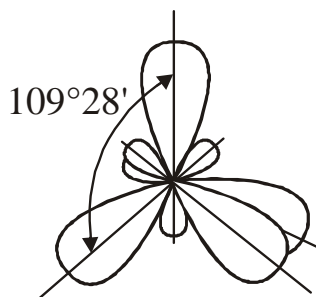
Отже, молекула GaCl_3 має форму рівнобічного трикутника з



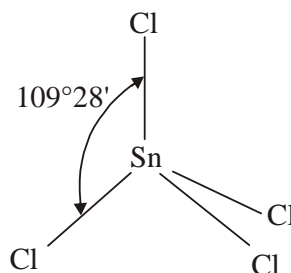
валентними кутами 120° :



в) SnCl_4 . Комбінація однієї s - і трьох p -орбіталей (розгляньте атом Стануму у збудженому стані) приводить до sp^3 -гібридизації, при якій чотири гібридних орбіталі симетрично орієнтовані в просторі до чотирьох вершин правильного чотирикутника – тетраедра, тобто під кутом $109^\circ 28'$:



Отже, молекула SnCl_4 має аналогічну будову з валентними кутами $109^\circ 28'$:



Окрім розглянутих, можливі і інші типи гібридизації, у тому числі і за участю d -орбіталей (sp^2d , sp^3d^2 і інші), і конфігурації (квадрат, октаедр і інші) молекул і іонів, що відповідають ним.

Для пояснення близькості валентних кутів до тетраедрів в молекулах аміаку NH_3 ($\angle \text{HNN} = 107,3^\circ$), води H_2O ($\angle \text{HOH} = 104,5^\circ$) і в деяких інших молекулах, передбачається, що гібридизуються і АО валентної оболонки, які безпосередньо не беруть участь в утворенні зв'язків і містять неподілену пару електронів. Наприклад, в молекулі води атом Оксигену має електронну конфігурацію $2s \uparrow\downarrow$ $2p \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$.

У гібридизації окрім двох *p*-орбіталей з неспареними електронами, що утворюють зв'язок з атомами Гідрогену, беруть участь і АО $2s$ і $2p$ з неподіленими електронними парами. Звідси тип гібридизації sp^3 і валентний кут повинен бути близьким до 109° . Зменшення цього кута пояснюється міжелектронним відштовхуванням, яке найсильніше між неподіленими парами електронів або неподіленими парами і електронами, що беруть участь в утворенні зв'язків. Описане явище найбільш характерне для елементів другого періоду. Дійсно, вже в молекулі H_2S валентний кут близький до 90° , тобто до кута між негібридизованими АО ($\angle \text{HSH} = 92,2^\circ$).

Важливою властивістю хімічного зв'язку є його **полярність**. Якщо хімічний зв'язок утворений атомами з однаковою електронегативністю (EN), то електронна пара розташовується симетрично відносно обох атомів. Такий зв'язок називається неполярним (наприклад $\text{H}-\text{H}$). Якщо ж EN атомів різна, то електрони зміщуються до атома з більшою EN . Таке зміщення електронів називається **поляризацією** хімічного зв'язку, а сам зв'язок називається полярним (наприклад, $\text{H}-\text{Cl}$). Ступінь полярності визначається різницею EN . Чим більше ΔEN атомів, тим вище полярність хімічного зв'язку.

Поляризація хімічного зв'язку приводить до появи на атомах надлишкових зарядів, рівних за величиною і протилежних за знаком ($\text{H}^{+\delta}:\text{Cl}^{-\delta}$). Центри тяжіння цих зарядів знаходяться на відстані, що дорівнює довжині хімічного зв'язку (l). Таким чином, виникає дипольний момент, що є кількісною характеристикою полярності хімічного зв'язку, величина якого розраховується за формулою:

$$\vec{\mu} = l \cdot \delta$$

Тут стрілка указує на векторний характер дипольного моменту. Його напрям за домовленістю співпадає з напрямом зміщення електронів ($\text{H} : \text{Cl}$).

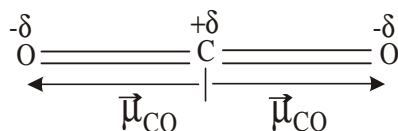
Порядок величини $\vec{\mu}$ можна знайти, якщо прийняти $l = 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$, а δ прийняти за порядком величини таким, що дорівнює заряду електрона (10^{-19}

Кл), тобто $\vec{\mu} = 10^{-10} \cdot 10^{-19} = 10^{-29}$ Кл·м. Одиницею вимірювання дипольного моменту є дебай (Д): $1\text{Д} = 3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

Дипольний момент молекули є векторною сумою дипольних моментів всіх хімічних зв'язків. Результат додавання залежить від геометрії молекул.

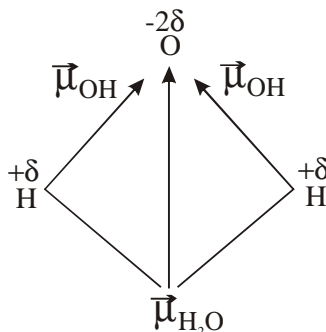
Приклад 7.3. Чи полярні молекули: а) CO_2 ; б) H_2O ?

Розв'язання. а) Молекула CO_2 має лінійну будову:



Кожний зі зв'язків С–О полярний ($\vec{\mu}_{\text{CO}} \neq 0$), але сумарний дипольний момент молекули дорівнює нулю ($\vec{\mu} = 0$), тобто вона неполярна, оскільки дипольні моменти двох зв'язків С–О рівні за модулем і протилежні за напрямком. У загальному випадку молекули з центром симетрії є неполярними.

б) Молекула води має кутову будову і дипольні моменти двох зв'язків О–Н, як видно зі схеми, складаються векторно в значний сумарний дипольний момент молекули:

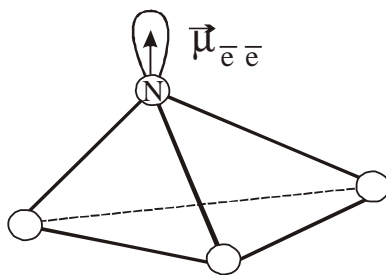


Таким чином, молекула H_2O полярна.

Контрольне питання. Чи вірне ствердження, що якщо всі зв'язки в молекулі полярні, то і молекула полярна?

На величину дипольного моменту молекули сильно впливають неподілені електронні пари валентної оболонки. Наприклад, в сполуках тривалентного азоту сумарний дипольний момент може або збільшуватися, якщо сумарний дипольний момент хімічних зв'язків має такий же напрям, як і дипольний момент, пов'язаний з неподіленою парою електронів ($\vec{\mu}_{\text{e}^-}$), або

зменшуватися, якщо сумарний дипольний момент хімічних зв'язків спрямований протилежно.



Контрольне питання. Поясніть, чому дипольний момент молекули NH_3 складає 1,47 Д, а молекули NF_3 – 0,21 Д, хоча за величинами EH можна було б чекати більшу полярність молекули NF_3 ?

Іонний зв'язок

Іонний зв'язок можна розглядати як граничний випадок повної поляризації ковалентного зв'язку. Якщо різниця електронегативностей за Полінгом ΔEN атомів, що створюють зв'язок, більше 2, то можна вважати, що електрони практично повністю переходять до атома з більшою EH ($\text{Na} \rightarrow \text{Cl}$) і атоми перетворюються на іони (Na^+Cl^-). Хімічний зв'язок в цьому випадку здійснюється за рахунок сил електростатичної взаємодії між протилежно зарядженими іонами. Цей зв'язок, на відміну від ковалентного, *не характеризується напрямленістю і насиченістю* (у тому розумінні, яке ми вкладали в ці терміни при розгляді ковалентного зв'язку). Кількість іонів протилежного заряду, яке може розташуватися навколо даного іона, визначається, головним чином, розмірами іонів, що взаємодіють.

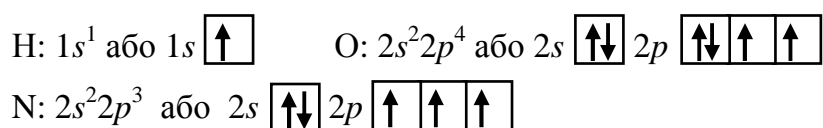
Для кристалічних іонних сполук поняття окремих молекул, наприклад, молекули NaCl , втрачає сенс, і весь кристал можна розглядати як гігантську молекулу, що складається з величезного числа іонів: Na_nCl_n . Запис NaCl , що використовується, вказує тільки на співвідношення іонів Na^+ і Cl^- в кристалічній ґратці. Його називають *формульною одиницею*.

Звичайно, електрони повністю не переходять від одного атома до іншого навіть у разі великих ΔEN . Тому для характеристики хімічного зв'язку часто використовують поняття ступеня іонності, яка показує (у долях одиниці або відсотках) ступінь зміщення електронів від одного атома до іншого. Чим більше ΔEN , тим вище ступінь іонності хімічного зв'язку.

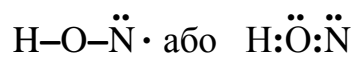
У деяких молекулах одночасно утворюються ковалентні і іонні хімічні зв'язки. Загальне число хімічних зв'язків, утворених даним атомом, називається *валентністю*.

Приклад 7.4. Розгляньте утворення хімічних зв'язків і визначить валентність і ковалентність Нітрогену і Сульфуру в молекулах нітратної (азотної) HNO_3 і сульфатної (сірчаної) H_2SO_4 кислоти.

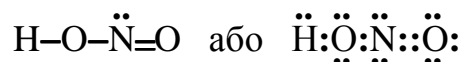
Розв'язання. а) Молекула азотної кислоти складається з атомів Гідрогену, Оксигену і Нітрогену. Їх електронні формули:



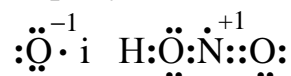
Один з атомів Оксигену за рахунок своїх неспарених електронів утворює ковалентні зв'язки з атомом Гідрогену і Нітрогену, які виділяють для утворення цих зв'язків по одному неспареному електрону:



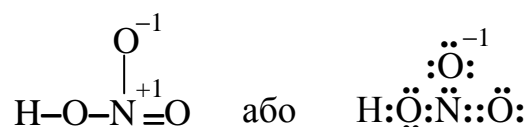
Неспарені електрони Нітрогену, що залишилися, беруть участь в утворенні двох ковалентних зв'язків з другим атомом Оксигену:



Один з електронів неподіленої пари Нітрогену переходить до третього атома Оксигену. В результаті атом Нітрогену стає позитивно (+1), а Оксигену – негативно (–1) зарядженими. Крім того, у цих атомів виявляється по одному неспареному електрону

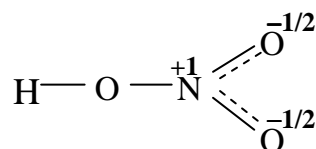


Між третім атомом Оксигену і атомом Нітрогену утворюються два зв'язки. Один – ковалентний при усупільненні неспарених електронів, другий – іонний. Молекулу азотної кислоти можна зобразити наступною схемою:



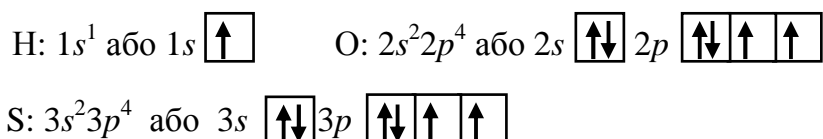
Таким чином, Нітроген утворює чотири ковалентні зв'язки і один іонний, і його загальна валентність дорівнює п'яти.

Звичайно, зображена структура є умовною. Фактично в молекулі HNO_3 негативний заряд і один ковалентний π -зв'язок рівномірно розподілені між двома атомами Оксигену так, що кратність кожного з двох зв'язків Нітрогену з «кінцевими» атомами Оксигену дорівнює 1,5:

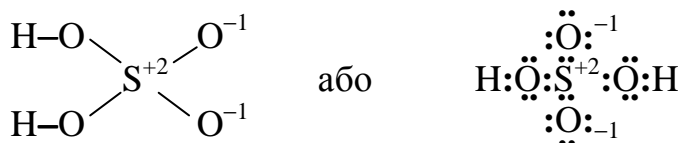


Проте описана процедура дозволяє легко визначити дійсну валентність центрального атома.

б) У молекулі сірчаної кислоти в утворенні хімічних зв'язків беруть участь два атоми Оксигену і один атом Сульфуру, які мають наступні електронні конфігурації:



Послідовно застосовуючи описаний вище метод, можна показати (зробіть це самостійно), що структурна формула і електронна схема молекули сірчаної кислоти мають вигляд:



Контрольне питання. Визначить валентність і типи хімічних зв'язків Фосфору в ортофосфорній кислоті H_3PO_4 і Хлору в хлорній кислоті HClO_4 .

8. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

Основні поняття і закони: термодинамічна система; термодинамічний стан; параметри стану; функція стану; внутрішня енергія, ентальпія, ентропія, енергія Гіббса, енергія Гельмгольца; стандартний стан; процес, самочинний процес; тепловий ефект процесу, екзотермічні і ендотермічні реакції, термохімічні рівняння; закон збереження енергії, закон Гесса, принцип зростання ентропії.

Основні уміння: розраховувати теплові ефекти реакцій; визначати напрями самочинного перебігу реакцій; користуватися довідковою термохімічною літературою.

Методи хімічної термодинаміки в курсі загальної хімії застосовують, головним чином, для розв'язання завдань двох типів: а) визначення теплових ефектів реакцій; б) визначення напрямку самочинного перебігу реакції (можливості або неможливості самочинного перебігу реакції в даному напрямі). Предметом розгляду в термодинаміці є *система* – макроскопічна сукупність взаємодіючих матеріальних об'єктів, яка відокремлена від зовнішнього світу реальною або уявною межею. Нескінченне різноманіття можливих взаємодій системи з навколишнім середовищем може бути зведене до обміну енергією і речовиною, що перебігає між ними.

Обмін енергією здійснюється в двох якісно різних формах – у формі теплоти і у формі роботи. *Теплота* є мірою енергії, що передається у вигляді хаотичного руху мікрочасток без подолання зовнішніх сил. *Робота* служить мірою енергії, переданої в результаті впорядкованих переміщень частинок або тіл в силових полях (таких як гравітаційне, електричне, магнітне і інше).

Сукупність всіх фізичних і хімічних властивостей системи відображається поняттям стану системи. *Стан системи* характеризується параметрами стану (такими величинами як температура T , тиск P , концентрації речовин C і інше).

Найменшу кількість параметрів, необхідну і достатню для однозначного завдання термодинамічного стану системи, відносять до *незалежних параметрів стану*. Наприклад, стан одного моля ідеального газу однозначно визначається двома незалежними параметрами: температурою T і тиском P або температурою T і об'ємом V . Термодинамічний стан вважається заданим, якщо вказані значення всіх незалежних параметрів стану.

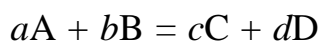
Будь-який *процес* розглядається в термодинаміці як зміна стану системи – перехід її з початкового стану (1) в кінцевий стан (2). Наприклад, коли розглядають необоротну хімічну реакцію, початковий стан системи відповідає суміші вихідних речовин, а кінцевий – суміші продуктів реакції, що узяті при певній температурі і тиску.

Величина, значення якої однозначно визначається для кожного стану системи незалежно від способу його досягнення, називається *функцією стану*. Зміна будь-якої функції стану Φ не залежить від шляху процесу,

тобто від того, через які проміжні стани або стадії вона перебігає, а залежить тільки від початкового (1) і кінцевого (2) станів системи:

$$\Delta\Phi = \Phi_2 - \Phi_1 \quad (8.1)$$

Для хімічної реакції загального вигляду:



(тут А, В, С і D – хімічні формули речовин; a , b , c , і d – стехіометричні коефіцієнти) **зміна деякої функції стану Φ дорівнює сумі значень цієї функції для продуктів реакції С і D (кінцевий стан 2) мінус сума значень функції Φ для вихідних речовин А і В (початковий стан 1):**

$$\Delta\Phi = (c \cdot \Phi_C + d \cdot \Phi_D) - (a \cdot \Phi_A + b \cdot \Phi_B) \quad (8.2)$$

Інакше цю формулу записують так:

$$\Delta\Phi = \sum_{\text{прод}} n_j \cdot \Phi_j - \sum_{\text{вих}} n_i \cdot \Phi_i \quad (8.3)$$

де

$$\Phi_1 = \sum_{\text{вих}} n_i \cdot \Phi_i = a \cdot \Phi_A + b \cdot \Phi_B$$

$$\Phi_2 = \sum_{\text{прод}} n_j \cdot \Phi_j = c \cdot \Phi_C + d \cdot \Phi_D$$

Тут n_i і n_j – стехіометричні коефіцієнти (числа моль) вихідних речовин (i) і продуктів реакції (j), підсумовування за вихідними речовинами і продуктами позначене знаками $\sum_{\text{вих}}$ і $\sum_{\text{прод}}$ відповідно.

Контрольне питання. Покажіть, що зміни будь-якої функції стану Φ для зворотної (\leftarrow) і для прямої (\rightarrow) хімічної реакції зв'язані співвідношенням:
 $\Delta\overset{\leftarrow}{\Phi} = -\Delta\overset{\rightarrow}{\Phi}$.

Не всі величини є функціями стану. Наприклад, робота A і теплота Q такими не являються: вони залежать від шляху процесу і тому характеризують сам процес, а не стан системи.

До найважливіших термодинамічних функцій стану відносяться: **внутрішня енергія U , ентальпія H , ентропія S , енергія Гіббса G , енергія Гельмгольца F** (див. табл. 8.1).

Кожна з функцій стану залежно від умов (термодинамічного стану) може приймати нескінченну безліч значень. У довідниках приводять їх значення для спеціально встановленого стандартного стану при стандартній температурі.

Таблиця 8.1

Основні функції хімічної термодинаміки

Функція	Розмірність		Взаємозв'язок з іншими функціями	Основне застосування для процесів
	для речовин	для реакцій		
<i>А. Визначення теплових ефектів процесів:</i>				
1. Внутрішня енергія U	кДж/моль	кДж		а) для ізохорно-ізотермічного процесу ($V, T - \text{const}$) $\Delta U = Q_V$
2. Ентальпія H	кДж/моль	кДж	$H = U + P \cdot V$	б) для ізобарно-ізотермічного процесу ($P, T - \text{const}$) $\Delta H = Q_P$
<i>Б. Визначення можливості самочинного перебігу процесів:</i>				
3. Ентропія S	Дж/(К·моль)	Дж/К	$S = k \cdot \ln W$	а) в ізольованій системі $\Delta S > 0$
4. Енергія Гіббса G	кДж/моль	кДж	$G = H - T \cdot S$	б) для ізобарно-ізотермічного процесу ($P, T - \text{const}$) $\Delta G < 0$
5. Енергія Гельмгольца F	кДж/моль	кДж	$F = U - T \cdot S$	в) для ізохорно-ізотермічного процесу ($V, T - \text{const}$) $\Delta F < 0$

Стандартним станом речовини при даній температурі T називається його стан у вигляді чистої речовини в точно вказаних агрегатному стані і модифікації при тиску 1 атм (101,3 кПа або 760 мм рт.ст.). Як **стандартну температуру** приймають 298,15 К (25°C). Для позначення стандартного стану до символу величини додають верхній індекс °, температуру вказують нижнім індексом, наприклад: ΔH_T° , ΔG_{1000}° , S_{298}° .

Зверніть увагу, що величини ΔH , ΔU , ΔG і ΔF речовин завжди вимірюють не абсолютно, а відносно деякого умовно вибраного стану. Як останній прийнятий стандартний стан простих речовин в їх стійких модифікаціях при 298 К. У вказаному стані простої речовини кожна з перерахованих величин приймається рівною нулю:

$$\Delta U_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ = \Delta G_{298}^\circ = \Delta F_{298}^\circ = 0.$$

Внаслідок цього ентальпія (так само як і ΔU , ΔG або ΔF) складної речовини (сполуки) є *ентальпією* реакції її *утворення* з простих речовин.

На відміну від цього, величина ентропії S речовини вимірюється не відносно, а абсолютно (тому в її позначенні відсутній знак приросту Δ) на підставі того положення, що ентропія індивідуальної кристалічної речовини при наближенні до абсолютного нуля температури прагне до нуля: $S_0 = 0$.

У хімії термодинамічні функції речовин відносяться зазвичай до одного моля.

Термодинаміка хімічних реакцій характеризується зміною термодинамічних функцій (ΔH , ΔS , ΔG і так далі) при їх перебігу. Стандартною ентальпією ΔH_T° (ентропією ΔS_T° , енергією Гіббса ΔG_T° і так далі) реакції називають зміну функції стану при перебігу реакції за стандартних умов, коли кожна з вихідних речовин і кожен з продуктів знаходиться в стандартному термодинамічному стані. Зверніть увагу, що ентальпія або енергія Гіббса речовини і зміни цих функцій в реакціях позначаються однаково: ΔH або ΔG . Не плутайте їх!

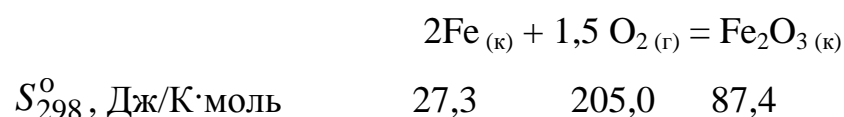
Контрольні питання. Чи вірно наступне ствердження: стандартна ентальпія складної речовини дорівнює стандартній ентальпії реакції утворення одного моля цієї речовини з простих речовин, узятих в їх стійких станах? Чи справедливе аналогічне ствердження для ентропії?

Приклад 8.1. Розрахуйте зміну ентропії при окисненні заліза до Fe_2O_3 у стандартних умовах при 298 К.

Розв'язання. Завдання такого типу вирішують, безпосередньо використовуючи основну властивість функції стану. Рівняння (8.3) слід записати не для довільної (Φ), а для даної функції стану, в нашому випадку – для ентропії S ($\Phi = S$):

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \sum_{\text{прод}} n_j \cdot S_j - \sum_{\text{вих}} n_i \cdot S_i \quad (8.4)$$

Знаходимо в довідкових таблицях стандартні ентропії S_{298}° для всіх речовин, що беруть участь в реакції (значення S_{298}° записуємо під формулами відповідних речовин в рівнянні реакції):



Підставляємо в рівняння (8.4) конкретні значення ентропії і стехіометричних коефіцієнтів для кожного з учасників реакції і обчислюємо зміну ентропії при перебігу хімічної реакції (більш стисло – ентропію реакції):

$$\Delta S_{298}^{\circ} = (1 \cdot S_{298, \text{Fe}_2\text{O}_3}^{\circ}) - (2 \cdot S_{298, \text{Fe}}^{\circ} + 1,5 \cdot S_{298, \text{O}_2}^{\circ}) = 87,4 - (2 \cdot 27,3 + 1,5 \cdot 205,0) = -274,7 \text{ Дж/К}$$

Відповідь: $S_{298}^{\circ} = -274,7 \text{ Дж/К}$.

Аналогічно розраховують для хімічних реакцій ΔH , ΔG і зміну будь-якої іншої функції стану, якщо відомі значення цієї функції для продуктів реакції і вихідних речовин.

Порівняйте розмірності ΔS і S . Зверніть увагу, що зміни функцій стану в реакціях відносяться не обов'язково до одного моля, а до тих кількостей речовин, що вказані коефіцієнтами в рівнянні реакції. У розглянутому прикладі значення $S_{298}^{\circ} = -274,7 \text{ Дж/К}$ відноситься до 1 моль Fe_2O_3 , що утворюється або до 2 моль Fe , що прореагував, або до 1,5 моль кисню, що вступив в реакцію.

Як вже відмічалось, теплота і робота не є функціями стану і в загальному випадку залежать від шляху процесу. Проте якщо ми однозначно вказуємо цей шлях, величини A і Q можна виразити через зміни функцій стану.

Для ізобарно-ізотермічних ($P, T = \text{const}$) і ізохорно-ізотермічних ($V, T = \text{const}$) процесів, що найчастіше зустрічаються на практиці, **теплові ефекти реакцій дорівнюють відповідно змінам ентальпії і внутрішньої енергії:**

$$Q_p = \Delta H \quad Q_V = \Delta U$$

(якщо єдиним видом роботи, що виконує система, є робота розширення проти сил зовнішнього тиску).

Ізобарні умови відповідають проведенню реакції у відкритій або негерметичній апаратурі – процес здійснюється при атмосферному тиску, який можна зазвичай вважати сталим за час перебігу реакції. Ізохорні умови реалізуються при проведенні реакцій в герметичній апаратурі (у автоклавах і інше).

Внутрішня енергія U визначається внутрішнім станом системи і складається з кінетичної енергії руху і потенційної енергії взаємодії

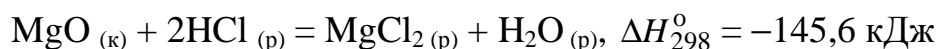
частинок, що складають систему (молекул, атомів, іонів, електронів, протонів, нейтронів і так далі). З повної енергії системи у внутрішню енергію не входять кінетична енергія руху і потенційна енергія в зовнішніх силових полях системи як цілого, тобто енергія таких взаємодій системи із зовнішнім середовищем, в яких її можна представити матеріальною точкою і нехтувати її корпускулярною структурою.

Ентальпія H – функція стану, що включає внутрішню енергію і енергію, що витрачається на роботу розширення проти сил зовнішнього тиску.

Зверніть увагу на правило знаків для теплових ефектів. Для екзотермічної реакції (теплота виділяється системою, енергія її знижується) $\Delta U < 0$ або $\Delta H < 0$. Для ендотермічної реакції (система поглинає теплоту, енергія її підвищується) $\Delta U > 0$ або $\Delta H > 0$.

Хімічні рівняння, в яких вказані теплові ефекти реакцій ΔH або ΔU , називаються **термохімічними рівняннями**.

Наприклад:



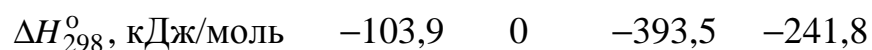
Тут перша реакція екзотермічна, а друга – ендотермічна.

У термохімічних рівняннях важливо точно вказувати стан речовини: «к» – кристалічний, «р» – рідкий, розчин, «г» – газоподібний.

За величинами ΔH_{298}° речовин, що наведені в довідниках, можна розрахувати теплові ефекти реакції за стандартних умов при 298 К. Теплові ефекти реакцій порівняно слабо залежать від температури і при інших температурах їх можна приймати приблизно рівними $\Delta H_T^{\circ} \approx \Delta H_{298}^{\circ}$.

Приклад 8.2. Визначить теплоту, що виділяється при згорянні одного кубометра (умови нормальні) пропану C_3H_8 при атмосферному тиску.

Розв’язання. За умовою потрібно визначити тепловий ефект при постійному тиску, що дорівнює зміні ентальпії реакції



Узявши із довідника значення ΔH_{298}° для речовин, що беруть участь в реакції, обчислюємо за рівнянням (8.3) (при $\Phi = H$) зміну ентальпії в хімічній реакції

$$\begin{aligned}\Delta H_{298(\text{х.р.})}^{\circ} &= (3 \cdot \Delta H_{298, \text{CO}_2}^{\circ} + 4 \cdot \Delta H_{298, \text{H}_2\text{O}}^{\circ}) - (\Delta H_{298, \text{C}_3\text{H}_8}^{\circ} + 5 \cdot \Delta H_{298, \text{O}_2}^{\circ}) = \\ &= [3 \cdot (-393,5) + 4 \cdot (-241,8)] - [(-103,9) + 5 \cdot 0] = -2043,8 \text{ кДж}\end{aligned}$$

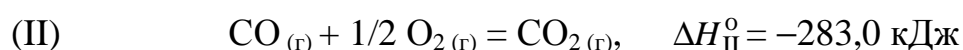
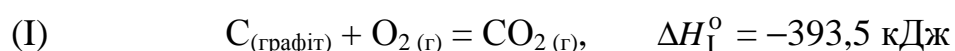
Знайдений екзотермічний (знак мінус) тепловий ефект відноситься до згоряння одного моля C_3H_8 . У одному кубометрі (1000 л) міститься $1000:22,4 = 44,6$ моль C_3H_8 (22,4 л/моль – молярний об'єм газу за нормальних умов). Отже, при згорянні $1 \text{ м}^3 \text{ C}_3\text{H}_8$ виділиться $2043,8 \cdot 44,6 = 91150$ кДж теплоти.

Відповідь: $Q_p = -91150$ кДж.

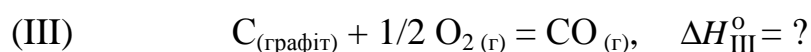
В основі термохімії – науки, що вивчає теплові ефекти хімічних реакцій, лежить **закон Гесса** (1840 р.). У сучасному формулюванні цей закон, що зветься також законом сталості сум теплот реакцій, можна сформулювати так: **тепловий ефект реакцій, що перебігають при сталому об'ємі або сталому тиску, не залежить від числа і характеру проміжних стадій і визначається тільки початковим і кінцевим станом системи.**

Закон Гесса дозволяє відноситися до термохімічних рівнянь як до алгебричних: їх можна складати, віднімати, множити або ділити на стале число (зокрема, змінювати всі знаки на зворотні), переносити зі зміною знаку члени з однієї частини рівняння в іншу і так далі. Велике практичне і історичне значення закону Гесса полягає в тому, що за його допомогою були обчислені невідомі теплоти багатьох реакцій методом *термохімічних циклів* – шляхом комбінування термохімічних рівнянь інших реакцій з відомими тепловими ефектами.

Приклад 8.3. За теплотами реакцій:



обчисліть теплоти наступних реакцій:



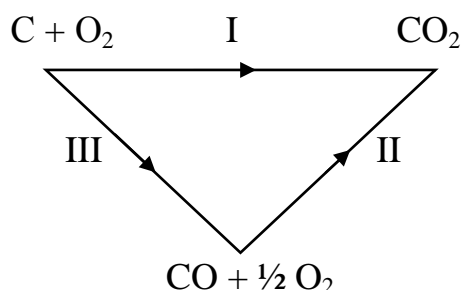
Розв'язання. а) Тепловий ефект реакції (III) неможливо виміряти експериментально, оскільки при згорянні графіту завжди утворюється та або інша кількість CO_2 . Знайдемо, яка алгебрична комбінація рівнянь (I) і (II) дає (III):

$$(III) = (I) - (II), \text{ тоді } \Delta H_{III}^{\circ} = \Delta H_I^{\circ} - \Delta H_{II}^{\circ}$$

(рівняння (III) можна отримати, якщо віднімати від (I) рівняння (II); отже, таке ж співвідношення існує між теплотами реакцій). Обчислюємо невідомий тепловий ефект ΔH_{III}° :

$$\Delta H_{III}^{\circ} = -393,5 - (-283,0) = -110,5 \text{ кДж}$$

Розв'язання можна зробити наочнішим, зобразивши графічно термохімічний цикл, що включає реакції (I), (II) и (III).



б) Знайдемо, якою комбінацією рівнянь (I) і (II) можна виразити рівняння (IV) і, знайшовши її, обчислюємо тепловий ефект ΔH_{IV}°

$$(IV) = (I) - 2 \cdot (II)$$

(тобто, рівняння (IV) можна отримати, якщо з (I) відняти подвоєне рівняння (II)). Отже:

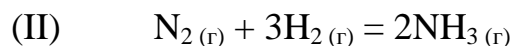
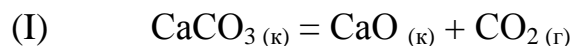
$$\Delta H_{IV}^{\circ} = \Delta H_I^{\circ} - 2 \cdot \Delta H_{II}^{\circ} = -393,5 - 2 \cdot (-283,0) = +172,5 \text{ кДж}$$

Контрольне питання. Доведіть за допомогою закону Гесса наступне твердження: ентальпія хімічної реакції дорівнює сумі ентальпій згоряння вихідних речовин за вирахуванням суми ентальпій згоряння продуктів реакції.

Ентропія – функція стану, що відображає ступінь безладу, хаотичності в русі і взаємному розташуванні частинок системи. Ентропія зростає при нагріванні, плавленні і випаровуванні речовини, при змішуванні і розширенні газів, розчиненні кристалів, при розпаді складних молекул на прості, в реакціях, що приводять до збільшення кількості частинок і особливо

кількості частинок газоподібних речовин і так далі (пояснить, в чому полягає зростання хаотичності в кожному з цих процесів). У таких випадках можна зробити висновок про характер зміни ентропії в процесі, не проводячи кількісних розрахунків.

Приклад 8.4. Без обчислень, визначить знак зміни ентропії в наступних реакціях:



Розв'язання. а) У реакції (I) відбувається розклад сполуки на простіші речовини, що супроводжується збільшенням кількості частинок і, що особливо істотно, утворенням молекул газу; тому при перебігу реакції (I) ентропія зростає, $\Delta S > 0$.

б) У реакції (II) зменшується кількість молекул газу; при її перебігу ентропія значно знижується, $\Delta S < 0$.

в) У реакції (III) зберігається кількість молекул газу, але збільшується загальна кількість частинок; реакція супроводжується зростанням ентропії, хоча і не дуже сильним $\Delta S \geq 0$.

В оборотному (нескінченно повільному) ізотермічному процесі зміна ентропії дорівнює $\Delta S = Q/T$.

Контрольне питання. Як розрахувати ентропію плавлення (кипіння) речовини за відомою теплотою і температурою плавлення (кипіння)? (Відповідь: $\Delta S_{\text{пл}} = Q_{\text{пл}}/T_{\text{пл}}$, $\Delta S_{\text{кип}} = Q_{\text{кип}}/T_{\text{кип}}$).

Ентропія є однією із **критеріальних функцій**, що дозволяють визначати можливість (напрям) самочинного перебігу процесів. **В ізольованих системах можливі тільки такі процеси, при яких ентропія системи зростає: $\Delta S > 0$.** (Ізольованими називаються системи, які не обмінюються з навколишнім середовищем ні речовиною, ні енергією). Термодинамічній рівновазі ізольованої системи відповідає максимум ентропії, $dS = 0$, $d^2S < 0$.

В неізольованих системах залежно від умов перебігу процесів як критеріальні використовуються інші термодинамічні функції. Широке застосування в якості критеріальних функцій знаходять: енергія Гіббса $G = H - T \cdot S$ для ізобарно-ізотермічних (P і $T = \text{const}$) і енергія Гельмгольца $F = U - T \cdot S$ для ізохорно-ізотермічних (V і $T = \text{const}$) процесів.

Функції F і G є прикладами **термодинамічних потенціалів** – таких термодинамічних функцій, за допомогою яких можна однотипно виразити: а) умови термодинамічної рівноваги системи і б) умови самочинного перебігу процесів.

Критерієм (умовою) рівноваги системи є мінімум термодинамічного потенціалу Φ : $d\Phi = 0$, $d^2\Phi > 0$.

Критерієм можливості самочинного перебігу процесу за даних умов є спад відповідного термодинамічного потенціалу: $\Delta\Phi < 0$. Процес, для якого $\Delta\Phi > 0$, не може перебігати самочинно (термодинамічно неможливий).

Термодинамічні потенціали мають розмірність енергії. Їх спад дорівнює максимальній корисній роботі, яку можна отримати в даному процесі. Всі ці властивості термодинамічних потенціалів аналогічні властивостям потенційної енергії у фізиці, з чим і пов'язана їх назва.

Зміна F і G в ізотермічному процесі ($T = \text{const}$) дорівнює:

$$\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S, \quad \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (8.6)$$

Формули (8.6) наочно відображають конкуренцію двох факторів, що визначають *напряменість процесів*, що перебігають самочинно: прагнення до зниження енергії ($\Delta U < 0$ або $\Delta H < 0$) і прагнення до підвищення хаотичності руху і розподілу частинок ($\Delta S > 0$). Роль ентропійного фактора $T \cdot \Delta S$ (прагнення до хаотичності) зростає із збільшенням температури. При низьких температурах переважаючою стає роль енергетичного (ентальпійного) фактора і вірогіднішим стає перебіг екзотермічних ($\Delta U < 0$ або $\Delta H < 0$) реакцій. Взагалі ж температурний інтервал, в якому реакція термодинамічно можлива, залежить від набору знаків і величин ΔH і ΔS .

Стандартну зміну енергії Гіббса ΔG_{298}^0 при перебігу хімічної реакції можна розрахувати за довідковими даними двома способами. Перший полягає у використанні рівняння (3) при $\Phi = G$:

$$\Delta G_{298, \text{х.р.}}^{\circ} = \sum_{\text{прод}} n_j \cdot \Delta G_{298, j}^{\circ} - \sum_{\text{вих}} n_i \cdot \Delta G_{298, i}^{\circ} \quad (8.7)$$

Другий спосіб: спочатку обчислюють за рівнянням типу (8.3) ΔH_{298}° і ΔS_{298}° , потім за рівнянням (8.6) при $T = 298$ К розраховують ΔG_{298}° :

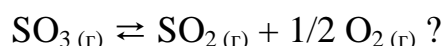
$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - 298 \cdot \Delta S_{298}^{\circ} \quad (8.8)$$

При температурах, відмінних від стандартної, ΔG_T° приблизно розраховують за рівнянням

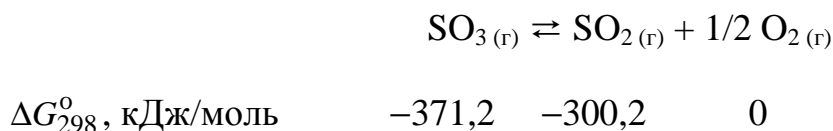
$$\Delta G_T^{\circ} \approx \Delta H_{298}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{298}^{\circ} \quad (8.9)$$

(точний розрахунок ΔG_T° враховує, що ΔH° і ΔS° змінюються з температурою, і вимагає знання теплоємностей всіх учасників реакції).

Приклад 8.5. Пряма або зворотна реакція може перебігати за стандартних умов при 298 К в системі



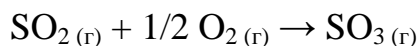
Розв'язання. Випишемо з таблиць величини ΔG_{298}° речовин:



Розраховуємо величину ΔG_{298}° для реакції за рівнянням (8.7):

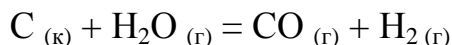
$$\Delta G_{298}^{\circ} = [1 \cdot (-300,2) + 1/2 \cdot 0] - [1 \cdot (-371,2)] = -300,2 + 371,2 = +71,0 \text{ кДж}$$

Оскільки $\Delta G_{298}^{\circ} > 0$, пряма реакція при 298 К термодинамічно неможлива, самочинно може перебігати зворотна реакція (для якої $\Delta G_{298}^{\circ} \leftarrow = -\Delta G_{298}^{\circ} \rightarrow = -71,0 \text{ кДж} < 0$):



Приклад 8.6. Визначить, в якому температурному інтервалі можлива взаємодія водяної пари з коксом (вуглицем) з утворенням водяного газу – суміші CO і H₂, яку використовують як газоподібне паливо? Чи можлива ця реакція при стандартній температурі?

Розв'язання. Складаємо рівняння реакції і виписуємо як вихідні дані для розрахунків величин ΔH_{298}° , S_{298}° , ΔG_{298}° для речовин, що беруть участь в реакції



ΔH_{298}° , кДж/моль	0	-241,8	-110,5	0
S_{298}° , Дж/(К·моль)	5,7	188,7	197,5	130,5
ΔG_{298}° , кДж/моль	0	-228,6	-137,1	0

Визначимо зміну енергії Гіббса при $T = 298$ К за рівнянням (8.7) (першим способом)

$$\Delta G_{298,х.р.}^{\circ} = (-137,1) - (-228,6) = +91,5 \text{ кДж}$$

Оскільки $\Delta G_{298}^{\circ} > 0$, реакція при 298 К термодинамічно неможлива. Проте, це не означає, що вона неможлива і при інших температурах. Знайдемо температурну залежність ΔG_{298}° , для чого розрахуємо спочатку зміни ΔH_{298}° і ΔS_{298}° при 298 К

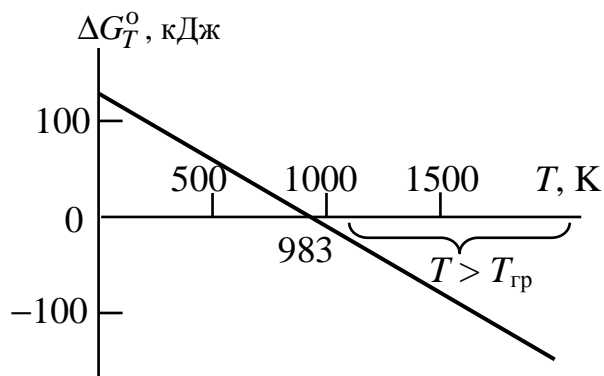
$$\Delta H_{298}^{\circ} = [(-110,5) + 0] - [0 + (-241,8)] = 131,3 \text{ кДж}$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = [197,5 + 130,5] - [5,7 + 188,7] = 133,6 \text{ Дж/К}$$

Підставляємо розраховані значення ΔH_{298}° і ΔS_{298}° у рівняння (8.9) і знаходимо температурну залежність зміни енергії Гіббса (значення ΔH_{298}° переводимо в Дж):

$$\Delta G_T^{\circ} = 131300 - 133,6 \cdot T \text{ (Дж)}$$

Графік залежності $\Delta G_T^{\circ} = f(T)$ показано на рисунку.



При низьких температурах $\Delta G_T^{\circ} > 0$ і пряма реакція неможлива. Проте із зростанням T величина ΔG_T° знижується, обертається на нуль при температурі $T_{\text{гр}}$

$$0 = \Delta H_{298}^{\circ} - T_{\text{гр}} \cdot \Delta S_{298}^{\circ}$$

$$T_{\text{гр}} = \Delta H_{298}^{\circ} / \Delta S_{298}^{\circ} = 131300 / 133,6 \approx 983 \text{ К,}$$

а при $T > T_{\text{гр}}$ величина ΔG_T° стає негативною.

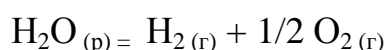
Таким чином, реакція в прямому напрямі стає термодинамічно можливою при $T > 983 \text{ К}$.

Контрольне питання. Визначить, при яких наборах алгебричних знаків ΔH і ΔS реакція при будь-яких температурах: а) термодинамічно можлива; б) термодинамічно неможлива.

Зверніть увагу, що термодинамічна неможливість ($\Delta G > 0$) перебігу реакції у даному напрямі носить характер абсолютної заборони: ніякі технічні рішення не в змозі змусити таку реакцію перебігати самочинно. З іншого боку, термодинамічна можливість ($\Delta G < 0$) не означає автоматично, що реакція перебігає з достатньою швидкістю. Унаслідок кінетичних утруднень швидкість такої реакції може стати нескінченно малою. В цьому випадку підвищити швидкість реакції можна підвищенням температури, застосуванням каталізаторів, внесенням центрів кристалізації і так далі.

Приклад 8.7. Чи можна підібрати каталізатор, здатний викликати розкладання води на водень і кисень при кімнатній температурі?

Розв'язання. Для реакції розкладання води



$$\Delta G_{298}^{\circ}, \text{ кДж/моль} \quad -285,8 \quad 0 \quad 0$$

зміна енергії Гіббса дорівнює, очевидно, $\Delta G_{298}^{\circ} = +285,8 \text{ кДж}$ і при $T = 298 \text{ К}$ ця реакція не може перебігати самочинно. Отже, шукати такий каталізатор – таке ж приречене на невдачу заняття, як і спроба створити вічний двигун.

Контрольні питання. Чи означає результат розв'язання прикладу 8.7, що цю реакцію взагалі неможливо здійснити технічно при 298 К? Що відбувається при електролізі води? Чи можна перебіг реакції при електролізі вважати самочинним процесом? Яка енергія системи ззовні використовується в цьому випадку?

Зміну енергії системи при сталій температурі можна представити як суму двох частин:

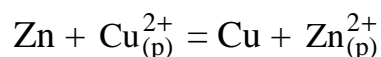
$$\Delta U = \Delta F + T \cdot \Delta S, \quad \Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S$$

Одна з цих частин ΔF або ΔG , є **вільною енергією**, яка може бути перетворена на корисну роботу. Зменшення вільної енергії (термодинамічного потенціалу) $-\Delta F$ або $-\Delta G$ – це **максимальна корисна робота**, яку може виконати система при $T = \text{const}$. Умовою такого перетворення є оборотність (дуже мала швидкість) процесу. У необоротному процесі вільна енергія частково або повністю переходить в теплоту.

Інша частина, $T \cdot \Delta S$, є мірою **зв'язаної енергії**, вона в ізотермічних процесах передається тільки у формі теплоти. Ніяка частина зв'язаної енергії не може бути використана для перетворення на роботу. Тепловий ефект в ізотермічному процесі може змінюватися від мінімальної величини $T \cdot \Delta S$ для оборотного процесу в системі, що виконує роботу, до ΔH ($P = \text{const}$) або ΔU ($V = \text{const}$) у необоротному процесі в системі, що не проводить корисної роботи.

Приклад 8.8. Визначить тепловий ефект при роботі гальванічного елемента Даниеля-Якобі.

Розв'язання. У гальванічному елементі Даниеля-Якобі в електричну енергію перетворюється енергія наступної хімічної реакції



$$\Delta H_{298}^{\circ}, \text{ кДж/моль} \quad 0 \quad 64,39 \quad 0 \quad -152,42$$

$$S_{298}^{\circ}, \text{ Дж/(К \cdot моль)} \quad 41,59 \quad -98,7 \quad 33,3 \quad -106,4$$

Розрахуємо зміну ентальпії і ентропії струмоутворюючої реакції, що перебігає в гальванічному елементі

$$\Delta H_{298}^{\circ} = (0 + (-152,42)) - (0 + 64,39) = -216,81 \text{ кДж}$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = (33,3 + (-106,4)) - (41,59 + (-98,7)) = -16,0 \text{ Дж/К}$$

Чи виділяється при роботі гальванічного елементу теплота 216,81 кДж/(моль Zn)? Ні! Тепловий ефект Q_p дорівнює зміні ентальпії ΔH_{298}° тільки в тому випадку, якщо система не здійснює ніяких видів роботи, окрім роботи розширення (стискання) проти (під дією) сил зовнішнього тиску P . Таким буде тепловий ефект при безпосередній взаємодії Zn з Cu^{2+} (наприклад, при зануренні цинку в розчин CuSO_4).

У працюючому гальванічному елементі із загальної кількості енергії, що вивільняється при реакції $-\Delta H = -\Delta G - T \cdot \Delta S$, основна частина перетворюється в роботу електричного струму і лише інша частина, що залишається, перетворюється на теплоту. Якщо гальванічний елемент працює оборотно (протікає нескінченно малий струм), виділяється теплота

$$-T \cdot \Delta S = -298 \cdot (-16,0) = 4770 \text{ Дж} = 4,8 \text{ кДж},$$

що складає тільки 2,2% від зміни ΔH_{298}° . Решта частини ($\approx 98\%$) спадання ΔH , що дорівнює спаду термодинамічного потенціалу

$$-\Delta G_{298}^{\circ} = -(\Delta H_{298}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{298}^{\circ})$$

перетворюється на енергію електричного струму.

При збільшенні сили струму, що споживається від елементу, зростає безповоротність процесу, збільшується витрата енергії хімічної реакції, що перетворюється на теплоту, і знижується частка енергії, що перетворюється на корисну роботу.

Контрольне питання. Працюючий гальванічний елемент разом з його зовнішнім електричним навантаженням – резистором помістили в калориметр. Який тепловий ефект (з розрахунку на моль Zn) зареєструє калориметр: а) ΔH_{298}° ; б) $T \cdot \Delta S_{298}^{\circ}$; в) деяку проміжну величину?

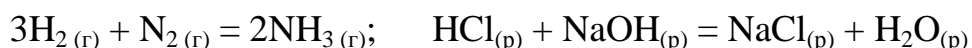
9. ХІМІЧНА КІНЕТИКА

Основні поняття і закони: механізм хімічної реакції, елементарна реакція; швидкість хімічної реакції; гомогенні і гетерогенні реакції; закон дії мас; кінетичне рівняння; константа швидкості, порядок реакцій; температурний коефіцієнт реакції, рівняння Арреніуса, енергія активації, активований комплекс; каталіз.

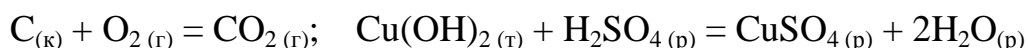
Перелік умінь: складати кінетичні рівняння за заданим хімічним рівнянням одностадійної реакції; обчислювати швидкість реакцій при різних концентраціях реагентів і температурах; визначати графічно константи швидкості, порядки і енергії активації за експериментальними даними.

Хімічна кінетика – розділ хімії, що вивчає швидкість і механізм перебігу хімічних реакцій.

Швидкість реакції характеризує кількість речовини, що вступає в реакцію (реагент) або утворюється в результаті реакції (продукт) за одиницю часу в одиниці реакційного простору. Величину швидкості неоднаково визначають для гомогенних і гетерогенних реакцій. Гомогенними називають реакції, що перебігають у межах однієї фази, гетерогенними – реакції в системах, що складаються з двох або більшої кількості фаз. (Фазою називають сукупність всіх частин системи, однакових в усіх точках свого об'єму за складом і фізико-хімічними властивостями, і відокремлених від інших частин поверхнею розділу. Наприклад, газова, рідка і кристалічна фази, що відрізняються агрегатним станом речовини). Гомогенні реакції перебігають в газових сумішах і розчинах, наприклад:



Приклади гетерогенних реакцій:



Гомогенні реакції перебігають у всьому об'ємі системи, а гетерогенні – на поверхні розділу фаз, де частинки реагуючих речовин можуть стикатися одна з одною.

Середня швидкість гомогенної реакції \bar{v} вимірюється відношенням зміни кількості речовини (у моль) $\Delta n = n_2 - n_1$ до проміжку часу $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$, за який ця зміна відбулася, і до об'єму системи V :

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta n}{V \cdot \Delta\tau} \quad (9.1)$$

де знак «плюс» відноситься до продукту реакції (кількість якого зростає, $\Delta n > 0$), а знак «мінус» – до вихідної речовини ($\Delta n < 0$). (Швидкість реакції завжди позитивна величина).

Дійсна або миттєва швидкість реакції v дорівнює похідній – границі, до якої прагне відношення (9.1) при $\Delta\tau \rightarrow 0$:

$$v = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \left(\pm \frac{\Delta n}{V \cdot \Delta\tau} \right) = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{d\tau} \quad (9.2)$$

Якщо процес перебігає в ізохорних умовах ($V = \text{const}$) або якщо зміною об'єму системи в результаті реакції можна знехтувати (реакції в розчинах), то V можна внести під знак диференціювання і (оскільки $\frac{n}{V}$ – це молярна концентрація C , моль/л):

$$v = \pm \frac{d(n/V)}{d\tau} = \pm \frac{dC}{d\tau} \quad (9.3)$$

Розмірність величини швидкості гомогенної реакції дорівнює $[v] = \text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ або $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$.

Для гетерогенної реакції швидкість вимірюють зміною кількості реагуючої речовини за одиницю часу і на одиницю площі S поверхні розділу фаз:

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta n}{S \cdot \Delta\tau} \quad \text{і} \quad \bar{v} = \pm \frac{1}{S} \cdot \frac{dn}{d\tau} \quad (9.4)$$

Величина S в більшості випадків невідома, тому часто користуються наступним визначенням швидкості реакції

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta a}{\Delta\tau} \quad \text{і} \quad \bar{v} = \pm \frac{da}{d\tau} \quad (9.5)$$

де $a = \frac{n'}{n_0}$ – ступінь перетворення, що дорівнює відношенню кількості вихідної речовини n' , що вступила в реакцію, до її первинної кількості n_0 .

При обчисленні швидкості реакції за різними речовинами, що беруть участь у ній, слід враховувати стехіометричні коефіцієнти, з якими ці

речовини входять в рівняння реакції. Наприклад, швидкість реакції $3\text{H}_{2(\text{r})} + \text{N}_{2(\text{r})} = 2\text{NH}_{3(\text{r})}$ в ізохорних умовах може бути виражена так:

$$v = -\frac{d[\text{N}_2]}{d\tau} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{d\tau} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{d\tau}$$

Концентрації речовин (зазвичай молярні, в моль/л) тут позначені квадратними дужками, які містять формулу речовини.

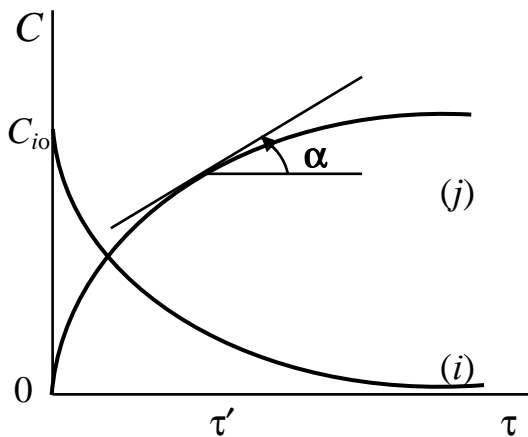


Рис.9.1. Кінетичні криві для вихідної речовини (i) і продукту реакції (j)

Крива, що зображує зміну концентрації або ступеню перетворення речовини з часом, називається кінетичною кривою (рис. 9.1).

Швидкість реакції у момент часу τ' знаходиться як тангенс кута нахилу (α) дотичної до кінетичної кривої, проведеної через точку з абсцисою τ' :

$$v = |\text{tg } \alpha| \xi,$$

де ξ – відношення масштабів (масштаб – значення величини, що доводиться на

одиницю довжини уздовж даної осі) за віссю ординат і віссю абсцис.

Приклад 9.1. У двох автоклавах об'ємом 2 л кожен перебігають реакції в газових сумішах таким чином, що за 5 секунд у першому автоклаві утворилося 2 г аміаку NH_3 , а у другому витрачено 0,5 г водню H_2 . Чому дорівнюють середні швидкості реакцій у кожному з автоклавів?

Розв'язання. В обох судинах перебігають, судячи за умовами, гомогенні реакції, причому $\Delta\tau = 5$ с, $\Delta m(\text{NH}_3) = 2$ г, $\Delta m(\text{H}_2) = -0,5$ г.

Зміни кількості речовин в моль дорівнюють:

$$\Delta n = \frac{\Delta m}{M}, \Delta n(\text{NH}_3) = \frac{2}{17} = 0,118 \text{ моль і } \Delta n(\text{H}_2) = -\frac{0,5}{2} = -0,25 \text{ моль.}$$

За формулою (9.1) середні швидкості дорівнюють: у першій судині

$$v_1 = +\frac{0,118}{2 \cdot 5} = 0,0118 = 1,18 \cdot 10^{-2} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с});$$

і в другій судині

$$v_2 = -\frac{-0,25}{2 \cdot 5} = 0,025 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с}).$$

Основними факторами, що впливають на швидкість хімічної реакції, є:
а) концентрації реагуючих речовин; б) температура; в) каталізатори.

За заданих зовнішніх умов (температура, тиск та ін.) швидкість реакції є функцією концентрацій реагуючих речовин. Вид цієї функціональної залежності встановлює основний закон хімічної кінетики – **закон дії мас** (К. Гульдберг і П. Вааге, 1864–1867): **швидкість елементарної (однотадійної) хімічної реакції прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин (у ступенях, що дорівнюють їх стехіометричним коефіцієнтам).**

Для однотадійної реакції $aA + bB = cC + \dots$ за законом дії мас

$$v = k[A]^a[B]^b \quad (9.6)$$

Рівняння вигляду (9.6), що визначає залежність швидкості реакції від концентрацій реагентів (вихідних речовин), називається **кінетичним рівнянням** реакції.

Коефіцієнт пропорційності k в кінетичному рівнянні показує, з якою швидкістю перебігає реакція при концентраціях реагуючих речовин, що дорівнюють одиниці (1 моль/л), і називається **константою швидкості**. Константа швидкості не залежить від концентрацій реагуючих речовин, але залежить від температури, каталізаторів і інших факторів.

Показчик ступеня, з яким концентрація даної речовини входить в кінетичне рівняння, називається порядком реакції за цією речовиною. Порядком реакції в цілому називають суму порядків реакції за всіма реагуючими речовинами. Таким чином, кінетичне рівняння (9.6) відноситься до реакції порядку a за речовиною A і порядку b за речовиною B . Порядок реакції в цілому дорівнює $(a + b)$.

Лише в окремих випадках експериментально встановлений кінетичний порядок збігається зі стехіометричним коефіцієнтом речовини в рівнянні реальної хімічної реакції. Це пов'язано з тим, що зазвичай реальна реакція перебігає не шляхом однотадійного прямого переходу частинок вихідних речовин в частинки продуктів реакції, а складається з декількох (багатьох) простих (елементарних) стадій.

Сукупність елементарних стадій, з яких складається хімічна реакція, називається механізмом хімічної реакції.

Швидкість складної хімічної реакції в цілому визначається швидкістю найбільш повільної елементарної реакції; останню називають *лімітуючою стадією* хімічного процесу.

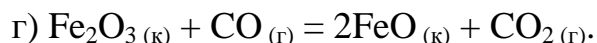
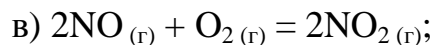
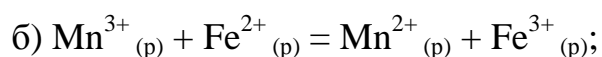
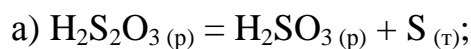
Кінетичний порядок складної реакції може бути нульовим (швидкість не залежить від концентрації даної реагуючої речовини), першим, другим, третім і навіть дробом або негативним. Реакції порядку більш високого, ніж третій, невідомі. Наприклад, порядок реакції $\text{H}_2(\text{r}) + \text{Br}_2(\text{r}) = 2\text{HBr}(\text{r})$ за бромом дорівнює $1/2$ (при малих концентраціях HBr). Із сказаного виходить, що порядок і кінетичне рівняння хімічної реакції слід встановлювати експериментально.

В учбових завданнях із кінетики часто умовно приймають, що дана реакція одностадійна (елементарна) і покажчики ступеня в кінетичному рівнянні дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам в рівнянні реакції.

Для реакцій в газовій фазі замість концентрацій в кінетичне рівняння можна підставляти пропорційний їм парціальний тиск реагуючих речовин. Зрозуміло, в цьому випадку отримують іншу величину k за чисельним значенням і розмірністю.

У гетерогенних реакціях концентрації твердих речовин зазвичай не змінюються в ході реакції, тому їх включають в константу швидкості і не записують явно в кінетичному рівнянні.

Приклад 9.2. Складіть кінетичні рівняння наступних реакцій, вважаючи їх одностадійними:



Вкажіть кінетичні порядки і розмірності констант швидкості.

Розв'язання. а) $v = k[\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3]$. Реакція першого порядку. Враховуючи розмірності швидкості реакції $[v] = \text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ і концентрації $[C] = \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$, знаходимо розмірність константи швидкості:

$$[k] = \frac{[v]}{[C]} = \frac{\text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с})}{\text{моль}/\text{л}} = \text{с}^{-1}.$$

б) в цій реакції реагуючі частинки – іони, а не молекули. Це не перешкоджає застосуванню закону дії мас:

$$v = k[\text{Mn}^{3+}][\text{Fe}^{2+}]$$

Реакція першого порядку за кожним з іонів Mn^{3+} і Fe^{2+} і другого порядку в цілому.

$$[k] = \frac{\text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с})}{(\text{моль}/\text{л})^2} = \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

в) кінетичне рівняння реакції в суміші газів можна записати через концентрації ($[]$) або через парціальний тиск (p):

$$v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2] \quad \text{або} \quad v = k' \cdot p_{\text{NO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}$$

Ця реакція третього порядку, зокрема – першого за киснем O_2 і другого – за оксидом азоту NO .

$$[k] = \frac{\text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с})}{(\text{моль}/\text{л})^3} = \frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}} = \text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$$

$$[k'] = \frac{\text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с})}{\text{Па}^3} = \text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{Па}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}.$$

г) ця реакція – гетерогенна, концентрації кристалічних речовин не включають явно в кінетичне рівняння:

$$v = k[\text{CO}] \quad \text{або} \quad v = k' \cdot p_{\text{CO}}.$$

Реакція першого порядку, зокрема – першого за CO і нульового порядку за Fe_2O_3 . $[k] = \text{с}^{-1}$.

Приклад 9.3. Як зміниться швидкість реакції $2\text{NO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)} = 2\text{NOCl}_{(г)}$, якщо збільшити тиск в реакційній судині в три рази?

Розв'язання. Кінетичне рівняння реакції:

$$v = k[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2].$$

Унаслідок збільшення тиску концентрація кожної з реагуючих газоподібних речовин збільшиться в три рази: $[\text{NO}]_2 = 3[\text{NO}]_1$ і $[\text{Cl}_2]_2 = 3[\text{Cl}_2]_1$. Швидкість реакції стане дорівнювати:

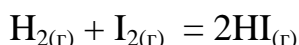
$$v_2 = k[\text{NO}]_2^2 \cdot [\text{Cl}_2]_2 = k(3[\text{NO}]_1)^2 \cdot 3[\text{Cl}_2]_1 = 27 \cdot k[\text{NO}]_1^2 [\text{Cl}_2]_1 = 27v_1,$$

тобто зросте в 27 разів у порівнянні з початковою.

Якщо врахувати, що швидкість реакції змінюється пропорційно концентрації (парціальному тиску) реагентів в ступені, що дорівнює порядку реакції n в цілому, задачу такого типу можна вирішити так:

$$\frac{v_2}{v_1} = \left(\frac{c_2}{c_1}\right)^n = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^n = 3^3 = 27.$$

Приклад 9.4. Вихідні концентрації H_2 і I_2 , що реагують в газовій фазі за рівнянням



дорівнюють відповідно 0,05 і 0,08 моль/л. При 500°C константа швидкості дорівнює $2,7 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}\cdot$ с $^{-1}$. Обчислити вихідну швидкість реакції і швидкість реакції в той момент, коли концентрація HI стане 0,04 моль/л.

Розв'язання. Кінетичне рівняння: $v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$, і задані вихідні концентрації дозволяють відразу обчислити вихідну швидкість реакції v_0 (при $\tau = 0$):

$$v_0 = 2,7 \cdot 10^{-3} \cdot 0,05 \cdot 0,08 = 1,08 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}\cdot\text{с}$$

Далі знаходимо концентрації реагуючих речовин в той момент, коли $[\text{HI}] = 0,04$ моль/л. Враховуючи, що згідно рівнянню реакції з кожного моля H_2 і кожного моля I_2 утворюється два моля HI, до цього моменту концентрації $[\text{H}_2]$ і $[\text{I}_2]$ зменшаться на $0,04/2 = 0,02$ моль/л і стануть: $[\text{H}_2] = 0,05 - 0,02 = 0,03$ моль/л і $[\text{I}_2] = 0,08 - 0,02 = 0,06$ моль/л. Обчислюємо значення швидкості реакції v в момент часу, що нас цікавить:

$$v = 2,7 \cdot 10^{-3} \cdot 0,03 \cdot 0,06 = 4,86 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}\cdot\text{с}.$$

Приклад 9.5. Визначить порядок і константу швидкості реакції окиснення хлориду феруму(II) пероксидом водню у водному розчині: $2\text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2$ за наступними експериментальними даними (20°C):

Дослід	1	2	3	4	5
$[\text{FeCl}_2]$, моль/л	0,02	0,05	0,10	0,10	0,10
$[\text{H}_2\text{O}_2]$, моль/л	0,20	0,20	0,20	0,10	0,05
v , моль/л \cdot с	0,32	0,81	1,58	0,80	0,40

Розв'язання. При визначенні невідомих параметрів з експериментальних даних зручно використовувати прийом *лінеаризації* – *представлення залежності між величинами у вигляді лінійної функції* $y = ax_1 + bx_2 + c$, яка на графіках залежностей $y = f(x_1)$ і $y = f(x_2)$ зображається прямою лінією. Лінеаризовану форму закону дії мас можна отримати логарифмуванням обох частин рівняння (9.6):

$$\lg v = \lg k + a \cdot \lg [A] + b \cdot \lg [B] \quad (9.7)$$

$$y = c + a \cdot x_1 + b \cdot x_2$$

Для визначення порядку a реакції за компонентом A необхідно виміряти швидкості реакції v при сталій концентрації $[B]$, але різних концентраціях $[A]$, і знайти a як кутовий коефіцієнт (тангенс кута нахилу) лінійної залежності $\lg v$ від $\lg [A]$ на графіку:

$$a = \operatorname{tg} \alpha \cdot \xi,$$

де α – кут нахилу прямолінійного графіка до осі абсцис, ξ – відношення масштабів за віссю ординат і віссю абсцис (при однакових масштабах $\xi = 1$).

Аналогічно при сталій концентрації $[A]$ проводяться і обробляються результати досліду для знаходження порядку b за речовиною B .

Для визначення порядку реакції за FeCl_2 слід узяти результати дослідів 1, 2 і 3, в яких концентрація H_2O_2 стала: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,20$ моль/л, а для визначення порядку реакції за H_2O_2 – результати дослідів 3, 4 і 5 зі сталою концентрацією $[\text{FeCl}_2] = 0,10$ моль/л. Для побудови графіка обчислюємо логарифми концентрацій і швидкостей реакції у вказаних дослідах:

Дослід	1	2	3	4	5
$\lg [\text{FeCl}_2]$	-1,70	-1,30	-1,00		
$\lg [\text{H}_2\text{O}_2]$			-0,70	-1,00	-1,30
$\lg v$	-0,49	-0,09	0,20	-0,10	-0,40

Побудувавши на міліметровці графіки залежностей $\lg v$ від $\lg [\text{FeCl}_2]$ (рис. 9.2а) і $\lg v$ від $\lg [\text{H}_2\text{O}_2]$ (рис. 9.2б), знайдемо кінетичні порядки із тангенсів кутів нахилу прямих з урахуванням співвідношення масштабів:

$$\text{порядок за } \text{FeCl}_2 \quad a = \operatorname{tg} \alpha \cdot \xi = \frac{cd}{ed} \cdot \xi = 1 \quad \text{порядок за } \text{H}_2\text{O}_2 \quad b = \operatorname{tg} \alpha' \cdot \xi = \frac{fg}{hg} \cdot \xi = 1.$$

Отже, кінетичне рівняння реакції має вигляд

$$v = k[\text{FeCl}_2][\text{H}_2\text{O}_2]$$

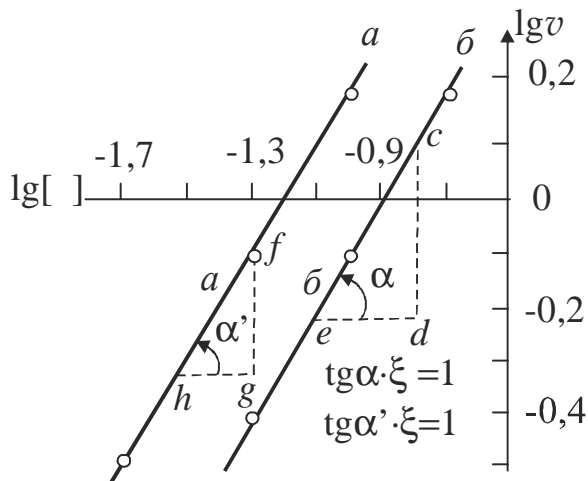


Рис. 9.2. Залежність логарифмів швидкості реакції від логарифмів $[\text{FeCl}_2]$ (a) і $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (б)

Порядок реакції в цілому дорівнює $1 + 1 = 2$. Зверніть увагу на те, що експериментально знайдене кінетичне рівняння не відповідає стехіометричному рівнянню реакції, в якому коефіцієнт при FeCl_2 дорівнює двом, а не одиниці. Це свідчить про те, що реакція, яка вивчається, є складною, вона складається з декількох елементарних реакцій.

Встановивши кінетичне рівняння, константу швидкості можна розрахувати з даних будь-якого з дослідів. Наприклад, підставляючи в кінетичне рівняння результати дослідів 4:

$$0,80 = k \cdot 0,10 \cdot 0,10$$

знаходимо

$$k = 0,80 / (0,10 \cdot 0,10) = 80 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Константи швидкості і, відповідно, швидкості всіх елементарних і більшості складних, багатостадійних реакцій швидко збільшуються із зростанням температури. Вид температурної залежності константи швидкості встановлює *рівняння Арреніуса* (1889 р.)

$$k = A \cdot \exp(-E_A/RT) \quad (9.8)$$

в якому A – передекспоненційний множник; E_A – енергія активації, кДж/моль; $R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$ – універсальна газова стала; T – абсолютна температура, К. Символ \exp (експонент) уживається для зручнішого запису експоненційної функції:

$$\exp x = e^x, \quad \exp(-E_A/RT) = e^{-E_A/RT}.$$

Фізичний сенс рівняння Арреніуса полягає в наступному. Елементарний акт хімічної взаємодії перебігає не при всякому зіткненні реагуючих частинок, а лише при зіткненні тих з них, які мають деяку надмірну енергію E_A (в порівнянні з середньою енергією молекул RT на один ступінь свободи руху частинок при даній температурі T), що необхідна для перебудови хімічних зв'язків. Такі частинки називаються активними, а

угруповання активних частинок, що знаходяться в процесі перебудови хімічних зв'язків, називається активованим комплексом. Для утворення активованого комплексу якраз і потрібно витратити енергію активації.

Експоненційний множник $\exp(-E_A/RT)$, що називається **фактором Больцмана**, показує частку активних частинок, що мають при даній температурі T необхідну надмірну енергію E_A . Передекспоненційний множник в рівнянні (9.8) пов'язаний із частотою зіткнення частинок і вірогідністю такої їх просторової орієнтації при зіткненні, яка сприятлива для перебігу взаємодії (стеричний фактор).

Лінеаризовану форму рівняння Арреніуса одержують логарифмуванням рівняння (9.8):

$$\lg k = \lg A - 0,434(E_A/R) \cdot (1/T) \quad (9.9)$$

де $0,434 = 1/2,303 = \lg e$. У координатах $\lg k - 1/T$ (ці координати називають арреніусовими) залежність константи швидкості від температури

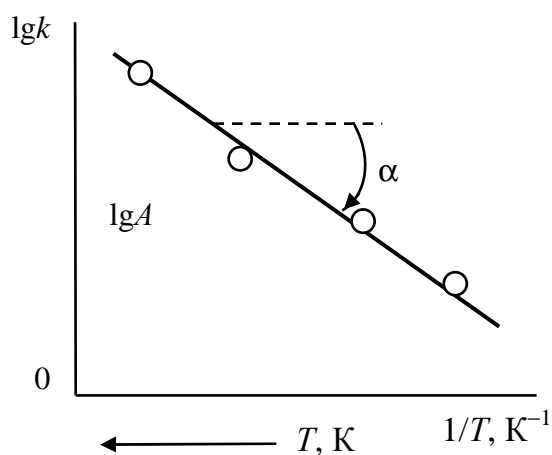


Рис. 9.3. Арреніусівський графік залежності логарифма константи швидкості хімічної реакції від оберненої температури

зображається графічно прямою лінією (рис. 9.3). Відрізок, який відсікає ця пряма на осі ординат при $1/T = 0$, дорівнює $\lg A$, звідки можна визначити передекспоненційний множник A . Енергію активації можна знайти за тангенсом кута α нахилу прямої:

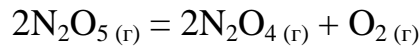
$$\operatorname{tg} \alpha = -0,434 \cdot E_A/R,$$

звідки

$$E_A = 2,303 \cdot R \cdot |\operatorname{tg} \alpha| \cdot \xi \quad (9.10)$$

де ξ — як і раніше, відношення масштабів за віссю ординат і віссю абсцис (його потрібно враховувати, якщо ці масштаби різні).

Контрольні питання. У якому випадку швидкість реакції швидше зростає при збільшенні температури: а) при меншому значенні енергії активації; б) при більшому значенні енергії активації? Яка реакція перебігає з більшою швидкістю при даній температурі: а) реакція з меншою E_A ; б) реакція з більшою E_A (значення передекспоненційного множника однакові)?

Приклад 9.6. Реакція розкладення оксиду азоту(V)

є реакцією першого порядку. Визначить енергію активації за наступними експериментальними даними:

T, K	273	293	313	338
k, c^{-1}	$7,7 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$

Розв'язання. Для побудови арреніусівського графіка обчислюємо значення $\lg k$ і оберненої температури $10^3/T$ (для зручності, щоб не мати справи з малими величинами з декількома нулями після десяткової коми, множимо $1/T$ на 10^3):

T, K	273	293	313	338
$10^3/T, \text{K}^{-1}$	3,66	3,41	3,19	2,96
$\lg k$	-6,11	-4,75	-3,6	-2,32

Використовуючи ці дані, наносимо на графік $\lg k - 10^3/T$ чотири експериментальні точки (рис. 9.4), з'єднуємо їх прямою лінією і переконуємося, що температурна залежність швидкості вивчаємої реакції описується рівнянням Арреніуса. Обчислюємо кутовий коефіцієнт (тангенс кута нахилу): $\text{tg} \alpha = -ab/bc = -23(\text{мм})/21(\text{мм}) = -1,10$. Відношення

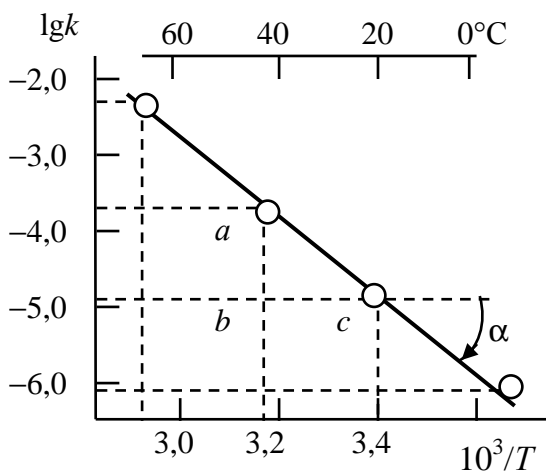


Рис.9.4. Арреніусівський графік до розв'язання прикладу 9.6

масштабів (у 1 см) за осями ординат і абсцис на графіку (рис. 9.4) дорівнює $\xi = 0,5/0,1 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^3 \text{ K}$.

Кутовий коефіцієнт прямої:

$$\text{tg} \alpha \cdot \xi = -1,10 \cdot 5 \cdot 10^3 = -5,50 \cdot 10^3 \text{ K}$$

За формулою (9.10) обчислюємо енергію активації

$$E_A = 2,303 \cdot 8,31 \cdot 5,50 \cdot 10^3 = 105 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} = 105 \text{ кДж/моль.}$$

Для чисельного (а не графічного) розрахунку E_A достатньо знати константи швидкості реакції k_1 і k_2 для двох значень температури T_1 і T_2 . Підставляючи ці дві пари значень k і T в рівняння (9.9) і віднімаючи першу отриману рівність від другої, знайдемо:

$$E_A = 2,303 \cdot R \cdot (\lg k_2 - \lg k_1) / (1/T_1 - 1/T_2) \quad (9.11)$$

Розраховуємо E_A за формулою (9.11), прийнявши $T_1 = 273$ і $T_2 = 293$ К
 $E_A = 2,303 \cdot 8,31 \cdot ((-4,75) - (-6,11)) / (3,66 - 3,41) \cdot 10^{-3} = 104 \cdot 10^3$ Дж/моль = 104 кДж/моль

Розрахунок енергії активації «за двома точками» може не забезпечити достатньої точності при обробці експериментальних даних. Для зменшення похибки рекомендується визначати E_A не менше ніж за чотирма значеннями константи швидкості при чотирьох різних температурах. Визначення E_A можна виконати графічно, як в даному прикладі, а ще краще – статистичною обробкою даних на ЕОМ за методом найменших квадратів (МНК), з яким ви познайомитеся в курсах математичної статистики.

Приклад 9.7. Деяка реакція перебігає в широкому інтервалі температур з енергією активації 130 кДж/моль. Визначить, у скільки разів зросте швидкість реакції при збільшенні температури: а) від 100 до 110°C; б) від 1300 до 1310°C.

Розв'язання. Для зручності обчислень перетворимо рівняння (9.11) до наступного вигляду

$$\lg(k_2/k_1) = \lg k_2 - \lg k_1 = (E_A/2,303 \cdot R) \cdot (1/T_1 - 1/T_2) = (E_A/2,303 \cdot R) \cdot (T_2 - T_1)/T_1 T_2$$

$$\text{а) } T_1 = 100 + 273 = 373 \text{ К, } T_2 = 383 \text{ К.}$$

$$\lg(k_2/k_1) = (130 \cdot 10^3 / (2,303 \cdot 8,31)) \cdot (383 - 373) / 373 \cdot 383 = 0,476.$$

$$k_2/k_1 = 10^{0,476} = 3,00.$$

Швидкість реакції збільшується в три рази при збільшенні температури від 100 до 110°C.

$$\text{б) } T_1 = 1573 \text{ К, } T_2 = 1583 \text{ К.}$$

$$\lg(k_2/k_1) = (130 \cdot 10^3 / (2,303 \cdot 8,31)) \cdot (1583 - 1573) / 1573 \cdot 1583 = 0,027.$$

$$k_2/k_1 = 10^{0,027} = 1,06.$$

Швидкість реакції збільшується тільки на 6% при збільшенні температури від 1300 до 1310°C.

Іноді для оцінки впливу температури на швидкість реакції застосовують емпіричне **правило Вант-Гоффа**, згідно якому **швидкість хімічної реакції зростає в 2–4 рази при підвищенні температури на кожні 10°**. Математично правило Вант-Гоффа виражається так:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} = \gamma \frac{t_2 - t_1}{10} = \gamma^{10}$$

де k_2 і k_1 – константи швидкості реакції при температурах t_2 і t_1 відповідно; γ – температурний коефіцієнт реакції, що показує у скільки разів зростає швидкість реакції при збільшенні температури на кожні 10° ($\gamma = 2 - 4$).

Правило Вант-Гоффа має обмежену практичну цінність з огляду на його принципову непридатність для опису температурної залежності швидкості реакцій у скільки-небудь широкому інтервалі температур (порівняйте результати обчислень в прикладах 9.7а і 9.7б).

Контрольне питання. Чи можна вважати температурний коефіцієнт сталою величиною при значній зміні температури?

Правило Вант-Гоффа припустимо застосовувати лише для наближеної оцінки впливу температури на швидкість реакцій (головним чином в розчинах) в області температур, що близькі до кімнатних.

Приклад 9.8. Реакція з температурним коефіцієнтом $\gamma = 3$ при 20°C завершується через 18 хвилин. Через який проміжок часу та ж реакція завершиться: а) при 40°C ; б) при 15°C ?

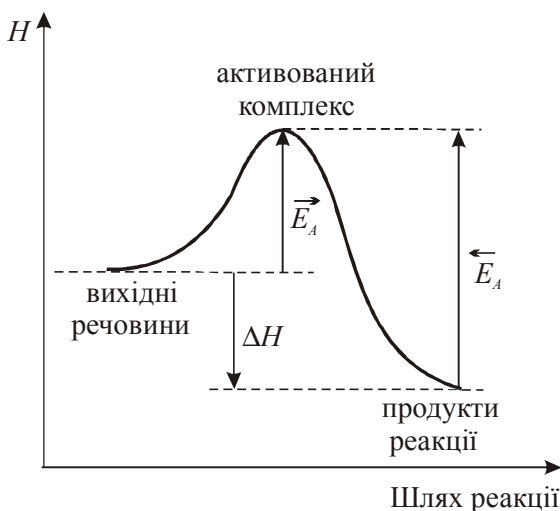


Рис. 9.5. Ентальпійна діаграма екзотермічної реакції

Розв'язання. Під часом завершення необоротної реакції мають на увазі час, після закінчення якого практично повністю витрачається принаймні один з реагентів. Очевидно, час завершення реакції пов'язаний обернено пропорційною залежністю зі швидкістю і константою швидкості реакції. Оцінимо зміну k , а потім і часу завершення реакції за допомогою правила Вант-Гоффа.

$$\text{а) } t_1 = 20^\circ\text{C}, t_2 = 40^\circ\text{C}. \quad k_2/k_1 = 3^{(40-20)/10} = 3^2 = 9$$

$$\tau_2/\tau_1 = k_1/k_2 = 1/9; \quad \tau_2 = 18 \cdot (1/9) = 2 \text{ хв}$$

$$\text{б) } t_1 = 20^\circ\text{C}, t_2 = 15^\circ\text{C}$$

$$k_2/k_1 = 3^{(15-20)/10} = 3^{-1/2} = 1/(3)^{1/2} = 0,577$$

$$\tau_2/\tau_1 = k_1/k_2 = 1/0,577 = 1,73; \quad \tau_2 = 18 \cdot 1,73 = 31,2 \text{ хв.}$$

Зміну енергії реакційної системи в ході реакції показують за допомогою енергетичної діаграми (рис. 9.5). Активованому комплексу на діаграмі відповідає точка на вершині енергетичного бар'єру.

Контрольні питання. Поясніть, як визначаються на графіку енергія активації E_A^{\rightarrow} прямої реакції і енергія активації E_A^{\leftarrow} реакції, що перебігає у зворотному напрямі. Доведіть, що енергії активації E_A^{\rightarrow} і E_A^{\leftarrow} пов'язані з тепловим ефектом ΔH прямої реакції співвідношенням:

$$\Delta H = E_A^{\rightarrow} - E_A^{\leftarrow} \quad (9.12)$$

Як зміниться вид діаграми для ендотермічної реакції ($\Delta H > 0$)? Чи зміниться при цьому співвідношення (9.12)? Чи може енергія активації реакції бути негативною величиною?

Приклад 9.9. Вивчається деяка оборотна реакція. Пряма реакція екзотермічна. Швидкість якої реакції швидше росте із збільшенням температури: а) прямої; б) зворотної?

Розв'язання. Якщо пряма реакція екзотермічна ($\Delta H < 0$), то відповідно до співвідношення (12): $E_A^{\rightarrow} - E_A^{\leftarrow} = \Delta H < 0$ і $E_A^{\rightarrow} < E_A^{\leftarrow}$.

Енергія активації зворотної реакції більше і тому швидкість її росте з температурою швидше, чим швидкість прямої реакції. Арреніусівський графік (рис. 9.3) для зворотної реакції йде крутіше, ніж для прямої реакції. У разі ендотермічної прямої реакції отримаємо, очевидно, протилежне співвідношення.

Каталізом називається явище, що полягає в різкій зміні швидкості хімічної реакції в результаті введення в реагуючу систему деякої речовини (що зветься *каталізатором*), причому кількість і стан цієї речовини після закінчення реакції залишаються незмінними.

Зазвичай термін «каталіз» пов'язують з прискоренням реакції; речовини, що уповільнюють реакцію («негативні каталізатори»), називаються *інгібіторами*. Каталітичну дію можуть проявляти проміжні речовини, що утворюються в ході реакції, і кінцеві продукти реакції – в цьому випадку говорять про автокаталіз.

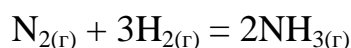
Для каталізу характерно, що невеликі кількості каталізатора прискорюють перетворення великих кількостей реагуючих речовин. Тому до каталізу не відносять, наприклад, прискорюючу дію розчинника на реакцію в розчинах, оскільки кількість розчинника зазвичай значно перевищує кількість розчинених реагуючих речовин.

При *гомогенному каталізі* реагуючі речовини і каталізатор знаходяться в одній фазі в молекулярно-дисперсному стані. Поширеними гомогенними каталізаторами є кислоти і основи, іони *d-елементів* і їх комплекси і біологічні каталізатори, так звані ферменти або ензими (явище каталізу було відкрите в 1835 р. І. Берцеліусом саме на прикладі ферменту діастази, що каталізує гідроліз картопляного крохмалю). При *гетерогенному каталізі* каталізатор утворює окрему фазу і реакція йде на поверхні розділу її з фазою, в якій знаходяться реагуючі речовини. Гетерогенні каталізатори, що часто зустрічаються, – перехідні метали (Ni, Mo, Pt, Pd та ін.), їх оксиди (V_2O_5 , MnO_2 , MoO_3 , Cr_2O_3) і сульфіди (MoS_2 , WS_2).

У багатьох випадках каталіз пояснюється зниженням величини енергії активації каталітичного процесу $A \rightarrow B$ або в результаті входження каталізатора в активований комплекс AK^* із зниженим енергетичним бар'єром, або в результаті утворення відносно стійкого проміжного продукту AK , причому для кожної із стадій ($A + K \rightarrow AK$, $AK \rightarrow B + K$) активаційні бар'єри менше енергії активації реакції, що перебігає без каталізатора.

Контрольне питання. Чи може концентрація гомогенного каталізатора входити в кінетичне рівняння?

Приклад 9.10. Енергія активації реакції синтезу аміаку за методом Габера-Боша



у присутності каталізатора знижується від $E_A = 270$ до $E'_A = 100$ кДж/(моль NH_3). У скільки разів каталізатор збільшує швидкість реакції при $450^\circ C$?

Розв'язання. Величини E_A і k для реакції, що перебігає за наявності каталізатора, позначимо штрихами: E'_A і k' , залишивши нештриховані позначення для реакції, що перебігає без каталізатора. Для розрахунку величини константи швидкості за рівнянням Арреніуса необхідно знати величини A і E_A . Проте для розрахунку відносної зміни швидкості однієї і тієї

ж реакції знати величину сталого передекспоненційного множника не потрібно. Запишемо рівняння Арреніуса в лінеаризованій формі (9.9) для реакції, що перебігає в присутності і без каталізатора:

$$\lg k' = \lg A' - E'_A/(2,303 \cdot RT)$$

$$\lg k = \lg A - E_A/(2,303 \cdot RT)$$

(тут $2,303 = \ln 10 = 1/\lg e = 1/0,434$). Якщо відняти другу рівність від першої і взяти до уваги, що $A = A'$, отримаємо

$$\lg k' - \lg k = \lg (k'/k) = (E_A - \Delta E')/(2,303 \cdot RT)$$

Підставляючи в останнє рівняння дані завдання, E_A в джоулях і враховуючи, що $T = 450 + 273 = 723$ К, знаходимо

$$\lg (k'/k) = (270 - 100) \cdot 10^3 / (2,303 \cdot 8,31 \cdot 723) = 12,3$$

$$k'/k = 10^{12,3} = 2 \cdot 10^{12}.$$

Таким чином, застосування каталізатора збільшує швидкість реакції в $2 \cdot 10^{12}$ (два мільйони мільйонів!) разів.

10. ХІМІЧНА РІВНОВАГА

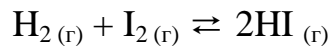
Основні поняття і закони: хімічна рівновага, закон дії мас; константа рівноваги; рівняння ізобари і ізохори хімічної реакції; комбінування рівноваг; оборотні і необоротні реакції; зміщення рівноваги, принцип Ле Шательє.

Перелік умінь: складати вирази для констант рівноваги гомогенних і гетерогенних реакцій і обчислювати їх з експериментальних даних; розраховувати константу рівноваги з термодинамічних даних і методом комбінування рівноваг; розраховувати рівноважні концентрації реагентів і вихід продукту реакції; визначати напрями зміщення рівноваг у разі зміни параметрів стану системи.

Хімічна реакція, як і всі процеси в природі, перебігає самочинно до тих пір, поки реакційна система не досягає стану рівноваги. При рівновазі всі термодинамічні параметри не змінюються в часі і однакові (у відсутності зовнішніх силових полів) в усіх точках об'єму кожної із фаз. Термодинамічною умовою рівноваги є мінімум відповідного термодинамічного потенціалу.

Наприклад, для реакції, яку проводять в ізобарно-ізотермічних умовах, стану рівноваги відповідає мінімум енергії Гіббса: $dG = 0$, $d^2G > 0$; а для реакції в ізохорно-ізотермічних умовах – мінімум енергії Гельмгольца: $dF = 0$, $d^2F > 0$.

Хімічна рівновага (як і всяка термодинамічна рівновага) є динамічною. Це означає, що при рівновазі елементарні акти прямої і зворотної реакції не припиняються, але їх результати точно «компенсують» один одного і макроскопічних змін в реакційній системі не відбувається. Прямою вважають реакцію, що перебігає згідно записаному хімічному рівнянню зліва направо, а зворотною – реакцію, що перебігає справа наліво. Наприклад, рівновага реакції



наступає тоді, коли в одиницю часу утворюється за прямою реакцією рівно стільки ж молекул йодоводню, скільки їх розпадається за зворотною реакцією на йод і водень. Здатність реакції перебігати в протилежних напрямках називається кінетичною оборотністю і позначається двома протилежними стрілками замість знаку рівності або однієї стрілки між лівою і правою частинами хімічного рівняння.

Контрольне питання. Як ви розумієте наступне твердження: стан хімічної рівноваги може бути досягнутий з будь-якого боку – з боку як прямої, так і зворотної реакції?

Кінетичною умовою хімічної рівноваги є, таким чином, рівність швидкостей прямої і зворотної реакцій. Для реакції $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

швидкості прямої (\vec{v}) і зворотної (\overleftarrow{v}) реакцій відповідно дорівнюють

$$\vec{v} = k[A]^a[B]^b \quad \text{і} \quad \overleftarrow{v} = k[C]^c[D]^d$$

При рівновазі $\vec{v} = \overleftarrow{v}$ і, отже,

$$k[A]^a[B]^b = k[C]^c[D]^d$$

Звідси знаходимо:

$$K = \frac{\vec{k}}{\overset{\leftarrow}{k}} = [C]^c [D]^d / ([A]^a [B]^b) \quad (10.1)$$

Отже, *відношення добутоків рівноважних концентрацій продуктів реакції до добутоків рівноважних концентрацій вихідних речовин в ступенях, що дорівнюють їх стехіометричним коефіцієнтам, є величина стала*, яка дорівнює відношенню констант швидкості прямої \vec{k} і зворотної $\overset{\leftarrow}{k}$ реакцій.

Константа K називається **константою рівноваги**. Вираз (10.1) є математичним записом закону дії мас для хімічної рівноваги.

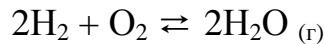
Зверніть увагу, що наведене кінетичне виведення виразу константи рівноваги є коректним тільки для одностадійних, тобто елементарних реакцій, для яких кінетичні порядки співпадають із стехіометричними коефіцієнтами. Проте вираз (10.1) повністю справедливий для складних, багатостадійних реакцій. На відміну від кінетичного рівняння, концентрації речовин, що беруть участь в реакції, завжди можуть входити у вираз константи рівноваги в ступенях, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам. Це пов'язано з тим, що стан рівноваги визначається термодинамічними властивостями вихідних і кінцевих речовин і не залежить від шляху його досягнення, тобто механізму прямої або зворотної реакції.

Константа рівноваги не залежить від концентрацій речовин, що беруть участь в реакції, але залежить від температури. Каталізатор не впливає на величину константи рівноваги, оскільки він в однаковій мірі збільшує швидкість як прямої, так і зворотної реакції.

Розмірність константи рівноваги дорівнює розмірності концентрації в ступені, що дорівнює різниці сум стехіометричних коефіцієнтів продуктів реакції і вихідних речовин: $(c + d) - (a + b)$. Зокрема, якщо $(c + d) - (a + b) = 0$, величина K – безрозмірна.

Контрольні питання. Чи можна записати константу рівноваги за допомогою виразу (10.1) після того, як всі стехіометричні коефіцієнти в рівнянні реакції були заздалегідь помножені на одне і те ж число (наприклад, подвоєні)? Як співвідносяться між собою константи рівноваги прямої і зворотної реакцій?

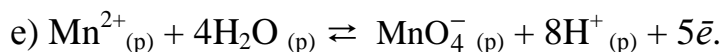
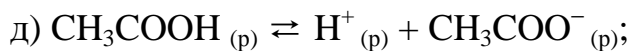
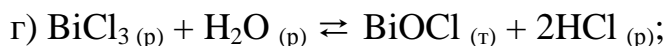
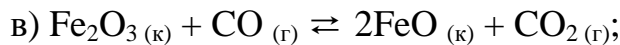
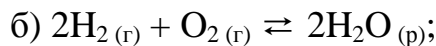
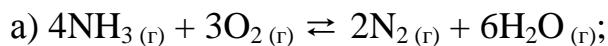
Для реакцій в газових сумішах константу рівноваги можна записувати як через концентрації (K_C), так і через парціальний тиск (K_P). Наприклад, для реакції



$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2 [\text{O}_2]} \quad \text{і} \quad K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}$$

У вираз для константи рівноваги гетерогенних реакцій не включають концентрації твердих і однокомпонентних (чистих, не створюючих розчинів) рідких фаз, оскільки вони не змінюються при перебігу реакції. Для реакцій у розчинах у вираз для константи рівноваги зазвичай не включають концентрацію розчинника, яка практично не змінюється в ході реакції. З цієї ж причини в константу рівноваги окисно-відновної системи або електродного процесу не включають концентрацію електронів, що беруть участь у процесі, – нею можна знехтувати в порівнянні із загальною концентрацією електронів в металевому електроді, яка практично не змінюється.

Приклад 10.1. Складіть вирази для констант рівноваги наступних реакцій і вкажіть розмірності констант:



Розв'язання. а) Хоча стехіометричні коефіцієнти цієї реакції явно не відповідають кінетичним порядкам, вираз (10.1) дасть правильний результат для констант рівноваги:

$$K_c = \frac{[\text{N}_2]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}]^6}{[\text{NH}_3]^4 \cdot [\text{O}_2]^3} \quad \text{і} \quad K_p = \frac{P_{\text{N}_2}^2 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^6}{P_{\text{NH}_3}^4 \cdot P_{\text{O}_2}^3}$$

Знаходимо розмірності констант рівноваги

$$[K_c] = [C]^{(2+6)-(4+3)} = [C]^1 = \text{моль/л.}$$

Розмірність K_p дорівнює розмірності тиску в тому ж ступені:

$$[K_p] = [P]^{2+6-4-3} = [P]^1 = \text{Па} = \text{Н/м}^2$$

б) У цій реакції газоподібні вихідні речовини утворюють однокомпонентну рідку фазу – воду, концентрацію якої не слід включати в K_C і K_P

$$K_C = \frac{1}{[\text{H}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} \quad \text{і} \quad K_P = \frac{1}{P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}$$

Зверніть увагу: $P_{\text{H}_2\text{O}}$ не входить у вираз для K_P не тому, що парціальним тиском водяної пари над рідкою водою можна знехтувати, а тому, що він не змінюється при даній температурі. Знаходимо розмірності констант рівноваги:

$$[K_C] = [C]^{-2-1} = [C]^{-3} = \text{л}^3/\text{моль}^3,$$

$$[K_P] = [P]^{-3} = \text{Па}^{-3} = \text{м}^6/\text{Н}^3.$$

в) Для цієї гетерогенної реакції концентрації кристалічних речовин не включаємо у вираз для константи рівноваги:

$$K_C = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]} \quad \text{і} \quad K_P = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}.$$

Оскільки стехіометричні коефіцієнти газоподібних речовин в лівій і правій частинах рівняння однакові, константи рівноваги в цьому випадку безрозмірні. (Покажіть, що в цьому випадку вони, крім того, дорівнюють одна одній чисельно: $K_C = K_P$).

г) Ця реакція є прикладом реакції гідролізу солі. У ній вода грає роль не тільки учасника реакції, але і розчинника. Тому концентрацію води, так само як і твердої фази, що утворюється при гідролізі BiOCl , не включаємо у вираз константи рівноваги:

$$K_C = \frac{[\text{HCl}]^2}{[\text{BiCl}_3]} \quad [K_C] = [C]^{2-1} = \text{моль}/\text{л}.$$

Константа рівноваги реакції гідролізу носить відповідну назву – константа гідролізу.

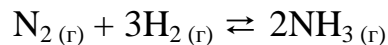
д) У константу рівноваги дисоціації оцетової кислоти на іони (вона має спеціальну назву – константа дисоціації) входять концентрації як іонів H^+ і CH_3COO^- , так і молекул CH_3COOH :

$$K_C = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}; \quad [K_C] = [C]^{1+1-1} = [C]^1 = \text{моль/л.}$$

е) У вираз константи рівноваги окисно-відновної системи (в даному випадку іон Mn^{2+} окиснюється до стану окиснення +7 у перманганат-іоні MnO_4^-) не включаємо концентрації електронів \bar{e} і води (як розчинника):

$$K_C = \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}; \quad [K_C] = [C]^{1+8-1} = [C]^8 = \text{моль}^8/\text{л}^8.$$

Приклад 10.2. У реакційній судині об'ємом 5 л змішали 2,5 моль азоту і 7,5 моль водню при 430°C і тиску 100 атм (≈ 10 МПа). Після досягнення стану рівноваги в системі



у судині залишилося 2 моль азоту. Розрахуйте константи рівноваги K_C і K_P , рівноважні концентрації компонентів і вихід аміаку.

Розв'язання. Знаючи вихідні кількості речовин $n_{\text{вих}}$, послідовно розраховуємо зміни кількостей речовин Δn до моменту досягнення рівноваги і їх кількості $n_{\text{р/в}} = (n_{\text{вих}} + \Delta n)$ при рівновазі:

	$\text{N}_{2(\text{r})}$	+	$3\text{H}_{2(\text{r})}$	\rightleftharpoons	$2\text{NH}_{3(\text{r})}$
$n_{\text{вих}}$, моль	2,5		7,5		–
Δn , моль	–0,5		–1,5		1
$n_{\text{р/в}}$, моль	2		6		1
$C_{\text{р/в}}$, моль/л	0,4		1,2		0,2
$P_{\text{р/в}}$, атм	22,2		66,7		11,1

При розрахунку беремо до уваги, що згідно умові, до моменту досягнення рівноваги залишилося 2 моль N_2 , а прореагувало $2,5 - 2 = 0,5$ моль азоту ($\Delta n(\text{N}_2) = -0,5$ моль). Відповідно до стехіометрії реакції до цього моменту утворилося $2 \cdot 0,5 = 1$ моль NH_3 (оскільки з кожного моля N_2 утворюється два моля NH_3) і вступило в реакцію $3 \cdot 0,5 = 1,5$ моль H_2 (оскільки з кожним молям N_2 реагує три моля H_2) – залишилося $7,5 - 1,5 = 6$ моль H_2 .

Рівноважні концентрації розраховуються тепер за знайденими величинами $n_{\text{р/в}}$ і відомому об'єму судини $V = 5$ л: $C_{\text{р/в}} = n_{\text{р/в}}/V$.

Наприклад, $C_{\text{р/в}}(\text{N}_2) = 2/5 = 0,4$ моль/л і так далі.

Парціальний тиск, необхідний для розрахунку K_p , знаходимо як добуток загального тиску ($P = 100$ атм) на мольну частку компоненту (відношення числа моль даного компоненту до суми моль всіх компонентів)

$$P_{N_2} = 100 \cdot 2 / (2 + 6 + 1) = 22,2 \text{ атм};$$

$$P_{H_2} = 100 \cdot 6 / (2 + 6 + 1) = 66,7 \text{ атм};$$

$$P_{NH_3} = 100 \cdot 1 / (2 + 6 + 1) = 11,1 \text{ атм}.$$

Тепер у нас є всі дані, щоб розрахувати константи рівноваги K_C і K_P :

$$K_C = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3} = \frac{0,2^2}{0,4 \cdot 1,2^3} = 0,058 \text{ л}^2/\text{моль}^2;$$

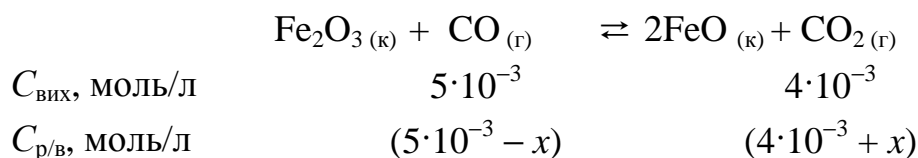
$$K_P = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3} = \frac{11,1^2}{22,2 \cdot 66,7^3} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ атм}^{-2} \approx 1,9 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-10} = 1,9 \cdot 10^{-15} \text{ Па}^{-2}$$

(1 атм $\approx 10^5$ Па).

Розрахуємо вихід аміаку. *Вихід продукту реакції характеризує повноту перебігу реакції і чисельно дорівнює відношенню реально отриманої кількості продукту до тієї кількості, яка повинна бути отримана за стехіометрією реакції.* У нашому випадку реагенти узяті у стехіометричному співвідношенні, тож з 2,5 моль N_2 і 7,5 моль H_2 повинно бути отримано $2 \cdot 2,5 = (2/3) \cdot 7,5 = 5$ моль NH_3 . Проте після досягнення рівноваги утворюється не 5, а всього 1 моль NH_3 . Отже, рівноважний вихід аміаку за заданих умов складає $1/5 = 0,2 = 20\%$.

Приклад 10.3. За заданих умов константа рівноваги реакції відновлення оксиду феруму(III) оксидом карбону(II) до оксиду феруму(II) дорівнює 2,0. Вихідні концентрації CO і CO_2 були відповідно $5 \cdot 10^{-3}$ і $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Знайдіть їх рівноважні концентрації.

Розв'язання. Це завдання є зворотнім по відношенню до розглянутого в прикладі 10.2 – потрібно розрахувати рівноважні концентрації за відомим значенням константи рівноваги. Записуємо рівняння реакції і вихідні концентрації:



Виразимо невідомі рівноважні концентрації $C_{p/v}$ CO і CO₂ через їх вихідні концентрації $C_{вих}$ і невідому величину x . В якості x приймемо зниження концентрації CO до моменту досягнення системою рівноваги. Рівноважна концентрація CO стане дорівнювати ($C_{вих} - x$). Відповідно до стехіометрії реакції (1 моль CO перетворюється на 1 моль CO₂), до моменту досягнення рівноваги концентрація CO₂ збільшиться на x і стане дорівнювати ($C_{вих} + x$). (Чому стехіометричні розрахунки в даному випадку можна проводити не тільки з числами моль, але і з молярними концентраціями?).

Рівняння для визначення x отримуємо з виразу для константи рівноваги:

$$K_c = \frac{[CO_2]}{[CO]} = \frac{4 \cdot 10^{-3} + x}{5 \cdot 10^{-3} - x} = 2,0$$

Вирішуємо рівняння:

$$4 \cdot 10^{-3} + x = 10 \cdot 10^{-3} - 2x, \quad 3x = 6 \cdot 10^{-3}, \quad x = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Отже, рівноважні концентрації складають

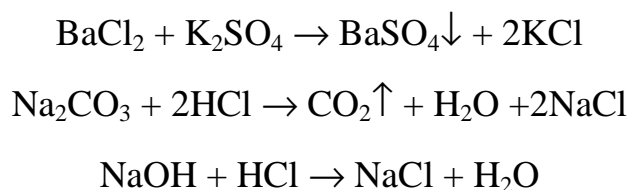
$$[CO] = 5 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,}$$

$$[CO_2] = 4 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 10^{-3} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Контрольне питання. Поясніть ситуацію, яка б виникла при отриманні в ході розв'язання останнього завдання негативного значення x , тобто $x < 0$.

Чим більше константа рівноваги K_c або K_p в порівнянні з одиницею, тим сильніше рівновага реакції зміщена вправо, у бік продуктів реакції. Це означає, що концентрації продуктів в стані рівноваги більші, чим концентрації вихідних речовин. Навпаки, чим менше K в порівнянні з одиницею, тим сильніше рівновага зміщена вліво, у бік вихідних речовин (їх концентрації більші концентрацій продуктів реакції). Теоретично будь-яка гомогенна реакція є зворотною, питання полягає лише в тому, наскільки сильно рівновага зміщена вправо або вліво. Якщо в реакційній суміші після встановлення рівноваги засобами аналізу не виявляється хоч би одна з вихідних речовин (тобто її концентрація стає меншою за поріг визначення прибору), реакцію вважають практично необоротною і говорять, що вона перебігає до кінця. Якщо ж в рівноважній реакційній суміші аналітично не виявляється жоден із продуктів реакції, вважають, що реакція практично не перебігає (необоротно перебігає зворотна реакція).

До практично необоротних відносять обмінні реакції між речовинами в розчинах, в результаті яких утворюються осадки і гази (вони покидають сферу реакції – розчин), а також малодисоціюючі речовини. Наприклад:



Необоротність підкреслюється однією стрілкою в рівнянні реакції, що показує, в якому напрямі реакція «перебігає до кінця».

Зверніть увагу, що відмінність між кінетично оборотними і необоротними реакціями носить умовний характер. Вона визначається, наприклад, чутливістю наявних хімічних або інструментальних засобів аналізу малих кількостей (слідів) речовини. Фактично, необоротними називають оборотні реакції з дуже великими значеннями констант рівноваги ($K \gg 1$). Як уже вказувалось, всі гомогенні, а часто і гетерогенні реакції теоретично слід вважати оборотними. Наприклад, реакції, зворотні за відношенням до вище наведених «необоротних» реакцій, мають важливе значення в хімії і розглядаються у відповідних розділах («Добуток розчинності», «Вуглекислотна рівновага», «Іонний добуток води»).

Рівновага – центральне поняття термодинаміки. Тому константа рівноваги однозначно пов'язана з відповідними термодинамічними функціями. Такий зв'язок виражається наступними рівняннями:

$$\Delta G_T^\circ = -RT \cdot \ln K_P \quad \text{і} \quad \Delta F_T^\circ = -RT \cdot \ln K_C \quad (10.2)$$

де ΔG_T° і ΔF_T° – стандартні зміни відповідно енергії Гіббса G і енергії Гельмгольца F реакції при температурі T .

Контрольне питання. Що можна сказати про величину K_P і напрямок зміщення рівноваги реакцій, для яких: а) $\Delta G_T^\circ < 0$; б) $\Delta G_T^\circ > 0$; в) $\Delta G_T^\circ = 0$?

Оскільки $\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \cdot \Delta S_T^\circ$ і $\Delta F_T^\circ = \Delta U_T^\circ - T \cdot \Delta S_T^\circ$, де ΔH_T° , ΔU_T° , ΔS_T° – стандартні зміни відповідно ентальпії, внутрішньої енергії і ентропії при перебігу реакції, з рівняння (10.2) легко отримати залежність константи рівноваги від температури при незмінному тиску ($P = \text{const}$), яка називається *рівнянням ізобари хімічної реакції*:

$$\ln K_P = -\frac{\Delta G_T^\circ}{R \cdot T} = -\frac{\Delta H_T^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_T^\circ}{R} \quad (10.3)$$

а також аналогічну залежність при незмінному об'ємі ($V = \text{const}$) – *рівняння ізохори хімічної реакції*:

$$\ln K_c = -\frac{\Delta F_T^\circ}{R \cdot T} = -\frac{\Delta U_T^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_T^\circ}{R} \quad (10.4)$$

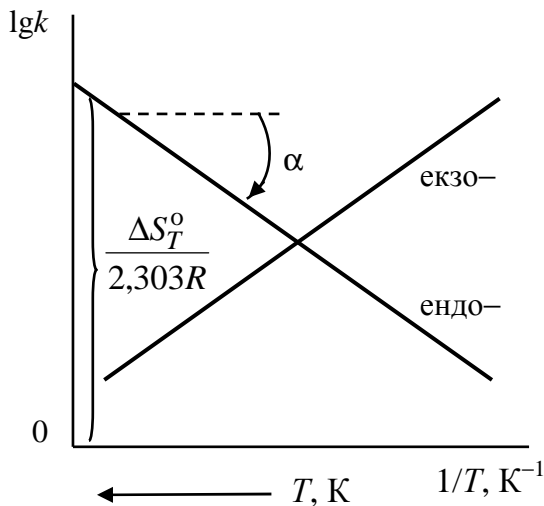


Рис. 10.1. Залежності константи рівноваги від зворотної температури

Величини ΔH_T° , ΔU_T° і ΔS_T° для більшості реакцій слабо залежать від температури, і в багатьох розрахунках їх можна з достатньою точністю вважати сталими в деякому інтервалі температур. У такому наближенні залежність константи рівноваги від температури в системі координат $\lg K - 1/T$ (рис. 10.1, порівняйте з арреніусівським графіком) зображається прямою лінією з нахилом:

$$\text{tg} \alpha \cdot \xi = -\frac{\Delta H^\circ}{2,303R} \quad (P = \text{const}) \quad (10.5)$$

або

$$\text{tg} \alpha \cdot \xi = -\frac{\Delta U^\circ}{2,303R} \quad (V = \text{const}) \quad (10.6)$$

де 2,303 – модуль переходу до десяткових логарифмів, а ξ – відношення масштабів за осями ординат і абсцис (зазвичай ці масштаби різні). Відрізок, що відсікається прямою лінією на осі ординат при $1/T = 0$, дорівнює $\frac{\Delta S^\circ}{2,303R}$.

Залежність (10.3) використовують для визначення теплових ефектів реакцій за експериментально знайденими значеннями констант рівноваги в деякому інтервалі температур.

Як впливає з формул (10.3, 10.4), якщо пряма реакція екзотермічна ($\Delta H_T^\circ < 0$ або $\Delta U_T^\circ < 0$), константа рівноваги K при підвищенні температури (в напрямку, що вказано стрілкою на графіку) зменшується. Навпаки, якщо пряма реакція ендотермічна ($\Delta H_T^\circ > 0$ або $\Delta U_T^\circ > 0$), величина K при підвищенні температури збільшується. Таким чином, характер впливу температури на рівновагу хімічної реакції визначається знаком її теплового ефекту ($Q_P = \Delta H$, $Q_V = \Delta U$).

Контрольне питання. Чи можна вивести рівняння ізобари хімічної реакції з рівняння Арреніуса? (Запишіть рівняння Арреніуса для прямої і зворотної реакції, підставте їх у вираз для константи рівноваги (10.1) і візьміть до уваги співвідношення між енергіями активації прямої і зворотної реакції).

Приклад 10.4. Обчисліть K_p реакції окиснення чадного газу CO при 423°C за наступними термодинамічними даними:

	2CO	+	O_2	\rightleftharpoons	2CO_2
ΔH_{298}° , кДж/моль	-110,5		0		-393,5
S_{298}° , Дж/(К·моль)	197,5		205,0		213,7

Розв'язання. Щоб розрахувати величину K_p за рівнянням (10.3), потрібно спочатку знайти стандартну зміну енергії Гіббса ΔG_T° при $T = 423 + 273 = 700$ К.

Обчислюємо величини ΔH_{298}° і ΔS_{298}° для реакції

$$\Delta H_{298}^\circ = 2 \cdot (-393,5) - (2 \cdot (-110,5) + 1 \cdot 0) = -566,0 \text{ кДж},$$

$$\Delta S_{298}^\circ = 2 \cdot 213,7 - (2 \cdot 197,5 + 1 \cdot 205,0) = -172,6 \text{ Дж/К}.$$

Величину ΔG_{298}° для реакції розраховуємо за наближеною формулою

$$\Delta G_T^\circ \approx \Delta H_{298}^\circ - T \cdot \Delta S_{298}^\circ \text{ при } T = 700 \text{ К:}$$

$$\Delta G_{700}^\circ \approx \Delta H_{298}^\circ - 700 \cdot \Delta S_{298}^\circ = -566,0 \cdot 10^3 - 700 \cdot (-172,6) = -45180 \text{ Дж}.$$

Тепер використовуємо знайдене значення ΔG_{700}° для обчислення $\lg K_p$ за рівнянням (10.3) ($1/2,303$ – модуль переходу від натуральних логарифмів до десяткових).

$$\lg K_p = (1/2,303) \ln K_p = -\Delta G_T^\circ / (2,303 \cdot RT)$$

$$\lg K_{p, 700} = -\Delta G_{700}^\circ / (2,303 \cdot R \cdot 700) = -(-45180) / (2,303 \cdot 8,31 \cdot 700) \approx 3,37.$$

Знаходимо антилогарифм і, тим самим, величину K_p

$$K_{p, 700} = 10^{3,37} = 2,36 \cdot 10^3 \text{ атм}^{-1}.$$

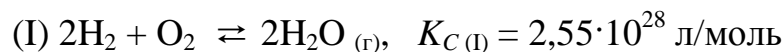
Величина K_P при розрахунках за рівнянням (10.3) має розмірність $\text{атм}^{\Delta n}$ (де $\Delta n = \sum_{\text{прод}} n_j - \sum_{\text{вих}} n_i$ – зміна числа моль газоподібних речовин при перебігу реакції), оскільки стандартний стан відноситься до тиску 1 атм (а не 1 Па).

Таким чином, за значеннями основних термодинамічних функцій речовин, що наводяться в довідниках, можна розрахувати константи рівноваги багатьох хімічних реакцій.

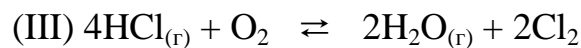
З іншого боку, експериментальне вивчення констант хімічної рівноваги є одним із трьох основних джерел отримання термодинамічних даних. Двома іншими є калориметрія і вивчення електрорушійних сил, що пов'язані з хімічними реакціями.

Із взаємозв'язку констант рівноваги з термодинамічними функціями стану витікає можливість розрахунків величин K методом *комбінування рівноваг*, що аналогічний розрахункам термодинамічних функцій із термодинамічних циклів (див. розділ «Хімічна термодинаміка»). Унаслідок логарифмічної залежності між ΔG° і K_P , складанню і відніманню величини ΔG° при комбінуванні реакцій відповідають дії множення і ділення величин K_P , а множенню стехіометричних коефіцієнтів реакції на стале число відповідає зведення величини K_P у цей ступінь.

Приклад 10.5. Виходячи з відомих значень констант рівноваги при 800 К реакцій



обчисліть константу рівноваги $K_{C(\text{III})}$ реакції



при тій же температурі.

Розв'язання. Знаходимо алгебричну комбінацію рівнянь (I) і (II), яка дає рівняння (III): (III) = (I) – 2·(II).

Звідси визначаємо вираз для $K_{C(\text{III})}$ за наведеними вище правилами :

$$K_{C(\text{III})} = K_{C(\text{I})} / K_{C(\text{II})}^2$$

$$K_{C(\text{III})} = 2,55 \cdot 10^{28} / (7,31 \cdot 10^{12})^2 = 4,78 \cdot 10^2 \text{ л/моль.}$$

Контрольне питання. Покажіть, що константа рівноваги реакції, яка перебігає в n стадій, дорівнює $K = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_i$, де K_i ($i = 1, 2, \dots, n$) – константа рівноваги i -тої стадії.

Стан хімічної рівноваги зберігається доти, поки залишаються незмінними термодинамічні параметри, при яких рівновага встановилася. При зміні умов (температури, тиску, концентрацій речовин, що беруть участь в реакції) швидкості прямої і зворотної реакцій змінюються, як правило, неоднаково і рівновага порушується. У результаті в системі через деякий час встановлюється стан нової хімічної рівноваги, що характеризується новими рівноважними концентраціями всіх речовин.

Процес переходу від одного рівноважного стану до іншого називається **зміщенням хімічної рівноваги**. Напрямок цього зміщення підкоряється **принципу Ле Шательє** (1884 р.):

Якщо на систему, що перебуває в стані хімічної рівноваги, діє якийсь зовнішній фактор, що змінює яку-небудь з умов рівноваги, то рівновага зміщується в тому напрямі, який приводить до послаблення дії такого фактора.

Система не може повністю звести нанівець дію зовнішнього фактора, але вона прагне зменшити цю дію.

Приклад 10.6. В якому напрямі зміститься рівновага в системі



при наступних діях: а) збільшення температури при незмінному тиску; б) підвищення тиску при незмінній температурі; у) введення до системи каталізатора; г) введення в систему при незмінному об'ємі додаткової кількості оксиду нітрогену(II)?

Розв'язання. а) Судячи за знаком ΔH_{298}° , пряма реакція екзотермічна, а зворотна – ендотермічна. При підвищенні температури рівновага зміщується у бік ендотермічної реакції, що послаблює ефект зовнішньої дії за рахунок поглинання деякої кількості теплоти, тобто – у бік вихідних речовин (вліво). Це означає, що при переході до нового рівноважного стану деяка кількість хлориду нітрозилу NOCl розкладеться на NO і Cl₂.

б) Ефект підвищення тиску буде послаблений, якщо рівновага зміститься у бік меншої кількості молекул в газовій фазі (поясніть докладніше, чому?), тобто для даної реакції – у бік продукту реакції (вправо). Це означає, що при переході до нової рівноваги після підвищення тиску деяка кількість оксиду нітрогену і хлору прореагує з утворенням додаткової кількості хлористого нітрозилу.

в) Введення до системи каталізатора не зміщує рівноваги, оскільки каталізатор в однаковій мірі прискорює як пряму, так і зворотну реакції.

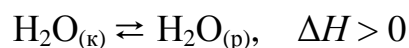
г) Після введення в систему додаткової кількості однієї з вихідних речовин – оксиду нітрогену(II), рівновага зміститься у бік прямої реакції (вправо), оскільки при цьому прореагує частина введеного оксиду нітрогену і тим самим буде послаблений ефект наданої дії.

Контрольне питання. Яким умовам повинна задовольняти хімічна реакція, щоб зміна тиску не приводила до зміщення її рівноваги? Наведіть приклади таких реакцій. Для яких реакцій зміна температури не приводить до зміщення рівноваги? Чи часто зустрічаються такі реакції?

Принцип Ле Шательє може застосовуватись не тільки до хімічних реакцій, але і до будь-яких фізико-хімічних процесів в системах, здатних знаходитися в стані термодинамічної рівноваги.

Приклад 10.7. Як впливає підвищення тиску на температуру замерзання води?

Розв'язання. В даному випадку мова йде про зміщення рівноваги фазового переходу лід–вода:

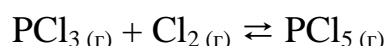


Густина льоду менша густини води (лід плаває на воді; в цьому відношенні вода – одне з рідкісних виключень серед інших речовин, у яких зазвичай тверда фаза має більшу густину, чим рідка). Підвищення тиску зміщує рівновагу у бік фази з більшою густиною, що займає менший об'єм і ослабляє ефект зовнішньої дії. Таким чином, підвищення тиску зміщує рівновагу у бік плавлення (вправо), і щоб компенсувати це зміщення,

необхідно знизити температуру (для зміщення рівноваги вліво). В результаті при підвищенні тиску температура замерзання води знижується.

Принцип Ле Шательє якісно указує напрями зміщення рівноваг. Для кількісних розрахунків нових рівноваг слід використовувати незмінність константи рівноваги (зміна тиску або концентрацій при незмінній температурі), а також рівняння ізобари або ізохори хімічної реакції (при зміні температури).

Приклад 10.8. У судині ємністю 5 л хімічна рівновага реакції



встановилася при наступних концентраціях реагуючих речовин, моль/л: $[\text{PCl}_3] = 2 \cdot 10^{-2}$; $[\text{Cl}_2] = 2,5 \cdot 10^{-2}$; $[\text{PCl}_5] = 1 \cdot 10^{-2}$. Визначить нові рівноважні концентрації всіх речовин після зміщення рівноваги в результаті наступних дій: а) введення в судину додатково 0,05 моль хлору; б) зниження тиску в два рази.

Розв'язання. а) Обчислимо константу рівноваги:

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_5]}{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]} = \frac{1 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 10^{-2} \cdot 2,5 \cdot 10^{-2}} = 20 \text{ л/моль.}$$

Після введення додаткової кількості хлору його концентрація стала дорівнювати $[\text{Cl}_2] = 2,5 \cdot 10^{-2} + 0,05/5 = 3,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Відповідно до принципу Ле Шательє рівновага зміститься у бік прямої реакції і викличе зниження концентрації PCl_3 і Cl_2 і збільшення концентрації PCl_5 . Позначимо зміну концентрації хлору до моменту встановлення нової рівноваги через x і знайдемо (з урахуванням стехіометрії реакції) вирази для нових рівноважних концентрацій:

$$[\text{Cl}_2] = 3,5 \cdot 10^{-2} - x; \quad [\text{PCl}_3] = 2 \cdot 10^{-2} - x; \quad [\text{PCl}_5] = 1 \cdot 10^{-2} + x.$$

Оскільки константа рівноваги не змінюється, отримуємо рівняння для знаходження x :

$$\frac{(1 \cdot 10^{-2} + x)}{(2 \cdot 10^{-2} - x) \cdot (3,5 \cdot 10^{-2} - x)} = 20,$$

$$1 \cdot 10^{-2} + x = 1,4 \cdot 10^{-2} - 1,1 \cdot x + 20 \cdot x^2, \quad x^2 - 0,15 \cdot x + 2 \cdot 10^{-4} = 0,$$

$$x_{1,2} = 0,0525 \pm \sqrt{(0,0525)^2 - 2 \cdot 10^{-4}} = 0,0525 \pm 0,0505; \quad x_1 = 0,103, \quad x_2 = 0,002.$$

З двох коренів квадратного рівняння перший $x_1 = 0,103$ не має фізичного сенсу, оскільки зменшення концентрації Cl_2 і PCl_3 не може бути більше їх первинних концентрацій. Отримуємо остаточно величини концентрацій при новій рівновазі, моль/л:

$$[\text{Cl}_2] = 3,5 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-3} = 3,3 \cdot 10^{-2};$$

$$[\text{PCl}_3] = 2 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-3} = 1,8 \cdot 10^{-2};$$

$$[\text{PCl}_5] = 1 \cdot 10^{-2} + 2 \cdot 10^{-3} = 1,2 \cdot 10^{-2}.$$

б) Оскільки концентрація газу пропорційна його парціальному тиску, нерівноважні концентрації в перший момент після зниження тиску в два рази будуть в два рази менше вихідних рівноважних значень, моль/л:

$$[\text{Cl}_2] = 1 \cdot 10^{-2}; \quad [\text{PCl}_3] = 1,25 \cdot 10^{-2}; \quad [\text{PCl}_5] = 0,5 \cdot 10^{-2}.$$

Зниження тиску викличе зміщення рівноваги у бік зворотної реакції. Позначивши зміну концентрації до моменту досягнення нової рівноваги через x і, використовуючи незмінність константи рівноваги K_C , отримуємо

$$\frac{(0,5 \cdot 10^{-2} - x)}{(1 \cdot 10^{-2} + x) \cdot (1,25 \cdot 10^{-2} + x)} = K_C = 20$$

$$0,6 \cdot 10^{-2} - x = 2,5 \cdot 10^{-2} + 0,45 \cdot x + 20 \cdot x^2, \quad x^2 + 7,25 \cdot 10^{-2}x - 1,25 \cdot 10^{-4} = 0,$$

$$x_{1,2} = -3,625 \cdot 10^{-2} \pm \sqrt{(3,625 \cdot 10^{-2})^2 + 1,25 \cdot 10^{-4}} = -3,625 \cdot 10^{-2} \pm 3,789 \cdot 10^{-2}$$

$$x_1 = 1,64 \cdot 10^{-3}, \quad x_2 = -7,41 \cdot 10^{-2}.$$

Відкидаючи негативне значення як таке, що не має фізичного сенсу, знаходимо нові рівноважні концентрації, моль/л:

$$[\text{PCl}_3] = 1 \cdot 10^{-2} + 1,64 \cdot 10^{-3} = 1,164 \cdot 10^{-2};$$

$$[\text{Cl}_2] = 1,25 \cdot 10^{-2} + 1,64 \cdot 10^{-3} = 1,41 \cdot 10^{-2};$$

$$[\text{PCl}_5] = 5 \cdot 10^{-2} - 1,64 \cdot 10^{-3} = 3,36 \cdot 10^{-2}.$$

Закономірності, що керують хімічною рівновагою, важливі для розуміння механізму багатьох складних реакцій. Більшість складних реакцій перебігає через послідовний ряд проміжних стадій і нерідко швидкість однієї з них (лімітуючої) на багато порядків величини менше швидкостей інших стадій. У такому разі між частинками, що беруть участь в нелімітуючих стадіях, встановлюється хімічна рівновага.

Приклад 10.9. Для реакції розкладу озону $2\text{O}_{3(\text{r})} \rightarrow 3\text{O}_{2(\text{r})}$ експериментально знайдено наступне кінетичне рівняння:

$$v = k \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]}$$

Покажіть, що цей експериментальний результат відповідає наступному механізму реакції:

1. $\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{O}$ (дуже швидка стадія);
2. $\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2$ (повільна стадія).

Розв'язання. Швидкість складної реакції в цілому визначається швидкістю лімітуючої елементарної стадії, для якої відповідно до закону дії мас:

$$v = v_2 = k_2 \cdot [\text{O}] \cdot [\text{O}_3]$$

В той же час для першої, швидкої стадії встановлюється рівновага і, отже:

$$K_1 = \frac{[\text{O}_2] \cdot [\text{O}]}{[\text{O}_3]}$$

З останнього виразу знаходимо концентрацію проміжної речовини – атомарного Оксигену

$$[\text{O}] = K_1 \frac{[\text{O}_3]}{[\text{O}_2]}$$

і, підставляючи в кінетичне рівняння лімітуючої стадії, отримуємо

$$v = k_2 \frac{K_1 [\text{O}_3]}{[\text{O}_2]} [\text{O}_3] = k \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]},$$

де $k = k_2 \cdot K_1$.

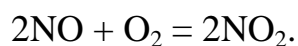
Таким чином, обговорюваний двохстадійний механізм дійсно відповідає експериментально знайденому кінетичному рівнянню.

Приклад 10.10. Чи існують реакції, швидкість яких зменшується із зростанням температури?

Розв'язання. Швидкість будь-якої одностадійної (елементарної) реакції може тільки зростати – відповідно до рівняння Арреніуса – зі зростанням температури. Проте ситуація може змінитися для складної, багатостадійної реакції! У попередньому прикладі показано, що константа швидкості двохстадійної реакції розпаду молекул озону дорівнює добутку двох величин: $k = k_2 \cdot K_1$. Константа швидкості k_2 із зростанням температури, звичайно, зростає (як і всяка константа швидкості елементарної реакції). Але

другий співмножник – константа рівноваги K_1 , яка може або зростати (для ендотермічної елементарної реакції, якою є стадія 1 в реакції розкладання O_3), або зменшуватися (для екзотермічної елементарної стадії) із зростанням температури. В останньому випадку, якщо K_1 з температурою знижується швидше, ніж росте k_2 , константа швидкості складної реакції k в цілому знижується при збільшенні температури. Покажіть, що необхідна умова для цього полягає в тому, щоб тепловий ефект швидкої стадії був за модулем більше енергії активації лімітуючої стадії: $-\Delta H_1 > E_{A_2}$.

Прикладом складної реакції, швидкість якої знижується з температурою, є газофазне окиснення монооксиду азоту до діоксиду



11. КОНЦЕНТРАЦІЯ РОЗЧИНІВ

Основні поняття: масова частка; масова, процентна, молярна, моляльна і нормальна концентрація; мольна частка.

Перелік умінь: обчислювати концентрації розчинів, перераховувати один спосіб задання концентрації в інший, розраховувати необхідні кількості вихідних речовин для приготування розчинів заданої концентрації, обчислювати кількості розчиненої речовини і розчинника в розчині відомої концентрації.

Умовні позначення у цьому розділі: m – маса розчину, m_1 – маса розчинника, m_2 – маса розчиненої речовини, V – об'єм розчину, ω – масова частка, N – мольна частка; концентрації: C_M – молярна, C_m – моляльна, C_N – нормальна (еквівалентна), $C_{\%}$ – процентна; M_2 – молярна маса речовини, $M_{2\text{ екв}}$ – молярна маса еквівалента речовини. Індекс 1 відноситься до розчинника, а індекс 2 – до розчиненої речовини.

Кількісний склад розчинів виражається їх концентрацією, яка показує кількість одного із компонентів, що створюють розчин (зазвичай – розчиненої речовини) в певній кількості розчину або розчинника.

Щоб розв'язувати різноманітні задачі по концентрації розчинів, треба добре знати суть і зміст кожного способу вираження концентрації.

Масову концентрацію розчину виражають або в долях одиниці, або у відсотках. Масова частка є відношення маси розчиненої речовини до маси розчину

$$\omega = \frac{m_2}{m} = \frac{m_2}{m_1 + m_2}$$

Процентна концентрація є масовою концентрацією, що виражена у відсотках

$$C_{\%} = \omega \cdot 100\%$$

Молярна концентрація показує число моль розчиненої речовини (n_2) в одному літрі розчину

$$C_M = \frac{n_2}{V(\text{л})} \text{ (моль/л),}$$

де $n_2 = \frac{m_2}{M_2}$. Розмірність молярної концентрації прийнято позначати також М.

Наприклад, 0,1 М = 0,1 моль/л (децимолярний розчин).

Моляльна концентрація показує число моль розчиненої речовини, що припадає на 1 кг розчинника

$$C_m = \frac{n_2}{m_1(\text{кг})} = \frac{n_2 \cdot 1000}{m_1(\text{г})} \text{ (моль/кг).}$$

Нормальна концентрація показує число моль еквівалентів розчиненої речовини $n_{\text{екв}}$ в одному літрі розчину

$$C_N = \frac{n_{2\text{екв}}}{V(\text{л})} \text{ (моль/л),}$$

де $n_{2\text{екв}} = \frac{m_2}{M_{2\text{екв}}}$. Розмірність нормальної концентрації прийнято також

позначати буквою «н.». Наприклад, 0,1 н. – децинормальний розчин.

Мольна частка дорівнює відношенню числа моль одного компонента (n_i) до суми числа моль всіх компонентів розчину

$$N_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^a n_i},$$

де $\sum_{i=1}^a n_i = n_1 + n_2 + \dots + n_a$.

Якщо в розчиннику розчинена тільки одна речовина, то мольна частка розчиненої речовини дорівнює $N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$, а мольна частка розчинника

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}. \text{ Тоді } N_1 + N_2 = 1.$$

Приклад 11.1. У 104 г води розчинили 49 г сірчаної кислоти. Густина отриманого розчину $\rho = 1,24$ г/мл. Обчислити масову процентну, молярну, моляльну, нормальну концентрації даного розчину, а також мольні долі кислоти і води в цьому розчині. Який об'єм даної кислоти потрібний для нейтралізації 50 мл 0,1 н. розчину лугу?

Розв'язання. При розв'язанні завдань на розрахунки концентрацій розчинів важливо вдало визначити зручну для подальших розрахунків кількість розчину або розчиненої речовини.

а) *Обчислення масової концентрації.* Знаючи суть різних способів вираження концентрації, неважко здогадатися, що в даному випадку для обчислень треба знати масу розчиненої речовини m_2 ($m_2 = 49$ г) і масу розчину m ($m = 104 + 49 = 153$ г). Отже $\omega = \frac{49}{153} = 0,320$, а $C\% = 0,320 \cdot 100 = 32,0\%$.

б) *Обчислення молярної концентрації.* Що потрібно знати для її обчислення? Число моль n_2 кислоти і об'єм V розчину в літрах

$$n_2 = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{49}{98} = 0,50 \text{ моль}; \quad V = \frac{m}{\rho} = \frac{153}{1,24} = 123 \text{ мл} = 0,123 \text{ л};$$

$$C_M = \frac{n_2}{V} = \frac{0,5}{0,123} = 4,07 \text{ моль/л.}$$

в) *Обчислення моляльної концентрації.* Потрібно знати масу розчинника (m_1) і число моль розчиненої речовини (n_2). Маса розчинника вказана в умові завдання ($m_1 = 104$ г), а число моль кислоти було обчислено у попередній дії ($n_2 = 0,50$ моль). Отже, моляльна концентрація

$$C_m = \frac{n_2}{m_1(\text{кг})} = \frac{0,50}{0,104} = 4,81 \text{ моль/кг H}_2\text{O}.$$

г) *Обчислення нормальної концентрації.* Для її обчислення треба знати об'єм розчину (V) і число моль еквівалентів розчиненої речовини ($n_{2\text{екв}}$). Об'єм розчину був обчислений у другій дії ($V = 0,123$ л), а число моль еквівалентів сірчаної кислоти дорівнює:

$$n_{2\text{екв}} = \frac{m_2}{M_{2\text{екв}}} = \frac{49}{49} = 1 \text{ моль, де } M_{2\text{екв}} -$$

молярна маса еквівалентів H_2SO_4 , яка дорівнює

$M_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = f_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \cdot 98 = 49 \text{ г/моль}$. Тоді нормальна

концентрація розчину $C_N = \frac{1}{0,123} = 8,13 \text{ моль/л}$.

д) *Обчислення мольних часток*. Для обчислення мольної частки компонента в розчині треба знати число моль даного компонента і загальне число моль в розчині, тобто в даному випадку треба знати число моль кислоти (n_2) і число моль води (n_1). Число моль кислоти було обчислено у другій дії і дорівнює $n_2 = 0,5$ моль, а число моль води

$$n_1 = \frac{m_1(\text{H}_2\text{O})}{M_1(\text{H}_2\text{O})} = \frac{104}{18} = 5,78 \text{ моль}.$$

Отже, мольна частка кислоти $N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{0,5}{5,78 + 0,5} = 0,0796$. Мольна

частка розчинника – води $N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{5,78}{5,78 + 0,5} = 0,9204$.

Мольну частку розчинника можна розрахувати інакше:

$$N_1 = 1 - N_2 = 1 - 0,0796 = 0,9204.$$

є) *Обчислення об'єму кислоти для нейтралізації лугу*. Такі розрахунки засновані на законі еквівалентів, згідно якого числа моль еквівалентів речовин, що взаємодіють, повинні бути однаковими. Оскільки нормальна

концентрація $C_N = \frac{n_{\text{екв}}}{V}$, то число моль еквівалентів $n_{\text{екв}} = V \cdot C_N$. Отже, для

одного розчину $n_{\text{екв}}' = V_1 \cdot C_{N1}$, а для другого – $n_{\text{екв}}'' = V_2 \cdot C_{N2}$. За законом еквівалентів

$$V_1 \cdot C_{N1} = V_2 \cdot C_{N2}, \quad (a)$$

де V_1 і V_2 – об'єми розчинів, що взаємодіють, а C_{N1} і C_{N2} – нормальні концентрації розчинів.

У даному прикладі прийемо, що першим розчином є розчин кислоти, а другим – розчин лугу. Підставляючи відповідні значення V і C_N у виведену вище рівність (a), отримаємо:

$$V_1 \cdot 8,13 = 50 \cdot 0,1.$$

Звідси

$$V_1 = \frac{50 \cdot 0,1}{8,13} = 0,615 \text{ мл}.$$

Приклад 11.2. Обчислити молярну, моляльну і нормальну концентрації, а також мольні долі компонентів в 10% розчині нітрату барію, густина якого 1,09 г/мл.

Розв'язання. а) *Обчислення молярної концентрації.* При обчисленні C_M розрахунок зручно вести на 1 л (1000 мл) розчину. Оскільки $n_2 = \frac{m_2}{M_2}$, то спочатку треба знайти масу розчиненої речовини (m_2) у вибраному об'ємі розчину. Молярна маса $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$: $M_2 = 261$ г/моль. Маса 1 л розчину $m = 1000 \cdot 1,09 = 1090$ г, а m_2 складає 10% від маси розчину, тобто, $m_2 = 1090 \cdot 10/100 = 109$ г.

$$\text{Отже, } n_2 = \frac{109}{261} = 0,418 \text{ моль і } C_M = \frac{n_2}{V} = \frac{0,418}{1} = 0,418 \text{ моль/л .}$$

б) *Обчислення моляльної концентрації.* Для цього треба обчислити число моль розчиненої речовини і масу розчинника, що припадають на одну і ту ж кількість розчину. У попередній дії було знайдено, що маса 1 л даного розчину $m = 1090$ г і в ньому міститься 109 г або 0,418 моль розчиненої речовини. Маса розчинника $m_1 = m - m_2$, тобто, $m_1 = 1090 - 109 = 981$ г = 0,981 кг. Отже, $C_m = \frac{n_2}{m_1} = \frac{0,418}{0,981} = 0,426$ моль/кг .

в) *Обчислення нормальної концентрації.* Завдання зводиться до обчислення числа моль еквівалентів $n_{\text{екв}2}(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)$ в одному літрі розчину. Для розрахунку $n_{\text{екв}2} = \frac{m_2}{M_{2\text{екв}}}$, де m_2 в одному літрі розчину дорівнює 109 г, треба обчислити молярну масу еквівалента $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, яка дорівнює:

$$M_{2\text{екв}} = f_{2\text{екв}} \cdot M(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = (1/2) \cdot 261 = 130,5 \text{ г/моль}$$

$$\text{Отже, } n_{2\text{екв}} = \frac{109}{130,5} = 0,84 \text{ моль , а } C_N = 0,84 \text{ моль/л.}$$

г) *Обчислення мольних часток $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ і води у розчині (N_2 і N_1).* Завдання зводиться до обчислення числа моль солі (n_2) і числа моль води (n_1) у розчині.

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1}, \quad n_2 = \frac{m_2}{M_2}.$$

Оскільки в 100 г 10% розчину $m_2 = 10$ г, а $m_1 = 90$ г, то

$$n_1 = \frac{90}{18} = 5 \text{ моль}, \quad n_2 = \frac{10}{261} = 0,038 \text{ моль}.$$

$$\text{Отже, } N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{0,038}{5 + 0,038} = 0,0076, \quad N_1 = 1 - N_2 = 1 - 0,0076 = 0,9924.$$

Перерахунок одного способу вираження концентрації розчину в інші можна також здійснювати алгебричним шляхом, перетворюючи формули для концентрацій. На підставі даних вище визначень різних способів вираження концентрацій можна записати:

$$1) \quad \omega = \frac{m_2}{m}; \quad 2) \quad C_M = \frac{m_2}{M_2 \cdot V}; \quad 3) \quad C_N = \frac{m_2}{M_{\text{екв}} \cdot V}; \quad 4) \quad C_m = \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1};$$

$$5) \quad N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{m_2 \cdot M_1}{m_2 \cdot M_1 + m_1 \cdot M_2}.$$

Виразимо з цих співвідношень масу розчиненої речовини:

$$1) \quad m_2 = \omega \cdot m; \quad 2) \quad m_2 = C_M \cdot M_2 \cdot V; \quad 3) \quad m_2 = C_N \cdot M_{\text{екв}} \cdot V; \quad 4) \\ m_2 = C_m \cdot M_2 \cdot m_1 \cdot 10^{-3};$$

$$5) \quad m_2 = \frac{m_1 \cdot M_2 \cdot N_2}{M_1(1 - N_2)}.$$

Оскільки в одній і тій же кількості розчину маса розчиненої речовини (m_2) у лівих частинах рівнянь залишається незмінною, праві частини рівнянь також рівні між собою, тобто

$$\omega \cdot m = C_M \cdot M_2 \cdot V = C_N \cdot M_{\text{екв}} \cdot V = C_m \cdot M_2 \cdot m_1 \cdot 10^{-3} = \frac{m_1 \cdot M_2 \cdot N_2}{M_1(1 - N_2)}.$$

Беручи попарно будь-які з цих рівнянь, легко знайти формулу перерахунку одного способу вираження концентрації в іншій.

Вирішимо приклад таким алгебричним шляхом.

а) *Обчислення молярної концентрації.* З рівняння $\omega \cdot m = C_M \cdot M_2 \cdot V$ знаходимо

$$C_M = \frac{\omega \cdot m}{M_2 \cdot V} = \frac{\omega}{M_2} \cdot \rho$$

(оскільки $\frac{m}{V} = \rho$). Слід мати на увазі, що при обчисленні C_M об'єм розчину треба виражати в літрах, а густину ρ в г/л, тобто $\rho = 1,09 \cdot 10^3$ г/л.

Оскільки для 10%-ного розчину $\omega = 0,1$

$$C_M = \frac{0,1 \cdot 1,09 \cdot 10^3}{261} = 0,418 \text{ моль/л.}$$

б) *Обчислення молярної концентрації.* Використовуючи рівняння, що зв'язує ω і C_m , $\omega \cdot t = C_m \cdot M_2 \cdot t_1 \cdot 10^{-3}$, знайдемо

$$C_m = \frac{\omega \cdot t \cdot 10^3}{M_2 \cdot t_1}.$$

Розрахунок зручно вести на 100 г розчину: $t = 100$ г, $t_2 = 10$ г, $t_1 = 90$ г, $\omega = 0,1$. Обчислюємо:

$$C_m = \frac{0,1 \cdot 100 \cdot 10^3}{261 \cdot 90} = 0,426 \text{ моль/кг.}$$

в) *Обчислення нормальної концентрації.* З рівняння $\omega \cdot t = C_N \cdot M_{2\text{екв}} \cdot V$ знаходимо

$$C_N = \frac{\omega \cdot t}{M_{2\text{екв}} \cdot V} = \frac{\omega \cdot \rho}{M_{2\text{екв}}}$$

$$C_N = \frac{0,1 \cdot 1090}{130,5} = 0,84 \text{ моль/л.}$$

г) *Обчислення мольних часток.* Використовуємо рівняння

$$\omega \cdot t = \frac{t_1 \cdot M_2 \cdot N_2}{M_1 (1 - N_2)}.$$

З нього виходить, що

$$N_2 = \frac{\omega \cdot t \cdot M_1}{M_2 \cdot t_1 + \omega \cdot t \cdot M_1}.$$

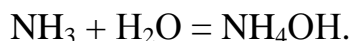
Підставляючи $t = 100$ г, $\omega = 0,1$, $t_1 = 90$ г, молярну масу розчинника (H_2O) $M_1 = 18$ г/моль, отримаємо

$$N_2 = \frac{0,1 \cdot 100 \cdot 18}{261 \cdot 90 + 0,1 \cdot 100 \cdot 18} = 0,0076,$$

$$N_1 = 1 - N_2 = 1 - 0,0076 = 0,9924.$$

Приклад 11.3. Скільки літрів аміаку NH_3 потрібно розчинити за нормальних умов в 200 г води, щоб отримати 10% розчин NH_4OH ?

Розв'язання. Особливість цього завдання полягає в тому, що розчинена речовина утворюється в результаті хімічної реакції



Розрахуємо масу речовини NH_4OH , яка повинна бути розчинена в 200 г води для утворення 10% розчину:

$$C_{\%} = \frac{m_2 \cdot 100}{m_1 + m_2}$$

$$\frac{m_2 \cdot 100}{200 + m_2} = 10, \quad 100m_2 = 2000 + 10m_2$$

$$m(\text{NH}_4\text{OH}) = m_2 = 22,2 \text{ г.}$$

Необхідний об'єм аміаку знаходимо із стехіометрії реакції

$$n(\text{NH}_3) = n(\text{NH}_4\text{OH}),$$

$$\frac{V(\text{NH}_3)}{V_{\text{от}}} = \frac{m(\text{NH}_4\text{OH})}{M(\text{NH}_4\text{OH})}, \quad \frac{V(\text{NH}_3)}{22,4} = \frac{22,2}{35},$$

звідки

$$V(\text{NH}_3) = \frac{22,2 \cdot 22,4}{35} = 14,2 \text{ л.}$$

Приклад 11.4. До 300 мл 0,1 н. розчину K_2CO_3 додали 200 мл 1 н. розчину цієї ж солі. Обчислить нормальну і молярну концентрації отриманого розчину, вважаючи, що його об'єм дорівнює сумі об'ємів розчинів, що зливаються.

Розв'язання. а) *Обчислення нормальної концентрації.* Для обчислення треба визначити об'єм отриманого розчину і число моль еквівалентів розчиненої речовини в даному об'ємі. Об'єм отриманого розчину буде дорівнювати сумі об'ємів вихідних розчинів, тобто $V = V_1 + V_2 = 300 + 200 = 500 \text{ мл} = 0,5 \text{ л}$. Число моль еквівалентів солі в розчині ($n_{2\text{екв}}$) дорівнює сумі числа моль еквівалентів в кожному з узятих розчинів.

Число моль еквівалентів можна обчислити із співвідношення $C_N = \frac{n_{2\text{екв}}}{V}$. Звідси $n_{2\text{екв}} = C_N \cdot V$. У першому розчині $n_{2\text{екв}}' = 0,1 \cdot 0,3 = 0,03$ моль, у другому розчині $n_{2\text{екв}}'' = 1 \cdot 0,2 = 0,2$ моль. Отже, загальне число моль

еквівалентів в отриманому розчині $n_{2\text{екв}} = 0,03 + 0,2 = 0,23$ моль. Нормальна концентрація розчину

$$C_N = \frac{n_{2\text{екв}}}{V} = \frac{0,23}{0,5} = 0,46 \text{ моль/л.}$$

б) *Обчислення молярної концентрації.* Оскільки молярна маса еквівалента K_2CO_3 $M_{\text{екв}} = M/2$, то $M = 2M_{\text{екв}}$. Звідси витікає, що число моль в розчині (n_2) буде в два рази менше, ніж число моль еквівалентів, тобто в одному літрі розчину $n_2 = n_{2\text{екв}}/2 = 0,46/2 = 0,23$ моль. Отже, молярна концентрація розчину $C_M = 0,23$ моль/л.

Приклад 11.5. Скільки літрів води треба додати до 2 л 60% розчину NaOH, густина якого 1,643 г/мл, щоб отримати 40% розчин?

Розв'язання. Маса 2 л вихідного розчину $m = V \cdot \rho = 2000 \cdot 1,643 = 3286 \text{ г} = 3,286 \text{ кг}$. Оскільки за умовами завдання маса розчиненої речовини m_2 складає 60%, то

$$m_2 = 0,60 \cdot 3,286 = 1,972 \text{ кг.}$$

На підставі цього обчислимо масу отриманого розчину (m'), маючи на увазі, що маса розчиненої речовини (m_2) повинна складати в ньому 40%, тобто

$$\frac{m_2}{m'} \cdot 100 = 40.$$

Звідси

$$m' = \frac{m_2 \cdot 100}{40} = \frac{1,972 \cdot 100}{40} = 4,930 \text{ кг.}$$

За різницею між m' і m знаходимо масу води, що додається

$$m_1(\text{H}_2\text{O}) = m' - m = 4,930 - 3,286 = 1,644 \text{ кг.}$$

Оскільки густина води $\rho = 1,00 \text{ кг/л}$, об'єм води $V(\text{H}_2\text{O}) = 1,644 \text{ л}$.

Приклад 11.6. У свинцевих акумуляторах використовується 35–40% розчин сірчаної кислоти. Розрахуйте, скільки літрів 50% сірчаної кислоти ($\rho = 1,40 \text{ г/мл}$) і 10% кислоти ($\rho = 1,07 \text{ г/мл}$) буде потрібно для приготування 5 л акумуляторної сірчаної кислоти, якщо її концентрація 38%, а густина 1,29 г/мл.

Розв'язання. Завдання такого типу можна вирішувати двома способами.

I спосіб (аналітичний). Розраховуємо масу сірчаної кислоти, необхідну для приготування 5 л 38% розчину. Оскільки маса 5 л цього розчину $m = V \cdot \rho = 5 \cdot 1,29 = 6,45$ кг, то маса H_2SO_4 у цьому розчині дорівнює $m_2 = m \cdot \omega = 6,45 \cdot 0,38 = 2,45$ кг.

Позначимо масу 50% розчину, необхідного для приготування 38% розчину, через x (кг). Тоді маса 10% розчину повинна бути $(6,45 - x)$. Маса H_2SO_4 у x кг 50% розчину $m_2' = 0,50x$ кг, а маса в $(6,45 - x)$ кг 10% розчину $m_2'' = 0,10 \cdot (6,45 - x)$ кг.

Сума ($m_2' + m_2''$) повинна дорівнювати 2,45 кг. Отже

$$0,5x + 0,645 - 0,1x = 2,45$$

$$0,4x = 1,805$$

$$x = 1,805/0,4 = 4,51 \text{ кг}$$

Отже, маса 50% розчину, необхідного для приготування заданого 38% розчину, дорівнює 4,51 кг. Маса 10% розчину $m = 6,45 - 4,51 = 1,94$ кг. Тепер, за відомою густиною вихідних розчинів знаходимо їх об'єми, що необхідні для приготування розчину кислоти заданої концентрації:

$$V_1 = 4,51/1,40 = 3,22 \text{ л}; \quad V_2 = 1,94/1,07 = 1,81 \text{ л.}$$

II спосіб. На практиці часто застосовують діагональну схему правила змішання («правило хреста»). Для цього по вертикалі записують процентну концентрацію або масові частки вихідних розчинів (ω_1 і ω_2), правіше між ними – концентрацію (або масову частку) розчину, що готується (ω_3) і проводять віднімання (з більшого числа меншого) по діагоналі, тобто за такою схемою:

$$\begin{array}{ccc} \omega_1 & & (\omega_3 - \omega_2) \text{ – масові частки 1-го розчину} \\ & \backslash & / \\ & \omega_3 & \\ & / & \backslash \\ \omega_2 & & (\omega_1 - \omega_3) \text{ – масові частки 2-го розчину} \end{array}$$

Отримані величини показують масові частки вихідних розчинів, необхідні для приготування розчину заданої концентрації.

Застосовуючи це правило для розв'язання даного завдання, отримаємо:

$$\begin{array}{ccc} 50 & & 28 \\ & \backslash & / \\ & 38 & \\ & / & \backslash \\ 10 & & 12 \end{array}$$

Тобто для приготування 38% розчину треба узяти 28 масових часток 50% розчину і 12 часток 10% розчину.

Тепер треба обчислити масу 5 л розчину (m), що готується, за його відомою густиною:

$$m = V \cdot \rho = 5 \cdot 1,29 = 6,45 \text{ кг.}$$

Оскільки всіх часток 40, тобто (28 + 12), то одній частині відповідатиме маса, що дорівнює $\frac{6,45}{40} = 0,161 \text{ кг.}$

Отже, маса 50% розчину H_2SO_4 (m') повинна бути:

$$m' = 28 \cdot 0,161 = 4,51 \text{ кг,}$$

а маса 10% розчину цієї кислоти (m'') буде:

$$m'' = 12 \cdot 0,161 = 1,93 \text{ кг.}$$

А зараз за густиною розчинів обчислимо їх об'єми

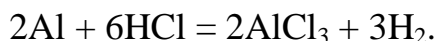
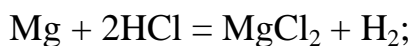
$$V_1 = \frac{4,51}{1,40} = 3,22 \text{ л; } V_2 = \frac{1,94}{1,07} = 1,81 \text{ л.}$$

Як видно, ці результати співпадають з тими, що одержані першим методом.

Контрольне завдання. Вирішить за допомогою «правила хреста» приклад 11.4.

Приклад 11.7. Розрахуйте, скільки літрів 30% соляної кислоти, густина якої $\rho = 1,15 \text{ г/мл}$, буде потрібно для розчинення 50 г сплаву магнію з алюмінієм, що містить 20% магнію.

Розв'язання. При вирішенні подібних завдань, коли в розчині перебігають хімічні реакції, необхідно спочатку скласти рівняння цих реакцій. У даному випадку сплав магнію з алюмінієм розчиняється в соляній кислоті. Напишемо окремо рівняння реакцій взаємодії магнію і алюмінію із соляною кислотою



За цими рівняннями на підставі стехіометричних співвідношень між металами і HCl можна обчислити, скільки грамів хлороводню необхідно для розчинення металів. Масу кожного метала знаходимо з процентного складу сплаву, а саме: $m(\text{Mg}) = 50 \cdot 0,2 = 10 \text{ г}$, а $m(\text{Al}) = 50 - 10 = 40 \text{ г}$.

З першого рівняння виходить, що на один моль Mg витрачається 2 моль HCl, тобто

$$\frac{n(\text{Mg})}{n'(\text{HCl})} = \frac{1}{2}$$

$$2 \cdot n(\text{Mg}) = n'(\text{HCl})$$

$$2 \frac{m(\text{Mg})}{M(\text{Mg})} = \frac{m'(\text{HCl})}{M(\text{HCl})}$$

$$2 \frac{10}{24,3} = \frac{m'(\text{HCl})}{36,5}$$

звідки $m'(\text{HCl}) = 2 \cdot 10 \cdot 36,5/24,3 = 30,0$ г.

Аналогічним чином знаходимо масу HCl, необхідну для розчинення алюмінію. З другого рівняння видно, що стехіометричне відношення Al до HCl дорівнює $2/6 = 1/3$, тобто

$$\frac{n(\text{Al})}{n''(\text{HCl})} = \frac{1}{3}$$

$$3 \cdot n(\text{Al}) = n''(\text{HCl})$$

$$3 \frac{m(\text{Al})}{M(\text{Al})} = \frac{m''(\text{HCl})}{M(\text{HCl})}$$

$$3 \frac{40}{27} = \frac{m''(\text{HCl})}{36,5}$$

звідки

$$m''(\text{HCl}) = 3 \cdot 40 \cdot 36,5/27 = 162,2 \text{ г.}$$

Маса HCl, що витрачена на розчинення обох металів, дорівнює сумі $m(\text{HCl}) = m'(\text{HCl}) + m''(\text{HCl}) = 30,0 + 162,2 = 192,2$ г.

Тепер можна розрахувати масу 30% розчину соляної кислоти, необхідної для розчинення металів. Оскільки

$$C_{\%} = \frac{m_2}{m} \cdot 100 = 30 \%,$$

то

$$m = \frac{m(\text{HCl}) \cdot 100}{30} = \frac{192,2 \cdot 100}{30} = 641 \text{ г.}$$

Об'єм V кислоти обчислюємо за відомою густиною розчину

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{641}{1,15} = 557 \text{ мл} = 0,557 \text{ л.}$$

12. КОЛІГАТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ

Основні поняття: ідеальний розчин; зниження тиску пари розчинника над розчином Δp ; зниження температури кристалізації (замерзання) Δt_3 і підвищення температури кипіння Δt_k розчину; кріоскопічна K_k і ебуліоскопічна K_e константи розчинника; осмос, осмотичний тиск Π ; ізотонічний коефіцієнт i ; хімічний потенціал μ .

Перелік умінь: використовуючи закони Рауля і Вант-Гоффа, розраховувати тиск пари розчинника над розчином p , температуру кристалізації (замерзання) t_3 розчину, температуру кипіння t_k розчину, осмотичний тиск Π розчинів, кріоскопічну K_k і ебуліоскопічну K_e константи розчинника, молекулярну масу розчиненої речовини, ізотонічний коефіцієнт i .

Розчини – гомогенні системи, що складаються з двох або більше компонентів, склад яких в певних межах (часто – дуже значних) може безперервно змінюватися.

Змішування компонентів на атомно-молекулярному рівні – найважливіша особливість розчинів як фізико-хімічних систем. Процес змішування супроводжується значним збільшенням хаотичності розподілу частинок і, отже – ентропії, що пояснює підвищену термодинамічну стійкість розчинів.

Багато властивостей розчинів безпосередньо витікають саме з цих фундаментальних особливостей. Відмітимо, що саме ентропією змішування вихідних речовин і продуктів визначається можливість кінетичної оборотності хімічних реакцій. У числі учасників оборотної реакції обов'язково повинні бути фази, що є розчинами – рідкими, твердими або газоподібними.

Величина ентропії змішування залежить в першу чергу від концентрації компонентів, а не від їх хімічної природи. Тому багато властивостей розчинів залежать від концентрації всіх видів частинок розчиненої речовини (молекул, атомів, іонів) і не залежать від природи цих частинок. Такі властивості називають колігативними. До них відносять тиск пари розчинника, температури кипіння і кристалізації (замерзання) розчинів, осмотичний тиск.

У розчинах неелектролітів розчинена речовина знаходиться у вигляді молекул. Тому концентрація частинок в розчинах неелектролітів залежить від числа молекул (N) у розчині.

У розчинах електролітів молекули розчиненої речовини повністю або частково дисоціюють на іони. Тому загальне число частинок (молекул або іонів) N' збільшується в i разів, тобто $i = \frac{N'}{N}$. Це **число i називається ізотонічним коефіцієнтом**. Для розчинів неелектролітів $i = 1$.

Отже, чисельні величини, що виражають відповідні колігативні властивості розчину електроліту, будуть в i разів більші, ніж для розчину неелектроліту такої ж концентрації.

Тиск пари розчинника над розчином. Закон Рауля

Важливою фізико-хімічною характеристикою розчинів є тиск пари над розчином. Якщо розглядати розчин, утворений двома речовинами (1 – розчинник, 2 – розчинена речовина), то його склад в мольних частках підкоряється співвідношенню $N_1 + N_2 = 1$. Для чистого розчинника $N_1 = 1$ і тиск насиченої пари над ним буде p^* . При введенні в розчинник речовини, що розчиняється, мольна частка розчинника в розчині стає меншою за 1 і, відповідно, тиск насиченої пари розчинника p над розчином менший, ніж над чистим розчинником, тобто $p < p^*$.

Різниця $\Delta p = (p^* - p)$ є зниження тиску пари розчинника над розчином. Відношення $\frac{\Delta p}{p^*} = \frac{p^* - p}{p^*}$ називається відносним зниженням тиску пари розчинника над розчином.

Наприкінці 19 століття французький вчений Рауль встановив закон, що носить його ім'я, який формулюється так: **відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини**, тобто

$$\frac{\Delta p}{p^*} = N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (12.1)$$

або

$$\Delta p = p^* \cdot N_2 = p^* \cdot \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (12.2)$$

де n_1 і n_2 – число моль розчинника і розчиненої речовини відповідно.

При застосуванні закону Рауля до електролітів необхідно ввести ізотонічний коефіцієнт:

$$\Delta p' = p^* \cdot \frac{in_2}{n_1 + in_2}.$$

Для дуже розбавлених розчинів $in_2 \ll n_1$ і можна прийняти:

$$\Delta p' = i \cdot p^* \cdot N_2,$$

отже в цьому випадку $i = \frac{\Delta p'}{\Delta p}$.

Фізико-хімічний зміст закону Рауля легко зрозуміти, якщо врахувати,

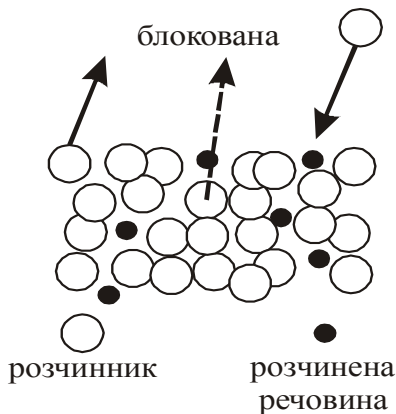


Рис. 12.1. Схема, що ілюструє рівновагу розчину з газовою фазою

що на поверхні розчину частинки розчиненої речовини «блокують» перехід молекул розчинника в газову фазу (рис.12.1). Швидкість переходу молекул розчинника в пару (швидкість випаровування) виявляється пропорційною кількості молекул розчинника в поверхневому шарі розчину, яка у свою чергу пропорційна мольній частці N_1

$$v_{\text{вип}} = k \cdot N_1$$

тоді як швидкість зворотного переходу (конденсації) пропорційна p і від N_1 не залежить:

$$v_{\text{конд}} = k' \cdot p.$$

При рівновазі газової фази з рідиною швидкість випаровування дорівнює швидкості конденсації:

$$k \cdot N_1 = k' \cdot p,$$

звідки
$$p = \frac{k}{k'} \cdot N_1.$$

Для чистого розчинника ($N_1=1$)

$$p^* = \frac{k}{k'}.$$

Отже,

$$p = p^* \cdot N_1, \quad (12.3)$$

що є іншою математичною формою закону Рауля. Насправді, рівняння (12.3) можна перетворити таким чином

$$p = p^* \cdot N_1 = p^* (1 - N_2), \quad \frac{p^* - p}{p^*} = N_2, \quad \frac{\Delta p}{p^*} = N_2,$$

що співпадає із звичайним записом закону Рауля.

Температури кипіння і замерзання розчину

Зі зниженням тиску пари розчинника над розчином безпосередньо пов'язані такі властивості, як температура кипіння і температура замерзання (кристалізації) розчину. Точніше кажучи, всі ці властивості є наслідком однієї причини – підвищення термодинамічної стійкості, а звідси і інтервалу стабільного існування розчину в результаті підвищення ентропії при змішанні частинок.

Чи змінюватимуться і як температури кипіння і кристалізації розчину в порівнянні з чистим розчинником? Щоб відповісти на це питання, треба визначити, що розуміють під температурою кипіння і температурою кристалізації рідини.

Температурою кипіння називається температура, при якій тиск насиченої пари над рідиною стає рівним атмосферному тиску.

Температурою кристалізації називається температура, при якій дана рідина починає перетворюватися на тверду речовину. При цьому тиск насиченої пари над речовиною в рідкому і твердому станах однаковий (це витікає із визначення поняття рівноваги).

З підвищенням температури тиск пари над твердою або рідкою речовиною збільшується. Вплив тиску пари на температури кипіння і кристалізації води і водного розчину зручно розглянути на фазовій діаграмі

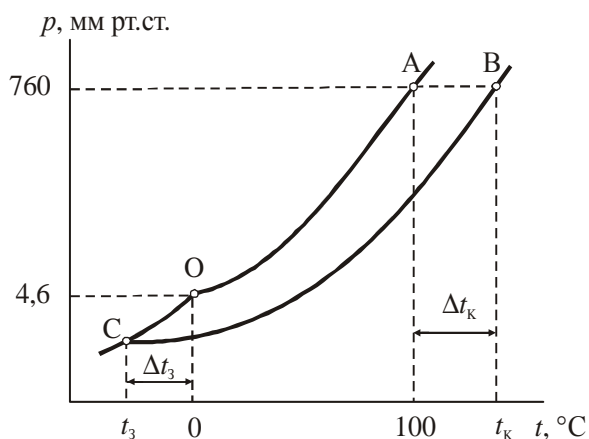


Рис.12.2. Фрагмент фазової діаграми чистого розчинника і розчину

(рис. 12.2). На цьому рисунку OA – крива тиску пари над чистим розчинником; CB – крива тиску пари над розчином; t_k – температура кипіння розчину; Δt_k – підвищення температури кипіння розчину; t_3 – температура замерзання розчину; Δt_3 – зниження температури кристалізації розчину.

На діаграмі крива CB лежить нижче за криву OA, тому що при будь-якій температурі тиск насиченої пари розчинника над розчином нижчий, ніж над чистим розчинником. Тому температура кипіння розчину t_k вища за температуру кипіння чистого розчинника t_k^* на $\Delta t_k = t_k - t_k^*$, а температура кристалізації розчину t_3 нижча за температуру кристалізації чистого розчинника t_3^* на $\Delta t_3 = t_3^* - t_3$. Таким

чином, розчини киплять при вищій, а кристалізуються при нижчій температурі, ніж чистий розчинник, тобто інтервал стійкого стану розчинів розширюється в порівнянні з чистим розчинником.

Рауль встановив, що *підвищення температури кипіння (Δt_k) і зниження температури кристалізації (Δt_3) розчинів неелектролітів прямо пропорційні молярній концентрації C_m розчиненої речовини:*

$$\Delta t_k = K_e \cdot C_m \quad (12.4)$$

і

$$\Delta t_3 = K_k \cdot C_m, \quad (12.5)$$

де K_e і K_k є коефіцієнтами пропорційності, які називаються так: K_e – *ебуліоскопічна константа*, K_k – *кріоскопічна константа*. Це сталі величини, числове значення яких визначається тільки природою розчинника. Який фізичний сенс цих констант? З наведених співвідношень видно, що при $C_m = 1$ моль/кг $\Delta t_k = K_e$, а $\Delta t_3 = K_k$, тобто K_e і K_k відповідно дорівнюють підвищенню температури кипіння або зниженню температури замерзання одномолярного розчину.

Наприклад, для води $K_e = 0,52$ К·кг/моль, а $K_k = 1,86$ К·кг/моль.

При перерахунку температур кипіння і кристалізації для розчинів електролітів необхідно ввести ізотонічний коефіцієнт i

$$\Delta t'_k = i \cdot K_e \cdot C_m, \quad (12.6)$$

$$\Delta t'_3 = i \cdot K_k \cdot C_m. \quad (12.7)$$

Звідси випливає, що

$$i = \frac{\Delta t'_k}{\Delta t_k} = \frac{\Delta t'_3}{\Delta t_3}.$$

На співвідношеннях між концентрацією розчину і його температурами кипіння і кристалізації засновано два експериментальні методи визначення молярної маси (M_2) речовин, що здатні розчинятись (ебуліоскопія і кріоскопія).

Оскільки

$$C_m = \frac{m_2 \cdot 10^3}{M_2 \cdot m_1},$$

$$\Delta t'_k = \frac{i \cdot K_e \cdot m_2 \cdot 10^3}{M_2 \cdot m_1}$$

$$i \quad \Delta t'_3 = \frac{i \cdot K_k \cdot m_2 \cdot 10^3}{M_2 \cdot m_1}.$$

Звідси

$$M_2 = \frac{i \cdot K_e \cdot m_2 \cdot 10^3}{\Delta t'_k \cdot m_1} \quad (12.8)$$

або

$$M_2 = \frac{i \cdot K_k \cdot m_2 \cdot 10^3}{\Delta t'_3 \cdot m_1}. \quad (12.9)$$

Для розчинів неелектролітів $i = 1$.

Слід зазначити, що розглянуті залежності колігативних властивостей від концентрації виконуються не для всіх розчинів. **Розчини, які підкоряються закону Рауля у всьому інтервалі концентрацій, називаються ідеальними.** В ідеальному розчині частинки компонентів 1 і 2 близькі за характеристиками міжмолекулярних взаємодій (1-1, 2-2, 1-2). Прикладом ідеального розчину є система бензол C_6H_6 – толуол $C_6H_5CH_3$. У багатьох випадках встановлені Раулем закономірності можна використовувати з достатньою точністю для реальних розбавлених розчинів, в яких частинки розчиненої речовини оточені лише молекулами розчинника і тому істотні тільки взаємодії 1-1 і 1-2 (взаємодії частинок 2-2 практично відсутні).

Приклад 12.1. У 200 г води розчинили 18 г карбаміду $CO(NH_2)_2$. Обчислити температуру кипіння і температуру кристалізації отриманого розчину, а також тиск водяної пари над цим розчином при $20^\circ C$, якщо тиск насиченої пари над водою при даній температурі 17,53 мм рт.ст.

Розв'язання. а) *Обчислення температури кипіння розчину.* Для цього слід використовувати залежність підвищення точки кипіння розчину від його концентрації, а саме (карбамід – це неелектроліт, $i = 1$)

$$\Delta t_k = K_e \cdot C_m.$$

Обчислимо C_m :

$$C_m = \frac{m_2 \cdot 10^3}{M_2 \cdot m_1}.$$

Молекулярна маса карбаміду $M_2 = 60$ г/моль.

$$C_m = \frac{18 \cdot 10^3}{60 \cdot 200} = 1,5 \text{ моль/кг}.$$

Ебуліоскопічна константа K_e для води дорівнює $0,52 \text{ К}\cdot\text{кг/моль}$. Отже:

$$\Delta t_k = 0,52 \cdot 1,5 = 0,78 \text{ К} = 0,78^\circ\text{С},$$

$$t_k = t_k^* + \Delta t_k = 100 + 0,78 = 100,78^\circ\text{С}.$$

б) *Обчислення температури кристалізації розчину.* Для цього слід використовувати залежність зниження температури кристалізації розчину від його концентрації

$$\Delta t_3 = K_k \cdot C_m.$$

Оскільки $C_m = 1,5 \text{ моль/кг}$, а $K_k = 1,86 \text{ К}\cdot\text{кг/моль}$, то

$$\Delta t_3 = 1,86 \cdot 1,5 = 2,79^\circ.$$

Звідси

$$t_3 = t_3^* - \Delta t_3 = 0 - 2,79 = -2,79^\circ\text{С}.$$

в) *Обчислення тиску пари розчинника над розчином* в даному випадку зручно проводити за законом Рауля у формі рівняння (12.3)

$$p = p^* \cdot N_1.$$

За умовами завдання $p^* = 17,53 \text{ мм рт.ст.}$ Обчислимо мольну частку N_1 води у розчині:

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{200}{18} = 11,11 \text{ моль},$$

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{18}{60} = 0,30 \text{ моль},$$

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{11,11}{11,11 + 0,3} = 0,974.$$

Отже

$$p = p^* \cdot N_1 = 17,53 \cdot 0,974 = 17,07 \text{ мм рт.ст.}$$

Приклад 12.2. Розчин, що містить $4,5 \text{ г}$ невідомої речовини в 500 г води, кристалізується при $-0,279^\circ\text{С}$. Вимірювання показують, що електропровідність цього розчину невисока. Обчислить молярну масу розчиненої речовини.

Розв'язання. Використовуємо рівняння (12.9) для неелектроліту ($i = 1$), оскільки розчин електроліту мав би значну електропровідність

$$M_2 = \frac{K_k \cdot m_2 \cdot 10^3}{\Delta t'_3 \cdot m_1}.$$

$$\Delta t_3 = t_3^* - t_3 = 0 - (-0,279) = 0,279^\circ.$$

Підставляючи дані умови завдання: $m_2 = 4,5$ г, $m_1 = 500$ г і величину кріоскопічної константи води $K_k = 1,86$ К·кг/моль, обчислюємо:

$$M_2 = \frac{1,86 \cdot 4,5 \cdot 10^3}{0,279 \cdot 500} = 60 \text{ г/моль}.$$

Приклад 12.3. У 200 г бензолу розчинили 30 г оцтової кислоти. Температура кристалізації отриманого розчину $-7,25^\circ\text{C}$. Обчислить кріоскопічну константу бензолу, якщо відомо, що точка плавлення бензолу дорівнює $5,50^\circ\text{C}$.

Розв'язання. Використовуємо взаємозв'язок між зниженням температури кристалізації розчину і його моляльною концентрацією:

$$\Delta t_3 = K_k \cdot C_m.$$

Обчислимо Δt_3

$$\Delta t_3 = 5,50 - (-7,25) = 12,75^\circ.$$

Обчислимо C_m

$$C_m = \frac{m_2 \cdot 10^3}{M_2 \cdot m_1}.$$

Оскільки $M_2 = M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60$ г/моль, то

$$C_m = \frac{30 \cdot 10000}{60 \cdot 200} = 3,5 \text{ моль/кг}.$$

Отже

$$K_k(\text{C}_6\text{H}_6) = \frac{\Delta t_3}{C_m} = \frac{12,75}{3,5} = 3,64 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}.$$

Колігативні властивості розбавлених розчинів неелектролітів і електролітів (при однаковій їх моляльності) взаємозв'язані між собою через ізотонічний коефіцієнт i :

$$i = \frac{\Delta p'}{\Delta p} = \frac{\Delta t'_k}{\Delta t_k} = \frac{\Delta t'_3}{\Delta t_3} = \frac{p'_{\text{осм}}}{p_{\text{осм}}}.$$

Ізотонічний коефіцієнт i , а, отже, і величини, що характеризують властивості електролітів, можна обчислити, якщо відомий ступінь дисоціації електроліту α , що показує частку розчинених молекул, які розпалися на іони.

Якщо було розчинено N молекул, то на іони розпалося αN молекул. Приймаючи, що кожна молекула розпадається на n іонів, отримуємо, що число іонів, що утворилися, дорівнює αNn . Оскільки на іони не розпалися ($N - \alpha N$) молекул, то загальне число частинок (молекул, іонів) N' в розчині електроліту дорівнює:

$$N' = N - \alpha N + \alpha Nn = N(1 - \alpha + \alpha n)$$

Оскільки $i = \frac{N'}{N}$, то $i = \frac{N(1 - \alpha + \alpha n)}{N}$. Звідси

$$i = 1 + \alpha(n - 1)$$

і

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

Приклад 12.4. Розрахуйте, при якій температурі почнеться кристалізація розчину, отриманого розчиненням 3,4 г хлориду цинку в 500 г води, якщо ступінь дисоціації солі 78,5%.

Розв'язання. За законом Рауля для температури замерзання розчину електроліту

$$\Delta t_3' = i \cdot K_K \cdot C_m$$

Обчислимо i . Враховуючи рівняння дисоціації



для ZnCl_2 $n = 3$, отже

$$i = 1 + \alpha(n - 1) = 1 + 0,785 \cdot (3 - 1) = 2,57.$$

Молярна концентрація розчину ($M_2 = M(\text{ZnCl}_2) = 136$ г/моль):

$$C_m = \frac{m_2 \cdot 10^3}{M_2 \cdot m_1} = \frac{3,4 \cdot 1000}{136 \cdot 500} = 0,05 \text{ моль/кг.}$$

Для води $K_K = 1,86$ К·кг/моль. Обчислюємо остаточно

$$\Delta t_3' = 2,57 \cdot 1,86 \cdot 0,05 = 0,239 \text{ К}$$

$$t_3' = t_3^* - \Delta t_3' = 0 - 0,239 = -0,239^\circ\text{C.}$$

Осмотичний тиск розчинів

При контакті розчину з чистим розчинником унаслідок теплового руху відбувається дифузія частинок з розчину в розчинник і у зворотному напрямі. В результаті цих двох протилежно направлених процесів через деякий час відбувається вирівнювання концентрації розчиненої речовини і розчинника у всьому об'ємі системи. Аналогічне явище протікає і при контакті двох розчинів різної концентрації.

Якщо між розчином і розчинником або між двома розчинами з різною концентрацією помістити напівпроникну пористу перегородку, через яку можуть проникати тільки маленькі молекули розчинника, то за одиницю часу з шару розчинника (або більш розбавленого розчину) в шар розчину проникатиме більше молекул розчинника, ніж у зворотному напрямі, тобто відбуватиметься одностороння дифузія молекул розчинника через

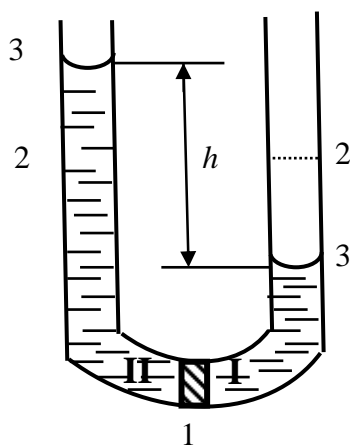


Рис.12.3. Схема осмосу

напівпроникну перегородку. Таке явище називається осмосом. Унаслідок осмосу об'єм більш концентрованого розчину збільшується за рахунок розбавлення його розчинником і здійснюється робота, яку називають осмотичною. Напівпроникна перегородка зазнає додаткового тиску Π , який називається **осмотичним тиском**.

Схематична ілюстрація явища осмосу наведена на рис.12.3: I, II – розчини з концентрацією відповідно C_1 і C_2 ($C_1 < C_2$); 1 – напівпроникна перегородка; 2 – початковий рівень розчинів; 3 – рівноважний рівень розчинів. Унаслідок осмосу рівень рідини в лівому коліні піднімається, а в правому – опускається, доки гідростатичний тиск стовпа рідини висотою h не перешкодить переважній дифузії розчинника із правого коліна в ліве. У цей момент наступить динамічна рівновага і зміна рівнів рідини припиниться. Рушійна сила осмосу врівноважується осмотичним тиском Π , що дорівнює гідростатичному тиску стовпа рідини h , тобто $\Pi = h \cdot \rho$, де ρ – густина розчину.

Від чого залежить величина осмотичного тиску розчину? Головним чином, від концентрації розчину і температури. Поведінку частинок речовини в розведеному розчині можна приблизно уподібнити поведінці молекул газу, що займають однаковий з розчином об'єм. Приймавши таку аналогію, Вант-Гофф показав, що для обчислення осмотичного тиску в

розведених розчинах неелектролітів можна використовувати рівняння стану ідеального газу:

$$P \cdot V = \frac{m}{M} RT.$$

Звідси

$$P = \frac{m}{MV} RT.$$

Для розчинів $\frac{m}{MV}$ є молярною концентрацією C_M . Отже, осмотичний тиск

$$P = C_M \cdot RT. \quad (12.10)$$

Отримане рівняння є математичним виразом *закону Вант-Гоффа*, який формулюється так: *осмотичний тиск розведеного розчину неелектроліту дорівнює тому тиску, який спричиняла б розчинена речовина, якби вона при тій же температурі знаходилася в стані ідеального газу і займала об'єм, що дорівнює об'єму розчину.*

При обчисленні осмотичного тиску в розчинах електролітів (P') необхідно вводити ізотонічний коефіцієнт i , тобто

$$P' = iC_M RT \quad (12.11)$$

Наведені вище рівняння можна використовувати для обчислення осмотичного тиску у тому випадку, коли розчин відокремлений напівпроникною перегородкою від чистого розчинника. Якщо ж по іншу сторону напівпроникної перегородки знаходиться менш концентрований розчин, то при обчисленні осмотичного тиску слід брати різницю концентрацій двох розчинів, розділених перегородкою.

Напівпроникні перегородки існують в природі, а також можуть бути отримані штучно. Осмос відіграє важливу роль в житті тваринних і рослинних організмів. Він є однією з причин, що обумовлюють підняття води по стеблах рослин, живлення кліток і багато інших явищ, оскільки оболонками кліток є напівпроникні перегородки, через пори яких проходять молекули води, але не можуть проникати більші за розміром молекули речовин, розчинених у внутріклітинній рідині.

Приклад 12.5. Обчислить осмотичний тиск розчину, в 250 мл якого міститься 6 г глюкози $C_6H_{12}O_6$ при $27^\circ C$.

Розв'язання. За рівнянням Вант-Гоффа

$$\Pi = C_M \cdot RT = \frac{mRT}{MV}.$$

Молярна маса глюкози $M_2 = 180$ г/моль = 0,180 кг/моль; $R = 8,31$ Дж/(моль·К). Підставивши решту даних в одиницях СІ:

$m = 6$ г = $6 \cdot 10^{-3}$ кг, $T = 27 + 273 = 300$ К, $V = 250 \cdot 10^{-6}$ м³, отримаємо:

$$\Pi = \frac{6 \cdot 10^{-3} \cdot 8,31 \cdot 300}{0,180 \cdot 250 \cdot 10^{-6}} = 332400 \text{ Па} = 332,4 \text{ кПа} = 3,28 \text{ атм}.$$

Зрозуміло, що виникаючий осмотичний тиск достатній для підйому води на висоту більше 30 м!

Вимірювання осмотичного тиску використовують для визначення молекулярної маси розчиненої речовини (осмометрія). Із рівняння Вант-Гоффа випливає

$$M = \frac{mRT}{\Pi V} \quad (12.12)$$

Приклад 12.6. Осмотичний тиск розчину, що містить в 100 мл 2,3 г речовини, при 298 К дорівнює 618,5 кПа. Обчислить молярну масу розчиненої речовини.

Розв'язання. Скористаємося рівнянням (12.12). Маючи на увазі, що $R = 8,31$ Дж/(моль·К), і виразивши дані завдання в одиницях СІ, отримаємо:

$$M = \frac{2,3 \cdot 10^{-3} \cdot 8,31 \cdot 298}{618,5 \cdot 10^3 \cdot 100 \cdot 10^{-6}} = 0,092 \text{ кг/моль} = 92 \text{ г/моль}.$$

Термодинаміка колігативних властивостей

Для термодинамічного аналізу і опису властивостей розчинів використовують так звані парціальні молярні величини. Всі фізико-хімічні величини можуть бути поділені на **екстенсивні** – зв'язані прямою пропорційною залежністю з кількістю речовини в системі, і **інтенсивні**, які не залежать безпосередньо від кількості речовини. Наприклад, екстенсивними властивостями є m , V , ΔH , S , ΔG ; інтенсивними – ρ , T . Якщо Φ – деяка екстенсивна функція стану, відповідна їй парціальна молярна величина Φ_i компоненту i визначається так:

$$\Phi_i = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} .$$

тобто це похідна величина Φ за числом моль речовини i за умови, що параметри стану і кількості моль всіх інших речовин залишаються сталими. Величина Φ_i показує, на скільки змінюється функція Φ при додаванні 1 моля компоненту i до нескінченно великої кількості розчину. Парціальні молярні величини – інтенсивні властивості, пов'язані з екстенсивною функцією стану Φ співвідношенням:

$$\Phi = \sum_i n_i \cdot \Phi_i ,$$

де підсумовування виконується за всіма компонентами системи.

Хімічним потенціалом μ_i називається парціальна молярна енергія Гіббса компоненту i :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} . \quad (12.13)$$

При рівновазі хімічні потенціали кожного з компонентів системи у всіх фазах дорівнюють один одному. У відсутності рівноваги речовина прагне самочинно перейти від більшого хімічного потенціалу до меншого (але не навпаки).

Приклад 12.7. Обчислить хімічний потенціал чистої речовини.

Розв'язання. Позначимо молярну енергію Гіббса речовини A як $\Delta G_m(A)$. Для довільної кількості речовини A енергія Гіббса, очевидно, дорівнює:

$$\Delta G(A) = n(A) \cdot \Delta G_m(A).$$

Відповідно до визначення хімічного потенціалу

$$\mu(A) = \frac{\partial \Delta G(A)}{\partial n(A)} = \frac{\partial (n(A) \cdot \Delta G_m(A))}{\partial n(A)} = \Delta G_m(A),$$

тобто хімічний потенціал чистої речовини дорівнює його молярній енергії Гіббса.

Приклад 12.8. Знайдіть хімічний потенціал ідеального газу, якщо його енергія Гіббса пов'язана з тиском наступним співвідношенням:

$$\Delta G = n \cdot \Delta G_m^{\circ} + n \cdot RT \cdot \ln p,$$

де ΔG_m° – стандартна молярна енергія Гіббса.

Розв’язання. За визначенням хімічного потенціалу

$$\mu = \frac{\partial(\Delta G)}{\partial n} = \Delta G_m^{\circ} + RT \cdot \ln p$$

або

$$\mu = \mu_{\circ} + RT \cdot \ln p \quad (12.14)$$

де $\mu_{\circ} = \Delta G_m^{\circ}$ – стандартний хімічний потенціал газу (згадаємо, що у стандартному стані $p = 1$ атм).

Для суміші ідеальних газів при загальному тиску $p = 1$ атм парціальний тиск компоненту i дорівнює

$$p_i = N_i \cdot p = N_i$$

де N_i – молярна частка газу i .

Підставивши останній вираз в рівняння (12.14), отримаємо наступний вираз хімічного потенціалу ідеального газу:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \cdot \ln N_i \quad (12.15)$$

Розчини називаються ідеальними, якщо хімічні потенціали їх компонентів визначаються так само, як для ідеальних газів – рівнянням (12.15). Це можна розглядати як найбільш точне визначення поняття ідеального розчину.

Розглянуті вище закони Рауля і рівняння Вант-Гоффа безпосередньо виходять з рівняння (12.15) для хімічного потенціалу компоненту ідеального розчину. Всі колігативні властивості з термодинамічної точки зору мають єдине походження – вони обумовлені зниженням хімічного потенціалу розчинника (компонента 1) в результаті змішування його з розчиною речовиною (компонентом 2). У чистому розчиннику його хімічний потенціал дорівнює μ_1^* , а в розчині він знижується до $(\mu_1^* + RT \ln N_1)$. Оскільки в останньому виразі присутня тільки концентрація розчинника ($N_1 = 1 - N_2$ для бінарного розчину), всі колігативні властивості ідеального розчину залежать тільки від його концентрації.

Приклад 12.9. Покажіть, що закон Рауля для тиску пари розчинника впливає з визначення хімічного потенціалу компоненту ідеального розчину.

Розв'язання. При рівновазі хімічні потенціали кожного компоненту в рідкій фазі $\mu_i(l)$, і в газовій фазі $\mu_i(g)$, рівні

$$\mu_i(l) = \mu_i(g).$$

Застосуємо це загальне співвідношення до розчинника ($i = 1$). Позначатимемо величини, що відносяться до чистого розчинника, верхнім індексом *.

Розглянемо спочатку рівновагу з газовою фазою чистого розчинника, вважаючи газ ідеальним

$$\mu_1^*(l) = \mu_1^*(g) = \mu_1^{\circ}(g) + RT \cdot \ln p_1^*. \quad (12.16)$$

При рівновазі газової фази з розчином ($N_1 = 1 - N_2$)

$$\mu_1(l) = \mu_1(g) = \mu_1^{\circ}(g) + RT \cdot \ln p_1. \quad (12.17)$$

Віднімаючи рівняння (12.16) з рівняння (12.17), отримаємо

$$\mu_1(l) = \mu_1^*(l) + RT \cdot \ln \frac{p_1}{p_1^*}. \quad (12.18)$$

З іншого боку, за визначенням хімічного потенціалу компоненту в ідеальному розчині (12.15)

$$\mu_1 = \mu_1^{\circ} + RT \cdot \ln N_1$$

і для чистого розчинника ($N_1 = 1$)

$$\mu_1^*(l) = \mu_1^{\circ}(l).$$

Порівнюючи два останніх рівняння з рівнянням (12.18), знаходимо

$$\frac{p_1}{p_1^*} = N_1,$$

що співпадає із законом Рауля у формі рівняння (12.3).

Приклад 12.10. Виведіть закон Рауля для температури кипіння розведеного ідеального розчину і знайдіть вираз для його ебуліоскопічної константи.

Розв'язання. При кипінні розчину нелеткої речовини при атмосферному тиску газова фаза є парою чистого розчинника при тиску 1 атм. Тому умова рівності хімічних потенціалів розчинника в газовій фазі і розчині запишеться таким чином

$$\mu_1^*(g) = \mu_1(l) = \mu_1^{\circ}(l) + RT \ln N_1 = \mu_1^*(l) + RT \ln N_1.$$

Звідси

$$\ln N_1 = \ln(1 - N_2) = \frac{\mu_1^*(g) - \mu_1^*(l)}{RT} = \frac{\Delta G_{\text{кип}}^*}{RT},$$

де $\Delta G_{\text{вип}}^* = \mu_1^*(g) - \mu_1^*(l)$ – молярна енергія Гіббса випаровування чистого розчинника:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{вип}}^* &= \Delta H_{\text{вип}}^* - T_{\text{кип}} \cdot \Delta S_{\text{вип}}^*, \\ \ln(1 - N_2) &= \frac{\Delta H_{\text{вип}}^*}{RT_{\text{кип}}} - \frac{\Delta S_{\text{вип}}^*}{R}. \end{aligned} \quad (12.19)$$

При кипінні чистого розчинника ($N_2 = 0$)

$$\ln 1 = \frac{\Delta H_{\text{вип}}^*}{RT_{\text{кип}}^*} - \frac{\Delta S_{\text{вип}}^*}{R}. \quad (12.20)$$

Віднімаючи рівняння (12.19) з рівняння (12.20) і враховуючи, що при малих N_2 $\ln(1 - N_2) \approx -N_2$, отримаємо

$$-\ln(1 - N_2) \approx N_2 = \frac{\Delta H_{\text{вип}}^*}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{кип}}^*} - \frac{1}{T_{\text{кип}}} \right)$$

$$\left(\frac{1}{T_{\text{кип}}^*} - \frac{1}{T_{\text{кип}}} \right) = \frac{T_{\text{кип}} - T_{\text{кип}}^*}{T_{\text{кип}} \cdot T_{\text{кип}}^*} \cong \frac{\Delta T_{\text{кип}}}{T_{\text{кип}}^{*2}},$$

$$N_2 = \frac{\Delta H_{\text{кип}}^*}{R} \cdot \frac{\Delta T_{\text{кип}}}{T_{\text{кип}}^{*2}}.$$

де $\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}} - T_{\text{кип}}^* = \Delta t_{\text{к}}$ – підвищення температури кипіння розчину в порівнянні з чистим розчинником.

Звідси отримуємо

$$\Delta t_{\text{кип}} = \left(\frac{RT_{\text{кип}}^{*2}}{\Delta H_{\text{вип}}^*} \right) \cdot N_2.$$

Перейдемо до моляльної концентрації розчиненої речовини:

$$C_{m2} = \frac{N_2 \cdot 10^3}{M_1 \cdot N_1}.$$

Оскільки в розведених розчинах $N_1 \approx 1$, то $N_2 \approx M_1 \cdot C_{m2} \cdot 10^{-3}$. Отже

$$\Delta T = \left(\frac{RT_{\text{кип}}^{*2} M_1 \cdot 10^{-3}}{\Delta H_{\text{вип}}^*} \right) \cdot C_{m2}$$

$$K_e = \left(\frac{RT_{\text{кип}}^{*2} M_1 \cdot 10^{-3}}{\Delta H_{\text{вип}}^*} \right) \quad (12.21)$$

Аналогічним чином можна показати, що кріоскопічна константа розчинника в наближенні розведеного ідеального розчину дорівнює

$$K_k = \left(\frac{RT_{\text{пл}}^{*2} M_1 \cdot 10^{-3}}{\Delta H_{\text{пл}}^*} \right) \quad (12.22)$$

Приклад 12.11. Розрахуйте кріоскопічну константу води, знаючи, що теплота плавлення льоду складає 334 Дж/г.

Розв'язання. Для розрахунку величини $K_k(\text{H}_2\text{O})$ використовуємо рівняння (12.22). Розраховуємо необхідну для підстановки в рівняння (12.22) величину молярної теплоти плавлення води:

$$\Delta H_{\text{пл}}^* = (334 \text{ Дж/г}) \cdot (18 \text{ г/моль}) = 6010 \text{ Дж/моль} = 6,01 \text{ кДж/моль},$$

$$T_{\text{пл}}^* = 0 + 273 = 273 \text{ К}; M_1 = 18 \text{ г/моль}.$$

Підставляємо ці величини в рівняння (12.22) і обчислюємо

$$K_k(\text{H}_2\text{O}) = \frac{8,31 \cdot 273^2 \cdot 18 \cdot 10^{-3}}{6,01 \cdot 10^3} = 1,86 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}.$$

Контрольне питання. Розрахуйте в наближенні ідеального розчину ебуліоскопічну константу бензолу C_6H_6 за наступними експериментальними даними: точка кипіння бензолу $80,1^\circ\text{C}$; теплота випаровування бензолу $\Delta H_{\text{вип}}^0 = 30,8 \text{ кДж/моль}$.

13. ЕЛЕКТРОЛІТИЧНА ДИСОЦІАЦІЯ

Основні поняття: електролітична дисоціація, дійсні і уявні ступені дисоціації (α), слабкі і сильні електроліти, константа дисоціації (K_d), закон розведення, іонні рівноваги у розчинах, концентрація іонів (C_i), активність іонів (a), коефіцієнт активності (γ).

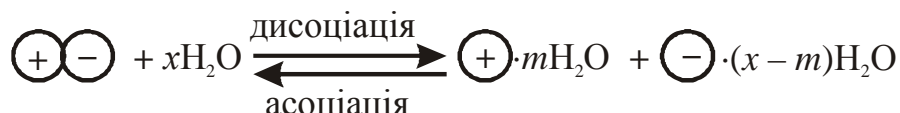
Перелік умінь: складати рівняння дисоціації електролітів; обчислювати концентрацію іонів в розчині, ступінь і константу дисоціації, ізотонічний коефіцієнт.

Електролітами називаються речовини, які в розчиненому або розплавленому стані проводять електричний струм. Перенесення електричного заряду в розплавах і розчинах здійснюється іонами, тому електроліти на відміну від електронних провідників (провідників першого роду, таких як метали) є іонними провідниками (провідниками другого роду). Висока іонна провідність можлива і в твердому стані, проте такі речовини – тверді електроліти – в нашому курсі не розглядаються. Електролітами є солі, кислоти і основи.

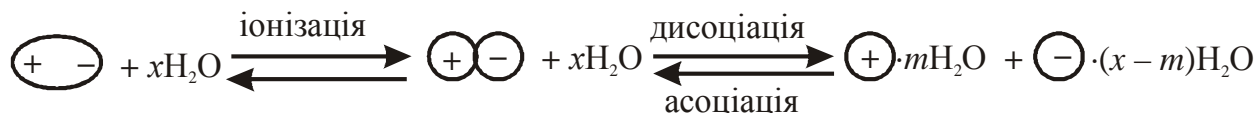
Електролітичною дисоціацією називається самочинний процес розкладу речовини в розчині або в розплаві на іони. Механізм цього процесу пояснюється теорією електролітичної дисоціації, основні ідеї якої вперше сформульовані С.Арреніусом (1887) і отримали подальший розвиток в працях І.А.Каблукова (1891) і багатьох інших учених.

Дисоціюють головним чином речовини з іонним або ковалентним полярним зв'язком. Електролітична дисоціація в розчинах перебігає під дією полярних молекул розчинника.

У речовинах з іонним зв'язком (у солях, лугах) вже є готові іони. Тому під дією полярних молекул розчинника відбувається розрив іонного зв'язку і перехід іонів в розчин (дисоціація), що можна представити такою схемою:



Якщо ж розчиняти електроліт, що складається з полярних молекул, то спочатку під дією розчинника відбувається поляризація хімічного зв'язку, що приводить до утворення іонів, а потім дисоціація, що можна представити такою схемою:



Чим більше полярність молекул розчинника, яка може бути охарактеризована його діелектричною проникністю (ϵ), тим легше перебігає процес електролітичної дисоціації. З рідких розчинників найбільшу полярність мають молекули води ($\epsilon = 81$).

Зверніть увагу на те, що в розчинах електролітів іони знаходяться не у вільному стані, а сполучені з певною кількістю молекул розчинника, утворюючи сольвати (гідрати – якщо розчинником є вода).

Кількість молекул розчинника в сольватній (гідратній) оболонці іонів змінюється залежно від природи іона, температури і концентрації розчину. Наприклад, іон водню з'єднується з однією молекулою води, утворюючи іон гідроксонію: $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+$, а катіон Na^+ може приєднувати шість і більше молекул води.

Сольватні (гідратні) оболонки екранують електричні заряди іонів і протидіють об'єднанню протилежно заряджених іонів в молекули – асоціації іонів.

При написанні рівнянь дисоціації зазвичай іони записують без молекул розчинника, наприклад:



Контрольне питання. Чому розчин оцтової кислоти у воді ($\epsilon = 81$ при 20°C) проводить електричний струм, а її розчин в бензолі ($\epsilon = 2,23$ при 20°C) – не проводить? Для відповіді можна використати закон Кулона ($F = \frac{q_1 \cdot q_2}{\epsilon \cdot r^2}$).

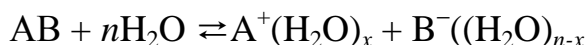
Кількісно електролітична дисоціація може бути охарактеризована ступенем дисоціації α , яка показує частку розчинених молекул, що розпалися на іони. Ступінь дисоціації може мати значення від 0 до 1 (від 0 до 100%). Залежно від величини α всі електроліти поділяються на сильні і слабкі.

Сильні електроліти дисоціюють практично повністю. До них відносяться всі солі (окрім деяких солей ртуті), гідроксиди лужних, лужноземельних і деяких інших (Tl, La) металів, сильні кислоти (наприклад, HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4).

Слабкими є електроліти, у яких $\alpha \ll 1$. До слабких електролітів відносяться H_2O , H_2CO_3 , H_2SO_3 , H_2S , HCN , CH_3COOH і багато інших органічних кислот, NH_4OH , а також гідроксиди більшості металів, окрім перерахованих вище.

В більшості випадків електролітична дисоціація є ендотермічним процесом. Тому відповідно до принципу Ле Шательє з підвищенням температури ступінь дисоціації α зростає.

Оскільки електролітична дисоціація є оборотним процесом, який можна виразити схемою:



то розбавлення розчину водою сприятиме зсуву рівноваги управо, тобто сприяє підвищенню ступеня дисоціації електроліту АВ.

При складанні рівняння дисоціації сильних електролітів замість знаку рівності можна писати одну стрілку, направлену вправо, наприклад:



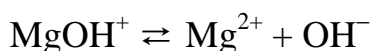
Оборотність процесу дисоціації слабких електролітів необхідно відображати при складанні рівнянь дисоціації, наприклад:



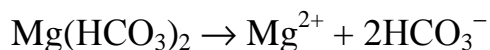
Дисоціація слабких багатоосновних кислот і багатокислотних основ перебігає за стадіями (ступінчаста дисоціація), наприклад:



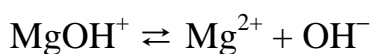
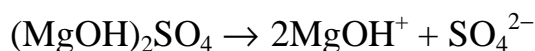
або



Зверніть увагу, що кислі і основні солі, що утворені від слабких кислот або слабких основ, спочатку дисоціюють як сильні електроліти, а потім кислотні або основні залишки, що утворилися, дисоціюють як слабкі електроліти, наприклад:



або

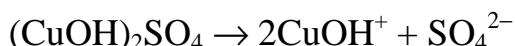


Приклад 13.1. Складіть рівняння дисоціації наступних електролітів: H_2S , $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$, $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$, K_2SO_4 .

Розв'язання. а) Так як розчин H_2S у воді є слабкою двоосновною кислотою, то її дисоціація перебігає ступінчасто:



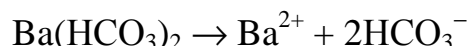
б) $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ – основна сіль, що утворена слабкою основою. Вона спочатку дисоціює як сильний електроліт:



а далі дисоціює слабкий електроліт CuOH^+ :



в) $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ – кисла сіль слабкої вугільної кислоти. Вона також спочатку дисоціює як сильний електроліт:



Потім дисоціює слабкий електроліт HCO_3^- :



г) K_2SO_4 – нормальна сіль сильної кислоти і сильної основи, дисоціюватиме в одну стадію:

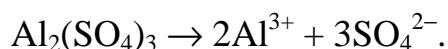


Як впливає із стехіометрії процесу дисоціації, концентрація іонів в розчині (C_i) дорівнює добутку молярної концентрації електроліту (C_M) на ступінь дисоціації (α) і на число іонів даного виду (ν), що утворюються з однієї молекули електроліту

$$C_i = C_M \cdot \alpha \cdot \nu. \quad (13.1)$$

Приклад 13.2. Обчислити концентрацію катіонів і аніонів в 0,1 М розчині $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, якщо $\alpha = 80\%$.

Розв'язання. Складаємо рівняння дисоціації сильного електроліту:



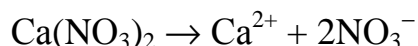
Оскільки для катіонів $\nu = 2$, а для аніонів $\nu = 3$, то

$$[\text{Al}^{3+}] = 0,1 \cdot 0,80 \cdot 2 = 0,16 \text{ моль/л,}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,1 \cdot 0,80 \cdot 3 = 0,24 \text{ моль/л.}$$

Приклад 13.3. Знайдено, що в 0,18 М розчині $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ концентрація нітрат-іонів складає 0,265 моль/л. Визначить експериментальне значення ступеня дисоціації солі.

Розв'язання. Це завдання є зворотним за відношенням до розглянутого в прикладі 13.2. З рівняння дисоціації



видно, що для аніонів $\nu = 2$. Перетворюючи рівняння (13.1), знаходимо α :

$$\alpha = \frac{C_i}{C_M \cdot \nu}, \quad (13.2)$$

$$\alpha = \frac{0,265}{0,18 \cdot 2} = 0,736 \text{ (73,6\%)}.$$

Експериментально ступінь дисоціації можна визначити за відхиленнями колігативних властивостей електролітів від властивостей розчинів неелектролітів тієї ж концентрації, тобто використовуючи ізотонічний коефіцієнт. У розділі 12 було показано, що

$$i = 1 + \alpha(n - 1),$$

де n – загальне число іонів, на які розпадається молекула електроліту. Отже

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}. \quad (13.3)$$

Контрольне питання. Використовуючи співвідношення (13.3), визначить, в якому чисельному інтервалі може змінюватися ізотонічний коефіцієнт для електролітів, маючи на увазі, що α змінюється від 0 до 1?

Здавалося б, що для сильних електролітів ($\alpha = 1$) ізотонічний коефіцієнт i повинен дорівнювати числу іонів в одній молекулі ($i = n$), але фактично він менший ($i < n$), що видно з наступних експериментальних даних у таблиці.

Звідси витікає, що для сильних електролітів експериментальне значення α менше 1, хоча вони дисоціюють повністю. Чому так? Це обумовлено тим, що в розчинах сильних електролітів унаслідок високої концентрації іонів створюються умови для їх електростатичної взаємодії. Кожен іон виявляється оточеним «хмарою» з протилежно заряджених іонів

(атмосферою Дебая-Хюккеля) і енергія взаємодії іона з оточуючою його іонною атмосферою приводить до істотного відхилення властивостей реального розчину від ідеального.

Таблиця

**Експериментальні значення ізотонічного коефіцієнта
для водних розчинів ряду сильних електролітів**

Електроліт	C_M , моль/л	i
KCl	0,14	1,93
LiCl	0,13	1,94
MgSO ₄	0,38	1,20
Ca(NO ₃) ₂	0,18	2,47

Іони протилежного заряду, знаходячись на близьких відстанях, притягуються один до одного, утворюючи так звані іонні пари – складні частинки, що складаються з двох протилежно заряджених іонів, оточених полярними молекулами розчинника. Електричні заряди в іонних парах взаємно компенсуються, тому вони не беруть участь в електропровідності. Таким чином, створюється враження, що в сильних електролітах не всі молекули продисоціювали на іони. Це позначається на всіх колігативних властивостях розчинів сильних електролітів. З цієї причини *ступінь дисоціації сильних електролітів, визначений експериментальним шляхом, виявляється менше 1 і називається уявним*.

У зв'язку з цим для сильних електролітів (як і для всіх неідеальних розчинів) необхідно ввести поняття активності (a). У хімічній термодинаміці під активністю компонента розуміється та його умовна (ефективна) концентрація, яку необхідно підставити в рівняння (12.15, розділ 12), щоб набути правильного значення його хімічного потенціалу

$$\mu = \mu^\circ + RT \cdot \ln a \quad (13.4)$$

Активність дорівнює дійсній концентрації компоненту (C), помноженій на коефіцієнт активності (γ)

$$a = \gamma \cdot C. \quad (13.5)$$

З урахуванням останнього співвідношення вираз для хімічного потенціалу (13.4) можна переписати так

$$\mu = \mu^\circ + RT \cdot \ln C + RT \cdot \ln \gamma, \quad (13.6)$$

звідки видно, що відхилення від ідеальності визначається останнім членом, тобто коефіцієнтом активності γ .

Контрольне питання. Чому дорівнює величина γ для компонента ідеального розчину?

В концентрованих розчинах електролітів коефіцієнт активності іонів $\gamma < 1$ і $a < C$, а при розведенні розчину значення γ наближається до одиниці: $\gamma \rightarrow 1$ і $a \rightarrow C$. Активність іонів вимірюється в тих же одиницях, що і концентрація, а коефіцієнт активності – величина безрозмірна.

Приклад 13.4. Розчин, отриманий розчиненням 3,4 г хлориду цинку в 500 г води, кристалізується при $-0,24^\circ\text{C}$. Обчислити уявний ступінь дисоціації солі в цьому розчині.

Розв'язання. Щоб обчислити α , треба спочатку розрахувати значення i із співвідношення $i = \frac{\Delta t'_3}{\Delta t_3}$. За законом Рауля $\Delta t_3 = K_K \cdot C_m$ (для води $K_K = 1,86$ К·кг/моль). Обчислимо молярну концентрацію даного розчину:

$$C_m = \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1}$$

Оскільки молярна маса ZnCl_2 $M_2 = 136$ г/моль, то

$$C_m = \frac{3,4 \cdot 1000}{136 \cdot 500} = 0,050 \text{ моль/кг.}$$

Розрахункове зниження Δt_3 (для неелектроліта)

$$\Delta t_3 = K_K \cdot C_m = 1,86 \cdot 0,05 = 0,093^\circ.$$

За умовами завдання експериментальне зниження t_3

$$\Delta t'_3 = 0 - (-0,24) = 0,24^\circ\text{C}.$$

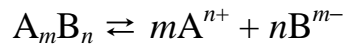
Розраховуємо i :

$$i = \frac{\Delta t'_3}{\Delta t_3} = \frac{0,24}{0,093} = 2,57.$$

Із формули $ZnCl_2$ випливає, що $n = 3$. Обчислюємо ступінь дисоціації солі за рівнянням (13.3)

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1} = \frac{2,57-1}{3-1} = 0,785 \text{ (або 78,5\%).}$$

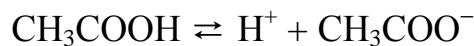
Рівновага процесу дисоціації



характеризується константою рівноваги, яка в цьому випадку носить спеціальну назву – **константа дисоціації** K_D

$$K_D = \frac{[A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n}{[A_m B_n]} \quad (13.7)$$

Наприклад, для оцтової кислоти, що дисоціює за схемою

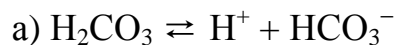


$$K_D = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

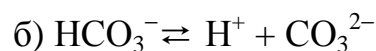
Константа дисоціації має всі властивості константи рівноваги. Як і ступінь дисоціації, вона кількісно характеризує здатність електроліту розпадатися на іони. Чим більше K_D , тим сильніше електроліт. Величина K_D залежить від природи електроліту і від температури, але на відміну від ступеня дисоціації не залежить від концентрації розчину.

При ступінчастій дисоціації кожен ступінь характеризується своїм значенням K_D , причому для кожного подальшого ступеню K_D завжди менша, ніж для попереднього.

Наприклад, для вугільної кислоти відомо два значення K_D (при 25°C):



$$K_{D1} = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$



$$K_{D2} = \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4,8 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

Рівновазі сумарного процесу дисоціації



відповідає константа дисоціації

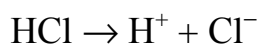
$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 2,16 \cdot 10^{-17} \text{ моль}^2/\text{л}^2$$

яка дорівнює добутку констант дисоціації за кожним ступенем:

$$K_{\text{д}} = K_{\text{д1}} \cdot K_{\text{д2}} \cdot$$

Контрольні питання. Поясніть, чому при ступінчастій дисоціації електролітів розпад на іони за подальшим ступенем відбувається у меншій мірі, чим за попереднім, тобто чому $K_1 > K_2 > K_3 \dots$? Якій термодинамічній величині відповідає вираз $2,3 \cdot R \cdot 298 \cdot \lg K_{\text{д}}$?

Константа дисоціації, виражена через концентрації іонів, може бути використана для характеристики тільки слабких електролітів. У разі сильних електролітів, коли відхилення від ідеальної поведінки стають істотними, слід замість концентрації іонів і молекул використовувати величини їх активностей. Наприклад, для соляної кислоти



константа дисоціації при 25°C:

$$K_{\text{д}} = \frac{a(\text{H}^+) \cdot a(\text{Cl}^-)}{a(\text{HCl})} = 10^7 \text{ моль/л.}$$

Приклад 13.5. При 25°C у 0,1 М розчині хлорноватистої кислоти HClO рН = 4,26. Обчисліть константу і стандартну енергію Гіббса дисоціації цієї кислоти.

Розв'язання. Для процесу дисоціації



складаємо вираз константи рівноваги

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]}$$

Для обчислення K_d необхідно знайти рівноважні концентрації іонів. Концентрацію іонів водню знайдемо за заданим значенням водневого показника. Оскільки $pH = -\lg[H^+]$

$$-\lg[H^+] = 4,26 \quad \lg[H^+] = -4,26,$$

$$[H^+] = 10^{-4,26} = 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Відповідно до стехіометрії дисоціації

$$[ClO^-] = [H^+] = 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$[HClO] = 0,1 - 5,5 \cdot 10^{-5} \cong 0,1 \text{ моль/л.}$$

Обчислюємо K_d :

$$K_d = \frac{[H^+] \cdot [ClO^-]}{[HClO]} = \frac{5,5 \cdot 10^{-5} \cdot 5,5 \cdot 10^{-5}}{0,1} = 3,0 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Знаючи константу рівноваги, стандартну енергію Гіббса процесу дисоціації знаходимо за відомим загальним співвідношенням

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_d = -2,3RT \cdot \lg K_d$$

$$\Delta G_{298}^0 = -2,3 \cdot 8,31 \cdot 298 \cdot \lg(3,0 \cdot 10^{-8}) = 42800 \text{ Дж} = 42,8 \text{ кДж.}$$

Для бінарних електролітів, що дисоціюють за схемою



з виразу для константи рівноваги легко отримати наступний взаємозв'язок константи дисоціації, ступеня дисоціації і концентрації електроліту

$$K_d = \frac{C_M \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}.$$

Для дуже слабких електролітів $\alpha \rightarrow 0$ і тому допустимо в знаменнику нехтувати ним в порівнянні з 1. Тоді

$$K_d = C_M \cdot \alpha^2 \quad \text{або} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C_M}} \quad (13.9)$$

Залежності (13.8) і (13.9) між α і K_d є математичним виразом *закону розведення*, встановленого в 1888 р. **У. Оствальдом**, відповідно до якого *ступінь дисоціації слабого електроліту зростає при зниженні концентрації розчину*, тобто при його розведенні.

Приклад 13.6. Константа дисоціації синильної кислоти дорівнює $7,9 \cdot 10^{-10}$ моль/л. Обчислити ступінь дисоціації кислоти і концентрацію ціанід-іонів в 0,001 М розчині HCN.

Розв'язання. З рівняння дисоціації



випливає, що $\nu(\text{CN}^-) = 1$.

Судячи з величини K_d , ми маємо справу з дуже слабким електролітом. Тому для обчислення α використовуємо рівняння (13.9)

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C_M}}, \quad \alpha = \sqrt{\frac{7,9 \cdot 10^{-10}}{0,001}} = \sqrt{79 \cdot 10^{-8}} = 8,9 \cdot 10^{-4}.$$

Обчислюємо концентрацію іонів CN^-

$$[\text{CN}^-] = C_M \cdot \alpha \cdot \nu = 0,001 \cdot 8,9 \cdot 10^{-4} \cdot 1 = 8,9 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Зверніть увагу, що рівняння (13.8) і (13.9) не являються специфічними тільки для процесів дисоціації електролітів. По суті, вони описують рівновагу будь-якого хімічного процесу, в якому в розчині одна частинка розпадається на дві інших. Так, за їх допомогою можна розрахувати ступінь дисоціації (атомізації) двоатомних молекул (наприклад, $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$), ступінь дисоціації фосгену COCl_2 на CO і Cl_2 і багатьох інших процесів. В той же час вони непридатні, наприклад, для опису термічного розкладання CaCO_3 (чому?).

Іонні рівноваги в розчинах слабких електролітів можна зміщувати в той або інший бік. Щоб змістити рівновагу дисоціації управо, треба знизити концентрацію іонів (розбавити водою) або підвищити температуру. Для зміщення рівноваги вліво (у бік асоціації) треба знизити температуру або підвищити концентрацію одного з іонів, додавши сильний електроліт, що містить однойменні іони. Наприклад, у водному розчині аміаку існує така рівновага:



Якщо до цього розчину додати NH_4Cl , який як сильний електроліт практично повністю дисоціює на іони NH_4^+ і Cl^- , у вихідному розчині підвищується концентрація NH_4^+ і рівновага зміщується вліво.

Отже, при введенні в розчин слабого електроліту однойменних іонів ступінь дисоціації цього електроліту зменшується.

Приклад 13.7. Як зміниться ступінь дисоціації NH_4OH в 0,1 М розчині, якщо до 1 л цього розчину додати 2,675 г кристалічного NH_4Cl ? Ступінь дисоціації солі вважайте 100%, а $K_{\text{д}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Розв'язання. Про зміну ступеня дисоціації NH_4OH можна судити за зміною концентрації гідроксид-іонів OH^- . Вихідну концентрацію іонів $[\text{OH}^-]$ можна обчислити, виходячи з рівняння дисоціації NH_4OH і величини $K_{\text{д}}$



Оскільки $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$, то $K_{\text{д}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$.

Для слабого електроліту можна прийняти: $[\text{NH}_4\text{OH}] = C_M = 0,1$ М.
Звідси

$$[\text{OH}^-]_{\text{вих}} = \sqrt{K_{\text{д}}[\text{NH}_4\text{OH}]} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Кінцеву концентрацію гідроксид-іонів $[\text{OH}^-]_{\text{кінц}}$ після додавання NH_4Cl позначимо x , тобто $[\text{OH}^-]_{\text{кінц}} = x$. З рівняння дисоціації NH_4OH витікає, що для утворення x моль OH^- необхідно x моль NH_4OH . Тому концентрація недисоційованих молекул NH_4OH буде дорівнювати $(0,1 - x)$.

Для обчислення x треба розрахувати концентрацію іонів NH_4^+ , які утворюються як при дисоціації NH_4Cl , так і при дисоціації NH_4OH . Маючи на увазі, що NH_4Cl сильний електроліт, що повністю розпадається на іони, а NH_4OH дуже слабкий електроліт, можна вважати, що концентрація іонів NH_4^+ у отриманому розчині обумовлена тільки дисоціацією NH_4Cl . Обчислимо цю концентрацію.

Молярна концентрація NH_4Cl після додавання його у розчин:

$$C_M = \frac{m(\text{NH}_4\text{Cl})}{M(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot V} = \frac{2,675}{53,5 \cdot 1} = 0,05 \text{ моль/л.}$$

Молярна концентрація іонів амонію буде такою ж:

$$[\text{NH}_4^+] = C_M \cdot \alpha \cdot \nu = 0,05 \cdot 1 \cdot 1 = 0,05 \text{ моль/л.}$$

Підставивши концентрацію іонів і недисоційованих молекул у вираз для $K_{\text{д}}$, отримаємо:

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = \frac{0,05 \cdot x}{0,1 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Звідси знайдемо кінцеву концентрацію гідроксид-іонів:

$$0,05 \cdot x = 1,8 \cdot 10^{-6} - 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot x$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{кінц}} = x = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Таким чином, в результаті додавання NH_4Cl до розчину NH_4OH концентрація іонів OH^- зменшилася у 37,2 рази:

$$\frac{[\text{OH}^-]_{\text{вих}}}{[\text{OH}^-]_{\text{кінц}}} = \frac{1,34 \cdot 10^{-3}}{3,6 \cdot 10^{-5}} = 37,2.$$

Отже, у стільки ж разів зменшився ступінь дисоціації NH_4OH .

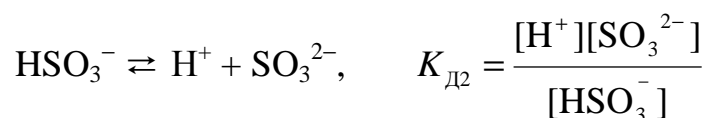
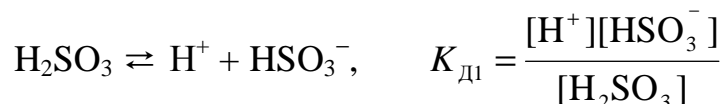
Разом з константою дисоціації $K_{\text{д}}$ властивість електроліту дисоціювати на іони, тобто силу електроліту, зручно характеризувати величиною $pK_{\text{д}} = -\lg K_{\text{д}}$. Наприклад, для оцтової кислоти CH_3COOH $K_{\text{д}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$, а $pK_{\text{д}} = -\lg(1,8 \cdot 10^{-5}) = 4,75$. Чим менша величина $pK_{\text{д}}$, тим сильніше електроліт.

Оскільки при ступінчастій дисоціації сумарна $K_{\text{д}}$ дорівнює добутку констант дисоціації всіх ступенів, тобто $K_{\text{д}} = K_{\text{д1}} \cdot K_{\text{д2}} \cdot K_{\text{д3}} \cdot \dots$, то сумарна величина

$$pK_{\text{д}} = pK_{\text{д1}} + pK_{\text{д2}} + pK_{\text{д3}} + \dots$$

Приклад 13.8. Перша константа дисоціації сірчистої кислоти H_2SO_3 при 25°C $K_{\text{д1}} = 1,6 \cdot 10^{-2}$, а сумарний $pK_{\text{д}} = 9,0$. Обчислить концентрації іонів H^+ , HSO_3^- і SO_3^{2-} в 0,1 М розчині цієї кислоти.

Розв'язання. Складемо рівняння ступінчастої дисоціації H_2SO_3 і вирази для $K_{\text{д1}}$ і $K_{\text{д2}}$



Обчислимо сумарну константу дисоціації $K_{\text{д}}(\text{H}_2\text{SO}_3)$.

Оскільки $pK_{\text{д}} = -\lg K_{\text{д}} = 9,0$ то $K_{\text{д}} = 10^{-9}$.

Знаючи, що $K_{\text{д}} = K_{\text{д1}} \cdot K_{\text{д2}}$, можна обчислити $K_{\text{д2}}$:

$$K_{\text{д2}} = \frac{K_{\text{д}}}{K_{\text{д1}}} = \frac{10^{-9}}{1,6 \cdot 10^{-2}} = 6,25 \cdot 10^{-8}.$$

Як видно, $K_{\text{д2}}$ значно менше $K_{\text{д1}}$. Тому концентрацією іонів H^+ , що утворюються при дисоціації за другим ступенем, можна нехтувати і вважати, що в розчині $[\text{H}^+] \approx [\text{HSO}_3^-]$. Тоді

$$K_{\text{д1}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{SO}_3]}.$$

Звідси

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{д1}} \cdot [\text{H}_2\text{SO}_3]} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Концентрацію іонів SO_3^{2-} знаходимо з виразу для $K_{\text{д2}}$

$$K_{\text{д2}} = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]}.$$

Оскільки $[\text{H}^+] \approx [\text{HSO}_3^-]$, то $[\text{SO}_3^{2-}] \approx K_{\text{д2}} = 6,25 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

Відповідь: $[\text{H}^+] = [\text{HSO}_3^-] = 4,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $[\text{SO}_3^{2-}] = 6,25 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

14. РЕАКЦІЇ ОБМІНУ В РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ. ДОБУТОК РОЗЧИННОСТІ. ДИСОЦІАЦІЯ ВОДИ. ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ

Основні поняття: іонно-обмінні реакції, іонно-молекулярні рівняння, добуток розчинності (ДР), іонний добуток води ($K_{\text{H}_2\text{O}}$), водневий показчик (рН), гідроксидний показчик (рОН), індикатори, гідроліз солей, ступінь гідролізу ($\alpha_{\text{Г}}$), константа гідролізу ($K_{\text{Г}}$).

Перелік умінь: складати рівняння реакцій обміну між електролітами в молекулярному і іонно-молекулярному вигляді; проводити розрахунки з використанням ДР, рН і рОН; складати рівняння гідролізу солей в молекулярному і іонно-молекулярному вигляді; обчислювати ступінь гідролізу і константу гідролізу солей.

Іонні реакції обміну. Іонно-молекулярні рівняння

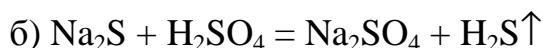
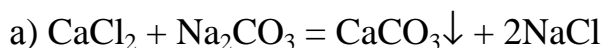
Між електролітами в розчинах або розплавах може здійснюватися обмін іонами. Ці реакції характеризуються дуже високими швидкостями. В процесі реакцій іонного обміну ступені окиснення елементів всіх взаємодіючих речовин не змінюються.

Іоннообмінні реакції перебігають у напрямі зв'язування іонів у розчині. Тому *рівновага в реакціях обміну зміщується у бік утворення продуктів реакції, якщо:*

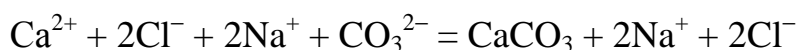
- утворюються речовини, що випадають в осад;
- виділяються газоподібні речовини;
- утворюються слабкіші електроліти.

Механізм реакцій обміну точніше відображається не молекулярними, а іонно-молекулярними рівняннями, в яких записуються формули тільки частинок (молекул, іонів, комплексів), що дійсно беруть участь у взаємодії, тобто в утворенні малорозчинних, газоподібних і слабо дисоціюючих речовин. При складанні таких рівнянь розчинні і добре дисоціюючі речовини записують такими, що розпалися на іони, а малорозчинні тверді, газоподібні і слабо дисоціюючі речовини – у вигляді молекул.

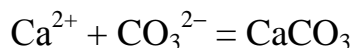
Приклад 14.1. Складіть іонно-молекулярні рівняння наступних реакцій обміну:



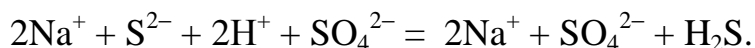
Розв'язання. а) В даному випадку при складанні іонно-молекулярного рівняння слід записати у вигляді іонів всі речовини, окрім малорозчинної твердої солі CaCO_3 , тобто



Іони, що не беруть участь в процесі (Na^+ і Cl^-), можна виключити з обох частин рівняння, і тоді отримаємо *скорочене іонне рівняння* реакції, яке відображає суть хімічної взаємодії, що перебігає:



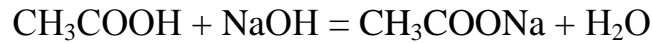
б) Газоподібну речовину H_2S записуємо в молекулярній формі, а інші – у вигляді іонів:



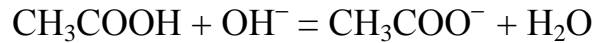
Скорочене іонне рівняння:



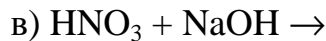
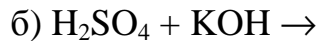
Іоннообмінними є всі реакції нейтралізації – реакції між кислотами і основами з утворенням солі і води, наприклад:



Оскільки CH_3COOH і H_2O є слабкими електролітами, то іонно-молекулярне рівняння останньої реакції матиме такий вигляд:



Контрольне питання: На прикладі взаємодій

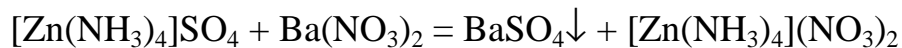


покажіть, що реакції нейтралізації сильних кислот сильними основами зводяться до одного і того ж іонно-молекулярного процесу – утворенню молекул води з іонів водню H^+ і гідроксид-іонів OH^- . Експериментально це підтверджується однаковим тепловим ефектом таких реакцій:

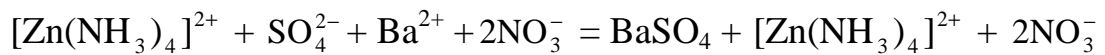


Приклад 14.2. Складіть в молекулярному і іонно-молекулярному вигляді рівняння реакції обміну між $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ і нітратом барію.

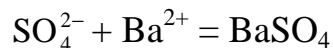
Розв'язання. Складаємо молекулярне рівняння обмінної реакції



Записуємо всі речовини, окрім BaSO_4 , що випадає в осад, у вигляді іонів, пам'ятаючи, що комплексні іони є слабкими електролітами:



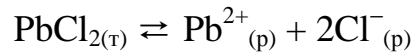
Виключаємо іони, що не беруть участь в процесі (вони підкреслені)



Добуток розчинності

При розчиненні твердого сильного електроліту в розчин переходять не молекули, а іони, тобто вся розчинена частина такої речовини повністю іонізована. Розчинність малорозчинних сильних електролітів характеризують *добуток розчинності (ДР)*, який є добутком концентрацій іонів в насиченому розчині даного електроліту.

Так, в насиченому розчині PbCl_2 встановлюється рівновага



Константа цієї рівноваги

$$K = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^{-}]_2}{[\text{PbCl}_2]}$$

або

$$K \cdot [\text{PbCl}_2] = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^{-}]^2.$$

Оскільки концентрація твердої фази PbCl_2 є величиною сталою, то, позначивши $K \cdot [\text{PbCl}_2]$ як $\text{ДР}_{\text{PbCl}_2}$, отримаємо

$$\text{ПР}_{\text{PbCl}_2} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^{-}]^2.$$

Ця стала величина називається добутком розчинності хлориду свинцю.

У загальному випадку для сильних малорозчинних електролітів типу A_mB_n , що дисоціюють за схемою



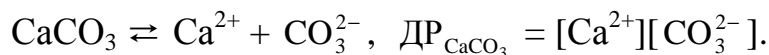
добуток розчинності записується так

$$\text{ПР}_{\text{A}_m\text{B}_n} = [\text{A}^{n+}]^m \cdot [\text{B}^{m-}]^n.$$

Величину ДР можна розрахувати, якщо відома розчинність.

Приклад 14.3. Обчислити $\text{ДР}_{\text{CaCO}_3}$, якщо розчинність цієї речовини при 25°C дорівнює $7 \cdot 10^{-3}$ г/л.

Розв'язання. Складемо рівняння дисоціації CaCO_3 і напишемо вираз для ДР:



Щоб обчислити ДР, треба розрахувати $[\text{Ca}^{2+}]$ і $[\text{CO}_3^{2-}]$. З рівняння дисоціації випливає, що $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}]$.

$$C_i = C_M \cdot \alpha \cdot \nu.$$

Оскільки $C_M = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{7 \cdot 10^{-3}}{100 \cdot 1} = 7 \cdot 10^{-5}$ моль/л, то, приймаючи $\alpha = 1$

(оскільки сіль – сильний електроліт) і маючи на увазі, що $\nu = 1$, отримаємо

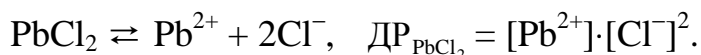
$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = 7 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 1 = 7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

$$ДР_{CaCO_3} = 7 \cdot 10^{-5} \cdot 7 \cdot 10^{-5} = 4,9 \cdot 10^{-9} \text{ моль}^2/\text{л}^2.$$

І навпаки, за величиною ДР можна обчислити розчинність речовини.

Приклад 14.4. Обчислить розчинність $PbCl_2$ в г/л і моль/л, якщо при $25^\circ C$ $ДР_{PbCl_2} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ моль}^3/\text{л}^3$.

Розв'язання. Складемо рівняння дисоціації $PbCl_2$ і вираз для ДР:

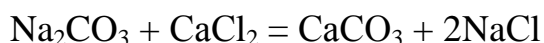


З рівняння дисоціації видно, що при розчиненні 1 моль $PbCl_2$ утворюється 1 моль іонів Pb^{2+} і 2 моль іонів Cl^- . Позначимо розчинність $PbCl_2$ через x (моль/л). Тоді $[Pb^{2+}] = x$, а $[Cl^-] = 2x$. Підставивши ці значення у вираз ДР, отримаємо: $ДР_{PbCl_2} = x \cdot (2x)^2 = 4x^3$, тобто $4x^3 = 2 \cdot 10^{-5}$. Вирішивши це рівняння, отримаємо $x = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$. Помноживши отриману величину на молярну масу $PbCl_2$ ($M(PbCl_2) = 278 \text{ г/моль}$), знайдемо розчинність в г/л: $1,7 \cdot 10^{-2} \cdot 278 = 4,73 \text{ г/л}$.

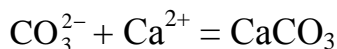
Величини ДР використовуються для розв'язання питання про можливість або неможливість утворення осаду при зливанні відповідних розчинів. **Речовина може випасти в осад в тому випадку, якщо очікуваний добуток концентрацій іонів даної речовини в розчині буде більше, ніж його ДР.**

Приклад 14.5. Розрахуйте, чи випаде осад $CaCO_3$, якщо змішати рівні об'єми розчинів Na_2CO_3 і $CaCl_2$ з концентраціями 10^{-4} моль/л . $ДР_{CaCO_3} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ моль}^2/\text{л}$.

Розв'язання. Складемо рівняння реакції:



або в іонному вигляді



Очевидно, що у вихідних розчинах концентрації $[CO_3^{2-}]$ і $[Ca^{2+}]$ дорівнюють молярній концентрації цих розчинів:

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Оскільки змішання рівних об'ємів приведе до збільшення об'єму в 2 рази і, відповідно, до зменшення концентрацій обох розчинів у 2 рази, то в отриманій суміші концентрації іонів дорівнюють

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = 0,5 \cdot 10^{-4} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

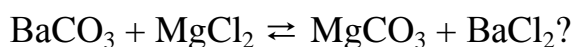
Обчислимо очікуваний добуток концентрацій $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$ у суміші і порівняємо його з $\text{ДР}_{\text{CaCO}_3}$

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 5 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \cdot 10^{-5} = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ моль}^2/\text{л}^2.$$

Оскільки $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-9} < \text{ДР}_{\text{CaCO}_3} = 5 \cdot 10^{-9}$, то в даному випадку CaCO_3 в осад не випаде.

За величиною ДР можна судити про напрям перебігу реакції іонного обміну, якщо в лівій і правій частинах рівняння є малорозчинні електроліти.

Приклад 14.6. У якому напрямі зміщена хімічна рівновага в системі:



Розв'язання. Для відповіді на поставлене питання слід мати на увазі, що рівновага іонного обміну зміщується у напрямі утворення найменш розчинної речовини. У заданій системі малорозчинними речовинами є BaCO_3 і MgCO_3 . Їх розчинність оцінюється величинами ДР:

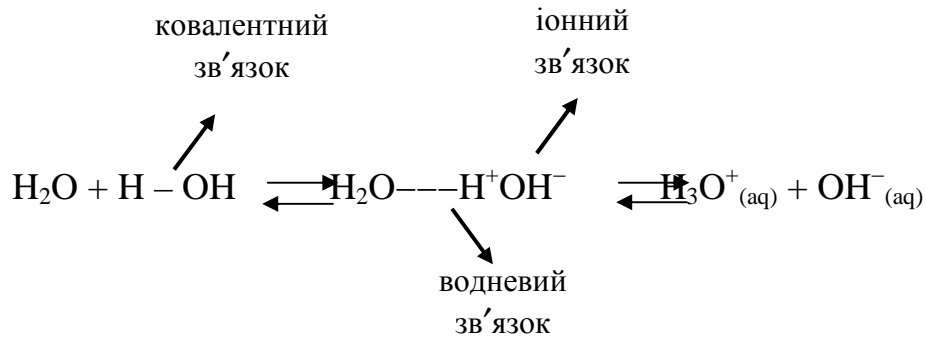
$$\text{ДР}_{\text{BaCO}_3} = 5,1 \cdot 10^{-9} \text{ моль}^2/\text{л}^2, \text{ ДР}_{\text{MgCO}_3} = 2,1 \cdot 10^{-5} \text{ моль}^2/\text{л}^2.$$

Оскільки $\text{ДР}_{\text{BaCO}_3} < \text{ДР}_{\text{MgCO}_3}$, то приведена вище рівновага буде зміщена у напрямі утворення менш розчинного BaCO_3 , тобто вліво.

Разом з добутком розчинності використовується показник добутку розчинності: $\text{pДР} = -\lg \text{ДР}$. Наприклад, $\text{ДР}_{\text{CaCO}_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$, а $\text{pДР} = -\lg(4,8 \cdot 10^{-9}) = 8,32$. Чим більше pДР , тим менше розчинність електроліту.

Електролітична дисоціація води

Вода є дуже слабким електролітом. Механізм її дисоціації можна представити такою схемою:



Спрощено рівняння дисоціації води зазвичай записують так:



Оскільки у воді є іони H^+ і OH^- , вона може виступати як в ролі слабкої кислоти, так і в ролі слабкої основи, тобто вода має амфотерні властивості. Іонна рівновага у воді характеризується константою дисоціації

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

При 22°C $K_{\text{д}} = 1,8 \cdot 10^{-16}$ моль/л, а концентрація води практично не змінюється (оскільки ступінь дисоціації малий) і дорівнює $[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000}{18} = 55,6$ моль/л. Отже

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

де $K_{\text{H}_2\text{O}}$ – нова константа, що дорівнює $K_{\text{д}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6 = 1,0 \cdot 10^{-14}$ моль²/л².

Таким чином, **добуток концентрацій іонів H^+ і OH^- є величина стала при даній температурі. Вона називається іонним добутком води ($K_{\text{H}_2\text{O}}$).** З підвищенням температури $K_{\text{H}_2\text{O}}$ збільшується.

В чистій воді при 22°C

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Концентрація іонів H^+ або OH^- характеризує кислотно-лужну реакцію середовища як в самій воді, так і в не дуже концентрованих водних розчинах:

у нейтральних розчинах $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л,

в кислих розчинах $[\text{H}^+] > 10^{-7} > [\text{OH}^-]$,

в лужних розчинах $[\text{H}^+] < 10^{-7} < [\text{OH}^-]$.

Водневий показчик. Гідроксидний показчик

Зручнішою характеристикою середовища є водневий показчик рН або гідроксидний показчик рОН:

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

Оскільки $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ (при 22°C), то

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

У нейтральних розчинах $\text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7$ і $\text{pOH} = -\lg 10^{-7} = 7$;

у кислих розчинах $\text{pH} < 7$, а $\text{pOH} > 7$;

у лужних розчинах $\text{pH} > 7$, а $\text{pOH} < 7$.

Експериментально величину рН у водних розчинах можна визначити за допомогою приладів рН-метрів.

Контрольне питання. Як зміниться величина рН води при підвищенні температури?

Кислотно-лужну реакцію середовища можна оцінити за допомогою індикаторів – речовин, які змінюють свій колір залежно від рН середовища. Таких індикаторів відомо декілька десятків. Вони є зазвичай слабкими органічними кислотами або основами. У лабораторних практикумах найчастіше використовують лакмус, фенолфталеїн і метилоранж (табл.14.1).

Таблиця 14.1

Індикатори	Колір індикатора в різних середовищах		
	кисле	нейтральне	лужне
Метилоранж	рожевий	оранжевий	жовтий
Фенолфталеїн	безбарвний	безбарвний	малиновий
Лакмус	червоний	фіолетовий	синій

Приклад 14.7. У 200 мл розчину міститься 80 мг NaOH. Обчислити рН і рОН даного розчину. У скільки разів концентрація іонів OH^- більше концентрації іонів H^+ ?

Розв'язання. Оскільки маємо розчин лугу, то зручніше спочатку обчислити рОН розчину. Обчислюємо концентрацію гідроксид-іонів OH^-

$$[\text{OH}^-] = C_M \cdot \alpha \cdot \nu$$

(якщо ступінь дисоціації α в завданні не вказаний, то для сильних електролітів його слід вважати рівному 1).

$$C_M = \frac{m_2}{M_2 \cdot V} = \frac{80 \cdot 10^{-3}}{40 \cdot 200 \cdot 10^{-3}} = 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Отже

$$[\text{OH}^-] = 10^{-2} \cdot 1 \cdot 1 = 10^{-2} \text{ моль/л,}$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 10^{-2} = 2.$$

Оскільки $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, то $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 12$. Концентрація іонів H^+

дорівнює: $[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ моль/л.}$ Тепер знаходимо

співвідношення:

$$\frac{[\text{OH}^-]}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-2}}{10^{-12}} = 10^{10}.$$

тобто, концентрація іонів OH^- у розчині більше концентрації H^+ в 10^{10} (десять мільярдів) раз.

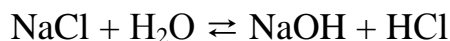
Контрольні питання: Чи може рН розчинів мати значення менше нуля і більше 14? Обчислить, якою повинна бути концентрація розчину лугу, щоб рН = 15?

Гідроліз солей

При розчиненні багатьох солей у воді перебігають реакції обміну між іонами солі і молекулами води, у результаті яких можуть утворитися слабкі електроліти, газоподібні і малорозчинні речовини. Внаслідок цього рівновага дисоціації води $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ зміщується в праву сторону. Залежно від того, які іони (H^+ або OH^-) зв'язуються в продукти гідролізу, водний розчин солі може мати або кисле ($\text{pH} < 7$), або лужне ($\text{pH} > 7$), або близьке до нейтрального ($\text{pH} \approx 7$) середовище.

Процес обмінної взаємодії іонів солі з водою називається гідролізом солі. Гідролізу піддаються солі слабких кислот або слабких основ. Солі, які утворені сильною кислотою і сильною основою, гідролізу не піддаються, оскільки в цьому випадку не можуть утворитися слабкі електроліти.

Наприклад, спробуємо формально написати реакцію обмінної взаємодії солі з водою в розчині NaCl

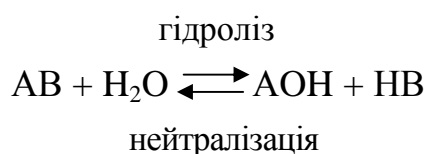


З іонно-молекулярного запису цієї реакції



витікає, що в цьому випадку іони солі фактично не вступають в обмінну взаємодію, іонна рівновага в розчині не змінюється, тобто гідроліз відсутній.

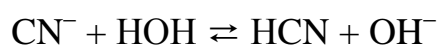
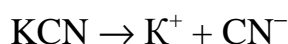
Гідроліз солі є процесом зворотним відносно реакції нейтралізації. Для солей типу АВ це можна виразити рівнянням



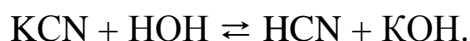
Можливі три випадки гідролізу.

I. Гідроліз солей, що утворені слабкою кислотою і сильною основою (наприклад, Na_2CO_3 , KCN , K_2S , CH_3COONa).

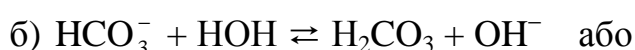
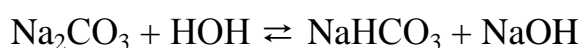
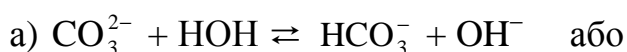
В цьому випадку з молекулами води взаємодіють аніони – з'єднуючись з катіонами H^+ , вони утворюють слабкі кислоти. Внаслідок цього зростає відносна концентрація іонів OH^- і утворюється лужне середовище ($\text{pH} > 7$). Наприклад, при гідролізі KCN з молекулами води взаємодіють ціанід-іони CN^- , утворюючи дуже слабку синильну кислоту HCN , що можна представити такою схемою

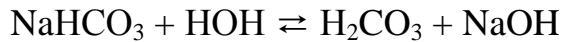


або в молекулярній формі



При розчиненні у воді солей, що містять багатозарядні аніони (S^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} та інші), має місце ступінчастий гідроліз. Наприклад, гідроліз Na_2CO_3 перебігає в два ступеня:

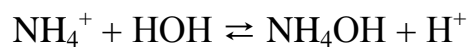
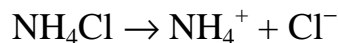




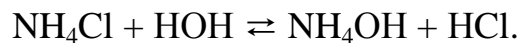
Як правило, гідроліз за наступним ступенем перебігає значно слабше, чим за попереднім.

II. Гідроліз солей, що утворені сильною кислотою і слабкою основою (наприклад, NH_4Cl , ZnCl_2 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$).

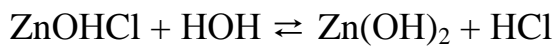
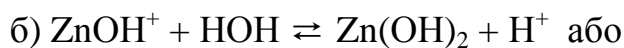
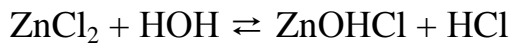
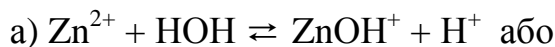
В цьому випадку з водою взаємодіють катіони, які утворюють слабкі основи. В результаті цього підвищується відносна концентрація іонів H^+ і розчин стає кислим ($\text{pH} < 7$). Наприклад, гідроліз NH_4Cl перебігає за схемою:



або в молекулярній формі

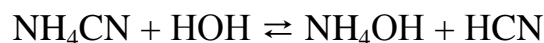
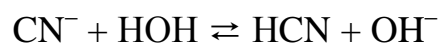
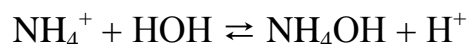
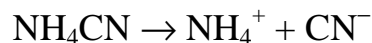


Якщо катіони подібних солей багатозарядні, то перебігає ступінчастий гідроліз. Наприклад, гідроліз ZnCl_2 перебігає за двома ступенями:



III. Гідроліз солей, що утворені слабкою кислотою і слабкою основою (наприклад NH_4CN , MgS , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$).

Такі солі гідролізуються найсильніше, тому що з водою реагуватимуть як катіони, так і аніони. Наприклад, при гідролізі NH_4CN перебігають такі процеси:



Оскільки внаслідок гідролізу таких солей одночасно утворюються і слабкі основи, і слабкі кислоти, то pH розчинів буде близький до 7. Точна

величина рН в цьому випадку залежить від значень констант дисоціації основи і кислоти.

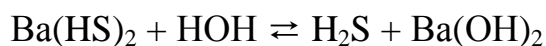
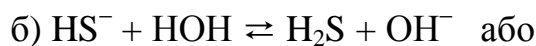
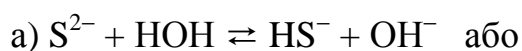
Приклад 14.8. Визначить, які з приведених нижче солей піддаватимуться гідролізу: BaS , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, BaCl_2 , K_2SO_4 . Складіть в іонно-молекулярному і молекулярному вигляді рівняння гідролізу цих солей і вкажіть кислотно-лужний характер середовища в їх розчинах.

Розв'язання. Із заданих солей не піддаватимуться гідролізу BaCl_2 і K_2SO_4 , тому що вони утворені сильними основами ($\text{Ba}(\text{OH})_2$ і KOH відповідно) і сильними кислотами (HCl і H_2SO_4 відповідно). Гідроліз перебігатиме при розчиненні у воді BaS і $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Складемо рівняння гідролізу BaS . Ця сіль дисоціює за схемою

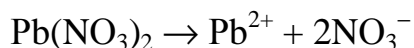


З молекулами води взаємодіють іони S^{2-} , утворюючи слабку кислоту. Оскільки заряд цього іона -2 , гідроліз перебігає в два ступені

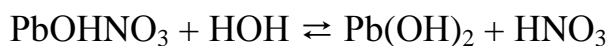
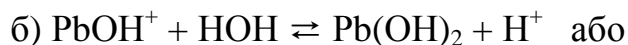
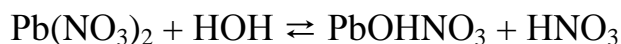
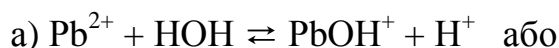


Розчин даної солі має лужне середовище ($\text{pH} > 7$), тому що іони H^+ зв'язуються в слабкий електроліт і в розчині концентрація іонів OH^- стане більше концентрації іонів H^+ .

Розглянемо гідроліз $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Ця сіль дисоціює за схемою



З молекулами води взаємодіють іони Pb^{2+} , утворюючи слабку основу. В даному випадку також має місце двоступінчатий гідроліз, оскільки заряд іона Плюмбуму дорівнює $+2$.



Розчин набуває кислого середовища ($\text{pH} < 7$), тому що іони OH^- зв'язуються в слабку основу і концентрація іонів H^+ виявляється більшою за концентрацію іонів OH^- .

Кількісною характеристикою процесу гідролізу є *ступінь гідролізу* (α_r) і *константа гідролізу* (K_r). Ступінь гідролізу показує частку розчинених молекул, що піддаються гідролізу. Він може мати значення від 0 до 1 (від 0 до 100%).

Оскільки реакції нейтралізації є екзотермічними, то зворотний ним процес гідролізу – ендотермічний.

Контрольне питання. Керуючись принципом Ле Шательє, покажіть, як змінюватиметься ступінь гідролізу солі АВ, що перебігає за схемою

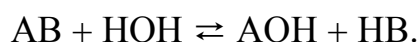


- а) при підвищенні температури;
- б) при розведенні розчину водою.

Якщо Ви знайдете вірну відповідь, то можна прийти до висновку, що гідроліз посилюється (α_r збільшується) при зниженні концентрації (розведенні) розчину і при підвищенні температури.

Більш загальною кількісною характеристикою гідролізу є *константа гідролізу* (K_r), яка є константою рівноваги процесу гідролізу.

Для солі типу АВ процес гідролізу має вигляд:



Цій рівновазі відповідає константа:

$$K = \frac{[\text{AON}] \cdot [\text{HB}]}{[\text{AB}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad \text{або} \quad K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{AON}] \cdot [\text{HB}]}{[\text{AB}]}.$$

Оскільки концентрація води є величина практично стала, то добуток $K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_r$ також є сталим. Ця величина (K_r) і називається *константою гідролізу*. Таким чином, для солі АВ

$$K_r = \frac{[\text{AON}] \cdot [\text{HB}]}{[\text{AB}]}.$$

Константа гідролізу не залежить від концентрації розчину, але збільшується при підвищенні температури. (Поясніть, чому. Пригадайте, як залежить від температури константа рівноваги ендотермічного процесу). Чим більше K_r , тим більшою мірою дана сіль піддається гідролізу.

Величина K_r залежить від іонного добутку води (K_{H_2O}) і констант дисоціації (K_{AON} і K_{HNB}) слабких електролітів – кислоти НВ і (або) основи АОН, що утворюються при гідролізі. Ця залежність виражається наступними співвідношеннями.

а) Для солей, що утворені слабкою кислотою НВ і сильною основою:

$$K_r = \frac{K_{H_2O}}{K_{HNB}}$$

б) Для солей, що утворені слабкою основою АОН і сильною кислотою:

$$K_r = \frac{K_{H_2O}}{K_{AON}}$$

в) Для солей, що утворені слабкою кислотою НВ і слабкою основою АОН:

$$K_r = \frac{K_{H_2O}}{K_{AON} \cdot K_{HNB}}$$

Для солей типу АВ взаємозв'язок між ступенем гідролізу α_r , константою гідролізу K_r і молярною концентрацією розчину солі C_M виражається аналогічно закону розведення:

$$K_r = \frac{\alpha_r^2 \cdot C_M}{1 - \alpha_r}$$

Якщо ступінь гідролізу солі мала, що характерно для багатьох солей, можна прийняти $(1 - \alpha_r)$ за 1 і тоді

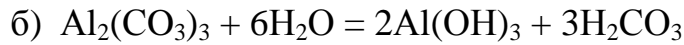
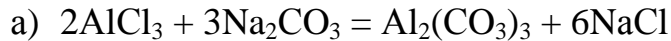
$$K_r = \alpha_r^2 \cdot C_M$$

або

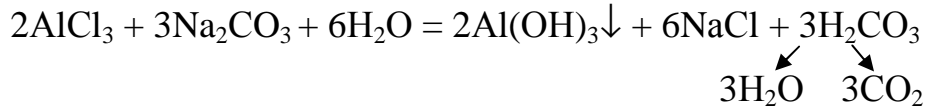
$$\alpha_r = \sqrt{\frac{K_r}{C_M}}$$

Деякі солі, що, головним чином, утворені слабкою легкою кислотою і слабкою малорозчинною основою, можуть гідролізуватись повністю, тобто для них ступінь гідролізу α_r близький до 1 (100%). У таблиці розчинності проти таких солей стоїть прочерк «-». Це необхідно враховувати при складанні рівнянь реакцій обміну в розчинах електролітів. Наприклад, при зливанні водних розчинів $AlCl_3$ і Na_2CO_3 карбонат алюмінію $Al_2(CO_3)_3$, який повинен утворитися за обмінною реакцією, піддається повному гідролізу,

унаслідок чого в осад випадає гідроксид алюмінію, що можна виразити такими рівняннями

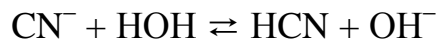
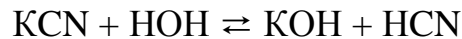


Сумарне рівняння процесу повного гідролізу:



Приклад 14.9. Обчислити ступінь гідролізу і рН розчину KCN, якщо концентрація солі $C_M = 0,05$ моль/л, а константа дисоціації HCN дорівнює $K_d = 7,2 \cdot 10^{-10}$ моль/л.

Розв'язання. Напишемо рівняння реакції гідролізу



Спочатку знайдемо константу гідролізу K_r

$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HCN}}} = \frac{10^{-14}}{7,2 \cdot 10^{-10}} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Тепер обчислимо ступінь гідролізу α_r

$$\alpha_r = \sqrt{\frac{K_r}{C_M}} = \sqrt{\frac{0,21 \cdot 10^{-4}}{0,05}} = 2,04 \cdot 10^{-2} \text{ (або 2\%).}$$

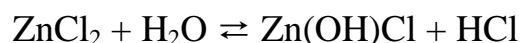
Для обчислення рН розчину зручніше спочатку знайти концентрацію іонів OH^- , маючи на увазі, що при гідролізі кожного іона CN^- утворюється один іон OH^- . Враховуючи ступінь гідролізу, отримаємо

$$[\text{OH}^-] = \alpha_r \cdot C_M$$

$$[\text{OH}^-] = 2,04 \cdot 10^{-2} \cdot 0,05 \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Отже, $\text{pOH} = -\lg 10^{-3} = 3$, а $\text{pH} = 14 - 3 = 11$.

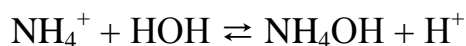
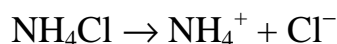
Контрольне питання. Керуючись принципом Ле Шательє, визначить, в яку сторону зміщується рівновага гідролізу



якщо: а) підлити воду; б) додати HCl; в) знизити температуру.

Приклад 14.10. Розрахуйте константу гідролізу хлориду амонію у водному розчині при 298 К, виходячи з термодинамічних даних.

Розв'язання. Рівняння гідролізу NH_4Cl має вигляд:



$$\Delta G^\circ, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad -79,3 \quad -237,0 \quad -263,5 \quad 0$$

В останньому рядку наведені табличні значення стандартної енергії Гіббса утворення частинок. Використовуючи їх, розраховуємо ΔG° реакції гідролізу:

$$\Delta G^\circ = -263,5 - (-79,3 - 237,0) = 52,8 \text{ кДж.}$$

Оскільки константа хімічної рівноваги (в даному випадку константа гідролізу K_r) пов'язана з ΔG° реакції співвідношенням: $\Delta G^\circ = -RT \ln K_r$, то при 298 К константа гідролізу дорівнює:

$$\ln K_r = -\frac{\Delta G}{RT} = -\frac{52,8 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 298} = -21,31$$

$$K_r = e^{-21,31} = 5,56 \cdot 10^{-10}.$$

Отримана величина співпадає із значенням K_r , що розраховано з константи дисоціації слабкої основи NH_4OH

$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,56 \cdot 10^{-10}.$$

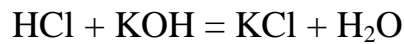
15. КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДІВ І ГІДРОКСИДІВ

Основні поняття: оксиди, гідроксиди (основи і кисневмісні кислоти); кислоти і основи за Арреніусом, Бренстедом, Льюїсом; іонний потенціал, кислотно-основні реакції, кількісна характеристика сили кислот і основ.

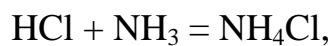
Перелік умінь: визначати речовини, що відносяться до кислот і основ за Арреніусом, Бренстедом і Льюїсом; характеризувати кислотно-основні властивості оксидів і гідроксидів елементів в залежності від природи елементу і його ступеня окиснення; складати рівняння кислотно-основних взаємодій.

Учення про кислотно-основні властивості речовин має більш ніж трьохсотрічну історію свого розвитку. Та все ж дотепер немає єдиного визначення кислот і основ, кислотно-основних взаємодій. Це свідчить про те, що суть даного явища складна і багатогранна.

Вже у шкільному курсі хімії стає відомою реакція нейтралізації кислоти лугом, наприклад:



Це класичний приклад кислотно-основної взаємодії. А чи можна віднести до таких взаємодій реакцію

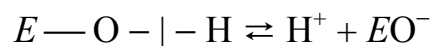


у якій аміак взаємодіє з кислотою також з утворенням солі? Чи грає тут NH_3 роль основи, як KOH в першій реакції?

Багато практично важливих хімічних реакцій перебігають у водних розчинах. В цьому випадку при визначенні кислотно-основних властивостей найчастіше виходять з теорії електролітичної дисоціації, засновником якої є шведський учений С.Арреніус.

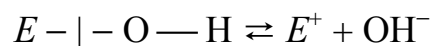
За Арреніусом кислотно-основні властивості (КОВ) визначаються характером дисоціації речовин у водному розчині.

Кислотою називають електроліт, який в розчині дисоціює з утворенням іонів H^+ і не утворює інших катіонів. Наприклад, для гідроксиду EOH



(Вертикальною рисою показано, який із вказаних двох зв'язків: $\text{E}-\text{O}$ або $\text{O}-\text{H}$ розривається при дисоціації).

Основу визначають як електроліт, що дисоціює з утворенням гідроксид-іонів OH^- і не утворює інших аніонів



Зверніть увагу, що кислоти дають при дисоціації той же катіон, а основи той же аніон, що і молекули розчинника – води: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$.

Гідроксиди, які можуть дисоціювати і як кислоти, і як основи, проявляють подвійні властивості і називаються амфотерними:



Кислотно-основні властивості оксидів визначають за їх відношенням до кислот і основ. Якщо оксид реагує з кислотою, то йому притаманні

основні властивості, якщо з основою – кислотні. Якщо ж оксид може реагувати і з кислотою, і з основою, то такий оксид є амфотерним. Кислотно-основний характер оксидів і відповідних ним гідроксидів співпадає. Так MgO – основний оксид, а Mg(OH)₂ – основний гідроксид; ZnO – амфотерний оксид, а Zn(OH)₂ – амфотерний гідроксид; SO₃ – кислотний оксид, а H₂SO₄ – кислотний гідроксид.

Кислотно-основні властивості гідроксидів залежать від того, який з двох зв'язків в ланцюжку E–O–H є менш міцним. Якщо менш міцний зв'язок E–O, то гідроксид проявляє основні властивості, якщо O–H – кислотні. Чим менш міцні ці зв'язки, тим більше сила відповідної основи або кислоти. Кількісною мірою сили кислоти і основи є величина константи їх електролітичної дисоціації. У амфотерних гідроксидів зв'язки E–O і O–H за міцністю близькі, тому такі сполуки проявляють властивості як кислоти, так і основи.

Міцність зв'язків E–O і O–H у гідроксиді залежить від розподілу електронної густини в ланцюжку E–O–H. На останню найсильніше впливають ступінь окиснення (CO) елементу E і іонний радіус r. Таким чином

$$\text{КОВ} = f(\text{CO}, r)$$

Цю функцію двох змінних можна представити як функцію однієї змінної – *іонного потенціалу* Φ , який умовно визначають як відношення

$$\Phi = \frac{\text{CO}}{r}$$

$$\text{КОВ} = f(\Phi).$$

Збільшення ступеня окиснення елементу і зменшення його іонного радіусу, тобто збільшення іонного потенціалу Φ , викликають зсув електронної густини до атома елементу в ланцюжку $E \leftarrow O \leftarrow H$. Це приводить до послаблення зв'язку O–H і посилення зв'язку E–O. Тому із збільшенням Φ основні властивості гідроксиду слабшають, а кислотні – посилюються. За Слейбом і Персонсом, *при* $\Phi < 3,5$ *гідроксиди проявляють основні, при* $\Phi > 9,5$ *– кислотні, а при проміжних значеннях* Φ *– амфотерні властивості.*

Хоча наведені кількісні критерії КОВ мають виключення, вони представляють інтерес, дозволяючи якісно передбачити кислотно-основні властивості гідроксидів багатьох елементів, з'ясувати загальні закономірності зміни цих властивостей в Періодичній системі елементів.

Контрольне питання. Керуючись відомим характером зміни r і CO в Періодичній системі, поясніть, чому: а) у періодах зліва направо КОВ вищих гідроксидів елементів змінюються від основних до кислотних; б) у головних підгрупах зверху вниз основні властивості гідроксидів елементів посилюються; в) в цілому в Періодичній системі КОВ змінюються періодично?

Для оцінки кислотно-основних властивостей можна використовувати наступні рекомендації, які витікають з розглянутої вище залежності $KOV = f(\Phi)$ з урахуванням положення елементів в Періодичній системі.

Неметали в позитивних ступенях окиснення мають порівняно невеликі іонні радіуси і тому для них іонний потенціал Φ достатньо великий навіть при низьких ступенях окиснення. З цієї причини *всі оксиди і гідроксиди неметалів мають кислотні властивості*. Виключенням є декілька оксидів (N_2O , NO , CO та ін.), які відносяться до байдужих (несолетворних). Цим оксидам взагалі не відповідають які-небудь гідроксиди.

Для визначення кислотно-основних властивостей оксидів і гідроксидів, утворених металами, зручно всі метали кожного періоду розбити на дві групи, які в цьому розділі ми умовно називатимемо групами А і Б (не плутайте їх з підгрупами Періодичної системи елементів!). У кожному періоді метали групи Б відокремлюють неметали від металів групи А, які займають безперервний ряд з початку періоду. У табл.15.1 метали групи Б в II–V періодах системи елементів виділені прямокутниками. У шостому періоді до металів групи Б відноситься свинець Pb.

Таблиця 15.1

Положення металів групи Б в Періодичній системі

II	Li	Be	B	C	N	O	F
III	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
IV	K–Ni	Cu	Zn Ga	Ge	As	Se	Br
V	Rb –	Cd	In	Sn	Sb	Te	I

Метали мають більші іонні радіуси в порівнянні з неметалами того ж періоду (при однаковому CO). Тому для металів при малих значеннях CO іонний потенціал Φ невеликий. З цієї причини всі метали в $CO = +1$ утворюють основні оксиди і гідроксиди. Із збільшенням ступеня окиснення

металу основні властивості слабшають. Практично всі метали в $CO = +4$ утворюють амфотерні оксиди і гідроксиди, а в $CO = +5; +6; +7$ – кислотні. Властивості оксидів і гідроксидів, утворених металами в $CO = +2$ і $+3$, залежать від належності їх до груп А або Б, тобто від величини іонного радіусу. Оксидам і гідроксидам металів групи А, які мають більші іонні радіуси в порівнянні з металами групи Б, при $CO = +2$ $+3$ притаманні, як правило, основні властивості, а оксидам і гідроксидам металів групи Б – амфотерні.

Запропонований підхід до оцінки кислотно-основних властивостей оксидів і гідроксидів металів в узагальненій формі представлений в табл.15.2.

Таблиця 15.2

Кислотно-основні властивості оксидів і гідроксидів металів різних груп в різних ступенях окиснення

Група металів	Ступінь окиснення метала (CO) і КОВ відповідного йому гідроксиду (оксиду)		
А	+1 +2 +3*	(+3) +4	+5 +6 +7
	основні	амфотерні	кислотні
Б	+1	+2 +3 +4	+5 +6 +7
	основні	амфотерні	кислотні

*– деякі метали групи А при $CO = +3$ утворюють не основні, а амфотерні оксиди і гідроксиди: Cr_2O_3 , Fe_2O_3 та ін.

Приклад 15.1. Охарактеризуйте кислотно-основні властивості оксидів і гідроксидів ванадію.

Розв'язання. Ванадій — метал групи А, який утворює кисневі сполуки з різними ступенями окиснення: $+2$; $+3$; $+4$; $+5$. Як виходить з наведеної таблиці, при $CO = +2$ і $+3$ оксиди і гідроксиди ванадію повинні мати основні властивості; при $CO = +4$ – амфотерні; а при $CO = +5$ – кислотні:

оксиди:	$V^{+2}O$	$V_2^{+3}O_3$	$V^{+4}O_2$	$V_2^{+5}O_5$
	основний	основний	амфотерний	кислотний
гідроксиди:	$V(OH)_2$	$V(OH)_3$	$V(OH)_4$ H_2VO_3	HVO_3

Приклад 15.2. Вкажіть КОВ наступних оксидів і відповідних ним гідроксидів: FeO , ZnO , Cl_2O .

Розв'язання. Задані оксиди утворені елементами різної природи: FeO – металом групи А, ZnO — металом групи Б, Cl₂O — неметалом. Користуючись таблицею, визначимо властивості оксидів і відповідних ним гідроксидів:

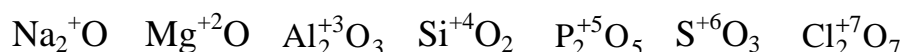
оксиди:	Fe ⁺² O	Zn ⁺² O	Cl ₂ ⁺¹ O
	основний	амфотерний	кислотний
гідроксиди	Fe(OH) ₂	Zn(OH) ₂ H ₂ ZnO ₂	HClO

Приклад 15.3. Порівняйте кислотно-основні властивості гідроксидів елементів підгрупи ІІА Періодичної системи.

Розв'язання. Ці гідроксиди мають загальну формулу E(OH)₂: Be(OH)₂, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂, Ra(OH)₂. Перший із них утворений металом групи В, інші — металами групи А. Користуючись наведеними вище рекомендаціями, визначаємо, що Be(OH)₂ — амфотерний гідроксид, вся решта — основні. Звичайно, основні властивості посилюються вниз по підгрупі. Ця закономірність характерна для будь-якої головної підгрупи періодичної системи елементів.

Приклад 15.4. Як змінюються кислотно-основні властивості вищих оксидів і гідроксидів елементів у ІІІ періоді?

Розв'язання. Запишемо формули цих оксидів



Два перших з них (Na₂O і MgO) утворені металами групи А, Al₂O₃ – металом групи Б, інші – неметалами. Тоді відповідно до табл.2 оксиди Na₂O і MgO – основні, Al₂O₃ – амфотерний, вся решта – кислотні. Такі ж властивості мають і відповідні ним гідроксиди:

	Al(OH) ₃					
	NaOH, Mg(OH) ₂	AlO ₂	H ₂ SiO ₃	HPO ₃	H ₂ SO ₄	HClO ₄
		H ₃ AlO ₃	H ₄ SiO ₄	H ₃ PO ₄		
	основні	амфотерний	кислотні			

Як видно, в періоді зліва направо основні властивості оксидів і гідроксидів слабшають, а кислотні — посилюються. Це пояснюється

збільшенням іонного потенціалу у ряді Na – Cl, що відбувається за рахунок збільшення CO і зменшення іонного радіусу r елементів.

Контрольне питання. Охарактеризуйте КОВ наступних оксидів і відповідних ним гідроксидів: SnO, CrO, Cr₂O₃, CrO₃, SO₂, SO₃.

Як кількісно оцінити силу основних або кислотних властивостей оксидів? В деяких випадках для однотипних реакцій силу кислотно-основних властивостей можна оцінити за величиною енергії Гіббса (ΔG°) реакції кислотно-основної взаємодії: чим більше спад ΔG° , тим більш глибоко перебігає процес, тобто тим сильніші кислотні або основні властивості оксиду, що бере участь в реакції.

Приклад 15.5. Порівняйте силу кислотних властивостей оксидів CO₂ і SiO₂ і основних властивостей оксидів CaO і BaO, виходячи з таких термодинамічних даних для наступних хімічних реакцій



Розв'язання. У другій реакції, в порівнянні з першою, енергія Гіббса зменшується більшою мірою. Отже, у оксиду барію BaO основні властивості виражені сильніше, ніж у оксиду кальцію CaO. У третій реакції, в порівнянні з першою, енергія Гіббса G° знижується в меншій мірі. Це свідчить про те, що у CO₂ кислотні властивості виражені яскравіше, ніж у SiO₂.

Силу кисневмісних кислот можна оцінити, виходячи з будови кислоти, враховуючи кількість гідроксидних (що входять в ланцюжки EOH) і негідроксидних (EO) атомів Оксигену в молекулі. Щоб визначити цю кількість, загальну формулу гідроксиду, утвореного елементом E, зручно представити таким чином



де n – ступінь окиснення елементу E, m – кількість негідроксидних (кінцевих) атомів оксигену. При $m = 0$ загальна формула приймає вигляд E(OH) _{n} . В даному випадку всі атоми Оксигену гідроксидні. Формулу такого вигляду мають основи і деякі кисневмісні кислоти (HClO, H₃BO₃, H₄SiO₄ та ін.).

Контрольне питання. Запишіть формули хлорнуватистої HClO , хлорної HClO_4 , сірчистою H_2SO_3 , сірчаної H_2SO_4 кислот у вигляді $\text{EO}_m(\text{OH})_{n-2m}$. Скільки в них кінцевих і гідроксидних атомів Оксигену?

Л. Полінг встановив, що сила кисневмісних кислот сильно корелює з кількістю кінцевих атомів оксигену: якщо $m = 0$, кислота дуже слабка (константа дисоціації $K_D \leq 10^{-7}$); при $m = 1$ – слабка ($K_D \approx 10^{-2}$); при $m = 2$ – сильна; при $m = 3$ – дуже сильна.

Приклад 15.6. Порівняйте силу кисневмісних кислот хлору.

Розв'язання. Хлор утворює кисневі сполуки із ступенями окиснення: +1; +3; +5; +7. Оскільки хлор є неметалом, то всі його гідроксиди проявляють кислотні властивості:

HCl^{+1}O	$\text{HCl}^{+3}\text{O}_2$	$\text{HCl}^{+5}\text{O}_3$	$\text{HCl}^{+7}\text{O}_4$
хлорнуватиста	хлориста	хлорнувата	хлорна

За правилом Полінга, як видно з приведених нижче «гідроксидних» формул, кислоти слід розташувати в наступний ряд в міру збільшення їх сили:

	HClO	HClO_2	HClO_3	HClO_4
	$\text{Cl}(\text{OH})$	$\text{ClO}(\text{OH})$	$\text{ClO}_2(\text{OH})$	$\text{ClO}_3(\text{OH})$
K_D	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$\approx 10^3$	$\approx 10^8$

Наведені величини констант дисоціації K_D кислот підтверджують справедливість оцінки за правилом Полінга.

Враховуючи, що величина K_D кислоти зростає приблизно на п'ять порядків при збільшенні на одиницю кількості кінцевих атомів Оксигену, Л.Полінг запропонував наступну емпіричну формулу:

$$pK_D \approx 8 - 5m.$$

Нагадаємо, що $pK_D = -\lg K_D$. Точність розрахунку величин покажчика константи дисоціації pK_D за приведеною формулою зазвичай не перевищує ± 1 .

Приклад 15.7. Оцініть за Полінгом силу азотистої кислоти HNO_2 .

Розв'язання. Молекула азотистої кислоти може бути представлена формулою $\text{NO}(\text{OH})$, звідки видно, що вона містить один кінцевий атом оксигену ($m = 1$). Згідно правила Л.Полінга K_D даної кислоти повинно бути порядку $\approx 10^{-2}$, а $pK_D \approx 2$. Розрахунок за вище приведеною емпіричною формулою дає величину: $pK_D \approx 8 - 5 \cdot 1 = 3$. Експериментальне значення

константи дисоціації азотистої кислоти близько до цієї величини: $K_{\text{д}} = 4 \cdot 10^{-4}$ ($\text{p}K_{\text{д}} = 3,4$).

Контрольне питання. Оцініть величини $K_{\text{д}}$ і $\text{p}K_{\text{д}}$ для кислот HBrO і H_2SO_3 за правилом і формулою Л.Полінга і порівняйте їх з експериментальними, які відповідно дорівнюють: $2 \cdot 10^{-9}$ ($\text{p}K_{\text{д}} = 8,7$) і $1,2 \cdot 10^{-2}$ ($\text{p}K_{\text{д}} = 1,9$).

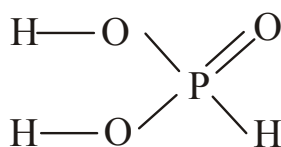
Цікаво відзначити, що кількість груп OH в молекулі гідроксида при $m = \text{const}$ незначно впливає на силу кислоти:

	HClO_2	H_2SO_3	H_3PO_4
$m = 1$	$\text{ClO}(\text{OH})$	$\text{SO}(\text{OH})_2$	$\text{PO}(\text{OH})_3$
$K_{\text{д1}}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$0,75 \cdot 10^{-2}$

Правило Л.Полінга може бути використане, зокрема, для розв'язання такого завдання як обґрунтування структурної формули кислоти. Молекула кислоти може містити атоми Гідрогену, що не входять в ланцюжок $E-\text{O}-\text{H}$, а безпосередньо пов'язані з атомом E : $E-\text{H}$. Ця обставина може значно впливати на силу кислоти.

Приклад 15.8. Встановіть структуру ортофосфористої кислоти H_3PO_3 , якщо величина $\text{p}K_{\text{д1}} = 1,8$ ($K_{\text{д1}} = 1,58 \cdot 10^{-2}$).

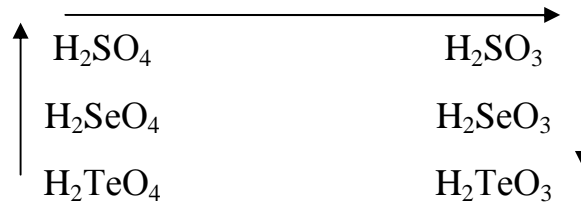
Розв'язання. Якщо припустити, що в даній кислоті всі три атома Оксигена гідроксидні ($\text{P}(\text{OH})_3$), то за правилом Полінга її константа дисоціації повинна бути порядку 10^{-7} (при $m = 0$), що суперечить експериментальним даним. Величина $K_{\text{д}} \approx 10^{-2}$ відповідає $m = 1$, що означає наявність в молекулі одного негідроксидного атома Оксигена. Отже, останні два повинні входити до складу двох груп OH разом з двома з трьох наявних атомів Гідрогену. Значить, один з атомів H повинен бути пов'язаний безпосередньо з атомом Фосфору. Виходячи з цього, структурна формула H_3PO_3 має вигляд



Таким чином, ортофосфориста кислота H_3PO_3 є не трьох-, а двоосновною.

Контрольні питання.

а) Поясніть, як і чому змінюються кислотні властивості гідроксидів елементів підгрупи Сульфуру у вказаних напрямках:



Яка з вказаних кислот найсильніша? Найбільш слабка?

б) Кислоти H_3PO_4 і H_3PO_2 мають величини $pK_{\text{д1}}$, що дорівнюють відповідно 2,12 і 2,0. Встановіть, використовуючи правило Л.Полінга, структуру цих кислот і їх основність.

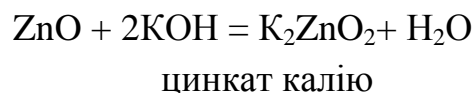
Оцінка кислотно-основних властивостей необхідна для визначення можливості перебігу кислотно-основних реакцій. Такі реакції перебігають за умови, що реагуючі речовини проявляють протилежні кислотно-основні властивості. У всіх таких реакціях продуктами є солі. Тому не випадково основні, кислотні і амфотерні оксиди об'єднують під однією назвою — солетворні.

Приклад 15.9. Чи можливі взаємодії між наступними речовинами:

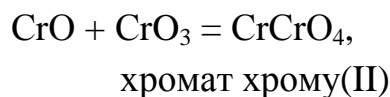
а) $\text{MgO} + \text{K}_2\text{O}$; б) $\text{ZnO} + \text{KOH}$; в) $\text{CrO} + \text{CrO}_3$; г) $\text{Sn}(\text{OH})_2 + \text{KOH}$; д) $\text{SO}_3 + \text{N}_2\text{O}_5$? Напишіть рівняння можливих реакцій.

Розв'язання. а) $\text{MgO} + \text{K}_2\text{O} \rightarrow \dots$ Дана реакція не перебігає, оскільки обидва реагенти проявляють основні властивості.

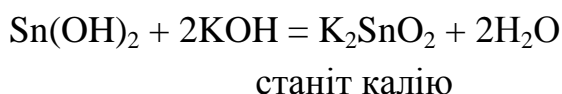
б) $\text{ZnO} + \text{KOH} \rightarrow \dots$ Взаємодія можлива, оскільки оксид ZnO має амфотерні властивості, а KOH – основні. У цій реакції ZnO проявляє кислотні властивості. В результаті реакції утворюється сіль цинкової кислоти H_2ZnO_2



в) $\text{CrO} + \text{CrO}_3 \rightarrow \dots$ Ця взаємодія також можлива, оскільки CrO – основний оксид, а CrO_3 – кислотний. Останньому оксиду відповідає гідроксид H_2CrO_4 – хромово кислота. Сіль цієї кислоти утворюється в результаті реакції:



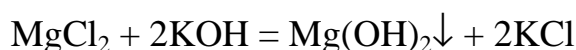
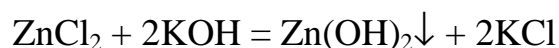
г) $\text{Sn}(\text{OH})_2 + \text{KOH} \rightarrow \dots$ І ця взаємодія можлива, оскільки $\text{Sn}(\text{OH})_2$ проявляє амфотерні властивості, а KOH – основні. В цій реакції гідроксид $\text{Sn}(\text{OH})_2$ поводитья як кислота H_2SnO_2



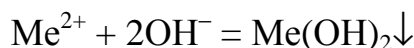
д) $\text{SO}_3 + \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \dots$ Ця взаємодія неможлива, оскільки обидва оксиди проявляють кислотні властивості.

Приклад 15.10. До розчину, що містить хлориди магнію і цинку додали надлишок розчину KOH . Напишіть в молекулярному і іонному вигляді рівняння реакцій, що перебігають.

Розв'язання. Вказані хлориди з розчином KOH утворюють нерозчинні у воді основи $\text{Mg}(\text{OH})_2$ і $\text{Zn}(\text{OH})_2$:



Іонні рівняння обох реакцій мають вигляд



де Me – катіон Zn^{2+} або Mg^{2+} .

Чи означає це, що в осад випадають обидва гідроксиди? Ні. Річ у тому, що один з них – $\text{Zn}(\text{OH})_2$ – має амфотерні властивості і тому вступає в реакцію з надлишковою кількістю лугу, утворюючи розчинну сіль – цинкат калію:



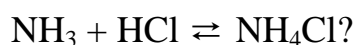
Гідроксид магнію, що має основні властивості, в таку реакцію не вступає і залишиться у вигляді осаду. Таким чином, в даному випадку випадає осад $\text{Mg}(\text{OH})_2$, а в розчині утворюються цинкат і хлорид калію.

Контрольне питання. Чи можливі кислотно-основні реакції між речовинами: а) $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$; б) $\text{SO}_3 + \text{KOH}$; в) $\text{FeO} + \text{KOH}$; д) $\text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{KOH}$? Напишіть рівняння можливих реакцій.

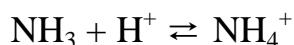
Розглянута вище концепція кислот і основ за Арреніусом не охоплює всього різноманіття кислотно-основних взаємодій і в подальшому була розширена. У 1923 р. Д. Бренстед (Данія) і Т. Лоурі (Англія) запропонували наступне трактування понять кислот і основ: *кислота — це речовина, що*

прагне віддати протони, а основа — речовина, що прагне приєднати протони. Запропоноване розуміння кислоти не так сильно відрізняється від уявлень Арреніуса. Відмінність полягає лише в тому, що за Бренстедом кислота зберігає свої властивості і в присутності, і у відсутності розчинника. Поняття основи істотно відрізняється від запропонованого Арреніусом, хоча і в цьому випадку речовини, що містять групу OH^- , залишаються основами ($\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$). Проте, за Бренстедом до основ відносяться і багато інших речовин, Наприклад, аміак.

Приклад 15.11. Чи є кислотно-основною за Бренстедом-Лоурі взаємодія

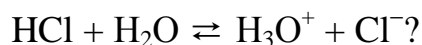


Розв'язання. Іонне рівняння цієї реакції має вигляд



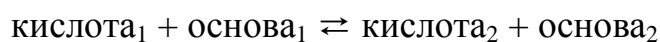
Реакція є кислотно-основною за Бренстедом-Лоурі, оскільки молекула аміаку приєднує протон H^+ . Значить, NH_3 в цьому випадку проявляє властивості основи. Іон амонію, що віддає протон у зворотній реакції, є бренстедівською кислотою.

Приклад 15.12. Чи відноситься до кислотно-основних взаємодій дисоціація хлороводню HCl у водному розчині



Розв'язання. Іон гідроксонію H_3O^+ утворюється в результаті приєднання протона до молекули води ($\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ = \text{H}_3\text{O}^+$). Отже, вода в цьому випадку є основою, а хлороводень — кислотою, як речовина, що віддає в ході реакції протон і перетворюється в результаті цього в аніон хлору. Висновок: дана реакція є кислотно-основною.

Зверніть увагу на те, що зворотна реакція наведеної взаємодії також є кислотно-основною. У ній аніон Cl^- є основою, а іон гідроксонію H_3O^+ — кислотою. Згідно уявлень Бренстеда і Лоурі, будь-яка кислотно-основна взаємодія може бути описана загальним рівнянням:



Питання про напрям перебігу процесу в пряму або зворотну сторону вирішується таким чином: якщо вихідна кислота і основа сильніші в порівнянні з отриманими, то рівновагу зміщено вправо, в протилежному випадку – вліво. Як відомо, рівновагу процесу дисоціації хлороводню HCl

практично повністю зміщено вправо. Отже, в даній системі Cl^- є значно слабкішою основою, ніж вода, а іон гідроксонію H_3O^+ — значно слабкішою кислотою, ніж HCl .

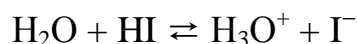
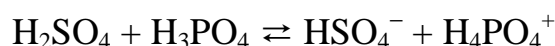
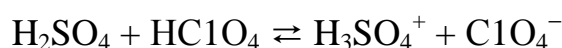
Чи означає це, що вода завжди виступає в подібних реакціях в ролі основи? Ні. Якщо розчинена речовина є сильнішою основою, ніж вода, то вона сама вимушена віддати свій протон і виступити в ролі кислоти. Тому вода є амфотерним розчинником.

У загальному випадку здатність речовини проявляти кислотні або основні властивості залежить від властивостей іншого реагенту. Наприклад, така сильна кислота як азотна за відношенням до ще сильнішої хлорної кислоти HClO_4 поводить ся як основа. Відносна сила кислот і основ за протонною теорією визначається майже так само, як і за теорією Арреніуса, хоча має дещо інший сенс. Для кислотно-основної реакції, загальне рівняння якої приведене вище, константа рівноваги K має вигляд:

$$K = \frac{[\text{кислота}_2][\text{основа}_2]}{[\text{кислота}_1][\text{основа}_1]}$$

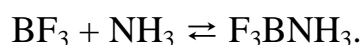
Величина K показує відносну силу реагуючої кислоти і основи. Чим більше K , тим більш сильною кислотою і основою є вихідні речовини в порівнянні з продуктами взаємодії.

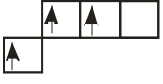
Контрольне питання. Охарактеризуйте кислотно-основні властивості сірчаної кислоти і води в наступних реакціях:



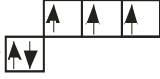
Ще більш загальну теорію кислотно-основних властивостей запропонував у 1924 році Дж. Льюїс. Він пов'язав ці властивості з електронною структурою речовини і утворенням ковалентного зв'язку за донорно-акцепторним механізмом. За його визначенням **кислота є акцептором, а основа – донором електронів**. Виходячи з електронної теорії, кислота взагалі може не мати в своєму складі атомів Гідрогену.

Приклад 15.13. Розглянемо за Льюїсом взаємодію:

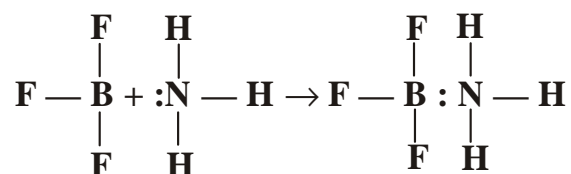


Розв'язання. У молекулі трифториду бору атом Бору знаходиться в стані гібридизації sp^2 . Електронна конфігурація збудженого атома .

Маючи вільну орбіталь, атом Бору є акцептором електронної пари.

Атом Нітрогену () в молекулі аміаку має вільну електронну пару на одній з sp^3 гібридних орбіталей і є донором електронів.

Схему взаємодії можна представити так:



Таким чином, в цій реакції BF_3 виступає в ролі льюїсівської кислоти, а NH_3 – в ролі льюїсівської основи.

Електронна теорія об'єднала всі кислотно-основні теорії, які існували раніше, і значно розширила коло кислотно-основних взаємодій. Але і вона має свої недоліки. Так, на відміну від теорії Арреніуса і протонної теорії Бренстеда і Лоурі, електронна теорія не дає критерій для оцінки сили кислот і основ.

Контрольне питання. З погляду електронної теорії розгляньте наступні кислотно-основні взаємодії, вкажіть кислоту і основу:

- а) $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$
- б) $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- в) $\text{NH}_3 + \text{H}^+ = [\text{NH}_4]^+$.

16. КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ

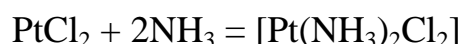
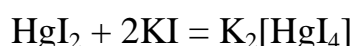
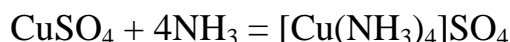
Основні поняття: комплексна сполука (КС), комплексний іон, комплексоутворювач (КУ), ліганд (Л), внутрішня і зовнішня сфери комплексної сполуки, координаційне число (КЧ), константа нестійкості $K_{\text{н}}$, константа стійкості $K_{\text{с}}$, дентатність лігандів, типи комплексних сполук, геометрія комплексів.

Перелік умінь: за формулою КС визначати заряд комплексного іона, ступінь окиснення комплексоутворювача і його координаційне число; складати формули комплексних іонів і комплексних сполук; складати рівняння реакцій отримання і дисоціації комплексних сполук (за стадіями);

складати вираз константи нестійкості і константи стійкості комплексних частинок; складати рівняння реакцій за участю комплексних сполук в молекулярному і іонному вигляді.

Загальна характеристика комплексних сполук

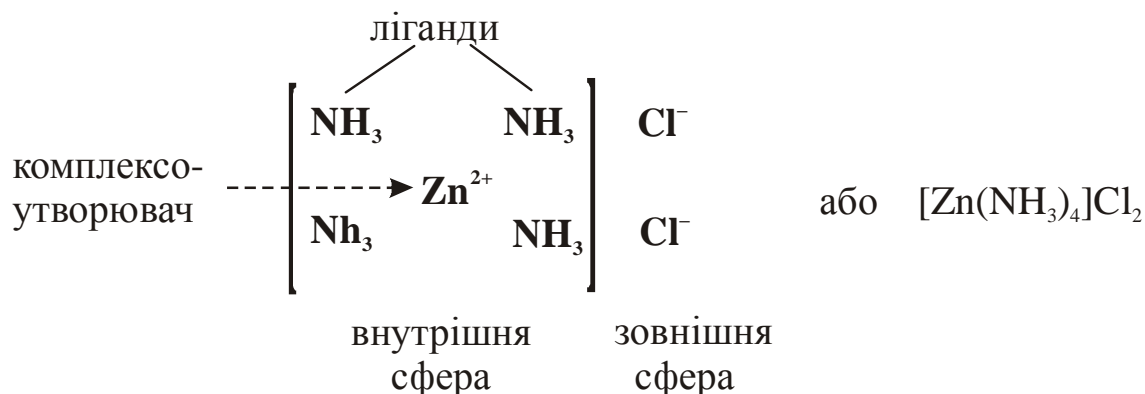
Молекули багатьох складних речовин при взаємодії між собою утворюють ще більш складні речовини (сполуки вищого порядку), у складі яких містяться комплексні (складні) частинки, наприклад:



У формулах комплексних сполук комплексні частинки (найчастіше іони) беруть в квадратні дужки. При розчиненні комплексних сполук комплексні іони в дуже малому ступені розпадаються на складові частини, що свідчить про їх високу стійкість.

Згідно *теорії А.Вернера* (1893) при утворенні комплексних сполук одні іони або атоми виступають як центральні частинки – **комплексоутворювачі** (КУ), навколо яких розташовуються (координуються) інші молекули або іони (**ліганди**).

Наприклад, при взаємодії ZnCl_2 з молекулами аміаку в ролі комплексоутворювача виступають іони Zn^{2+} . У безпосередній близькості від кожного з них розташовуються по чотири ліганди – молекули аміаку, утворюючи внутрішню сферу комплексної сполуки (комплексний іон) – $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Заряд комплексного іона дорівнює сумі зарядів КУ і лігандів, і в даному випадку складає +2, оскільки молекули NH_3 електронейтральні. З отриманими комплексними іонами з'єднуються іони Cl^- , утворюючи зовнішню сферу даної комплексної сполуки. Отже, склад даної комплексної сполуки цинку можна представити так



В ролі комплексоутворювачів найчастіше виступають катіони *d*-металів, рідше – катіони *p*-елементів (Al^{3+} , B^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Pb^{2+} , Pb^{4+} та ін.). Лігандами найчастіше є полярні молекули NH_3 і H_2O ; аніони: CN^- , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- та інші, а також молекули багатьох органічних сполук.

Навколо комплексоутворювача є строго визначене число місць, які можуть бути зайняті лігандами. Це число місць називається **координаційним числом** (КЧ) комплексоутворювача. Його величина головним чином залежить від заряду і розмірів комплексоутворювача і лігандів. Для багатьох комплексоутворювачей координаційне число в два рази більше абсолютної величини їх ступеня окиснення, наприклад

КУ	КЧ
Ag^+	2
Zn^{2+}	4
Cu^{2+}	4
Cr^{3+}	6
Fe^{3+}	6

Але можливі виключення з цього правила. Наприклад, КЧ іонів Fe^{2+} дорівнює шести, а КЧ іонів Al^{3+} може дорівнювати чотирьом.

Кожен з вище перелічених лігандів займає тільки одне місце у внутрішній сфері. Такі ліганди називають монодентатними. У цих випадках координаційне число комплексоутворювача дорівнює числу лігандів у внутрішній сфері. Наприклад, у сполуках $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ $\text{KЧ}(\text{Cr}^{3+}) = 6$, а в $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ $\text{KЧ}(\text{Hg}^{2+}) = 4$.

Крім того, відомі ліганди, кожен з яких може займати одночасно два або більше місць у внутрішній сфері. Такі ліганди називають полідентатними. Наприклад, іони SO_4^{2-} можуть займати по два місця (бідентатний ліганд). У внутрішній сфері можуть знаходитися як однакові, так і різні ліганди. Це необхідно мати на увазі при визначенні координаційного числа. Наприклад, у сполуці $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ $\text{KЧ}(\text{Co}^{3+})$ дорівнює шести. Подібні комплексні сполуки називаються неоднорідними.

Щоб скласти формулу комплексної сполуки, спочатку треба визначити комплексоутворювач, ліганди і склад комплексного іона, а потім підібрати іони зовнішньої сфери.

Приклад 16.1. Складіть формули комплексних сполук, що можна утворити з наступних частинок: Cr^{3+} , H_2O , Cl^- , K^+ .

Розв'язання. Із заданих частинок комплексоутворювачем буде тільки катіон Cr^{3+} (*d*-елемент), а лігандами можуть бути H_2O і Cl^- . Якщо координаційне число не вказане, то слід приймати його рівним подвоєному ступеню окиснення комплексоутворювача, тобто в даному випадку КЧ (Cr^{3+}) = 6. Склад комплексного іона і його заряд можуть бути різними залежно від обраних лігандів. У даному прикладі можливі сім варіантів: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^\circ$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$, $[\text{CrCl}_6]^{3-}$. З урахуванням заряду комплексного іона зовнішня сфера може бути сформована за рахунок або аніонів Cl^- , або катіонів K^+ . Із заданого набору частинок можна утворити наступні комплексні сполуки: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$, $\text{K}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$, $\text{K}_2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$, $\text{K}_3[\text{CrCl}_6]$.

Основні типи комплексних сполук

Серед комплексних сполук представлені різні класи неорганічних сполук. Відомі комплексні оксиди, наприклад $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2\text{O}$; комплексні кислоти, наприклад, $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{H}[\text{AuCl}_4]$; комплексні основи, наприклад, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$; комплексні солі, наприклад, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$.

Способи їх класифікації ґрунтуються на різних принципах. Залежно від складу комплексні частинки можуть мати або позитивний заряд (катіони), або негативний (аніони), або не мати заряду. За цією ознакою розрізняють три типи комплексів:

а) катіонні, наприклад: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \text{SO}_4^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \text{Cl}_3^-$;

б) аніонні, наприклад: $\text{K}_2^+ [\text{HgI}_4]^{2-}$, $\text{H}_2^+ [\text{PtCl}_6]^{2-}$;

б) нейтральні, наприклад: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^\circ$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^\circ$.

Зверніть увагу, що в нейтральних комплексах відсутні іони зовнішньої сфери.

Приклад 16.2. Визначить заряд комплексних іонів, ступінь окиснення і координаційне число комплексоутворювача у сполуках: $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CN})_4]$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_3$. До якого типу відносяться ці комплекси?

Розв'язання. При визначенні заряду комплексного іона зручно використовувати правило: *сума алгебричних зарядів внутрішньої і зовнішньої сфери дорівнює нулю*. Тому заряд комплексного іона дорівнює сумі зарядів всіх іонів зовнішньої сфери, але протилежний їй за знаком.

У сполуці $K_2[Hg(CN)_4]$ заряд двох іонів калію зовнішньої сфери дорівнює +2. Отже, заряд комплексного іона дорівнює -2 : $[Hg(CN)_4]^{2-}$. У сполуці $[Co(H_2O)_3(NH_3)_3]Cl_3$ заряд трьох іонів зовнішньої сфери дорівнює -3 . Тому комплексний іон $[Co(H_2O)_3(NH_3)_3]^{3+}$ має заряд +3.

Для визначення ступеня окиснення комплексоутворювача треба керуватися тим, що *сума алгебричних зарядів всіх лігандів і ступеня окиснення комплексоутворювача повинна бути рівна заряду комплексного іона*. У іоні $[Hg(CN)_4]^{2-}$ чотири іона CN^- мають заряд -4 . Позначимо ступінь окиснення Меркурію через x . Тоді $x - 4 = 2$. Звідси $x = +2$. В іоні $[Co(H_2O)_3(NH_3)_3]^{3+}$ лігандами являються електронейтральні молекули H_2O і NH_3 . Отже, ступінь окиснення кобальту дорівнює в цьому випадку заряду комплексного іона (+3). Оскільки координаційне число дорівнює сумі лігандів, то в першій сполуці КЧ (Hg^{2+}) = 4, а у другій сполуці КЧ (Co^{3+}) = 6.

Тип комплексної сполуки визначається за зарядом комплексного іона. У $K_2[Hg(CN)_4]$ комплексний іон заряджений негативно і тому цей комплекс є аніонним. У $[Co(H_2O)_3(NH_3)_3]Cl_3$ комплексний іон заряджений позитивно і тому даний комплекс відноситься до катіонних.

Залежно від природи лігандів розрізняють такі види комплексних сполук: аквакомплекси (лігандами є молекули води), наприклад $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, аміакати (ліганди – NH_3), наприклад, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$; гідроксокомплекси (ліганди – іони OH^-), наприклад, $K_3[Al(OH)_6]$ та інші. Комплексні сполуки, що містять у якості лігандів аніони різних кислот, називаються ацидокомплексами. До них відносяться головним чином аніонні комплекси, такі як: ціанидні (ліганди – іони CN^-), наприклад – $K_4[Fe(CN)_6]$, $K[Ag(CN)_2]$; галоїдні, наприклад: $K_2[HgI_4]$, $Na[AuCl_4]$. Комплексні сполуки із змішаними лігандами (неоднорідні комплекси), як наприклад, $K_2[Pt(OH)_2Cl_4]$, $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$, $[Pd(NH_3)_2(CN)_2]$, неможливо однозначно класифікувати за природою лігандів.

За належністю до визначеного класу сполук розрізняють:

комплексні кислоти – $H_2[SiF_6]$, $H[AuCl_4]$;

комплексні основи – $[Ag(NH_3)_2]OH$, $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$;

комплексні солі – $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_2[HgI_4]$, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$.

Природа хімічного зв'язку в комплексних сполуках

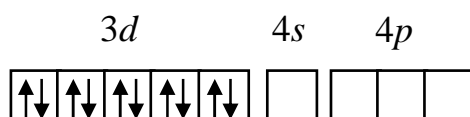
Існує декілька теоретичних підходів, що пояснюють хімічну будову комплексних сполук. З точки зору метода валентних зв'язків (ВЗ), характерними є наступні положення:

1) Між внутрішньою і зовнішньою сферами КС зв'язок переважно іонний, а між комплексоутворювачем і лігандами – ковалентний, утворений за донорно-акцепторним механізмом. Найчастіше ліганди є донорами електронних пар, а комплексоутворювачі – акцепторами.

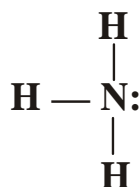
2) Орбіталі комплексоутворювача, що беруть участь в утворенні зв'язків, піддаються гібридизації. Від типу гібридизації залежить геометрія комплексного іона.

3) Заселеність орбіталей електронами обумовлює магнітні властивості комплексної сполуки. За наявності неспарених електронів комплексна сполука парамагнітна, а при їх відсутності – діамагнітна.

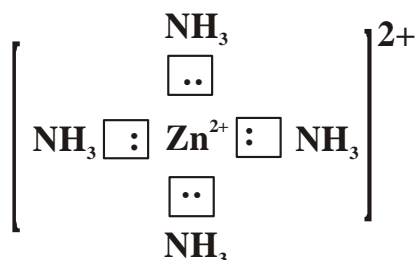
Розглянемо з цих позицій утворення деяких комплексних іонів. При взаємодії катіона Zn^{2+} з молекулами аміаку NH_3 утворюється тетраедричний комплексний іон $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, що можна пояснити таким чином. Із скороченої електронної формули іона $Zn^{2+} - 3d^{10}4s^04p^0$



видно, що він має чотири вакантні орбіталі у валентній оболонці і тому виступає в ролі акцептора. У молекулі NH_3 атомні орбіталі Нітрогену ($2s^22p^3$), що знаходяться у стані sp^3 -гібридизації, мають одну неподілену електронну пару



Отже, атоми Нітрогену в молекулах NH_3 можуть бути донорами електронних пар. Між катіоном Zn^{2+} і чотирма молекулами NH_3 утворюються чотири ковалентні зв'язки за донорно-акцепторним механізмом, що можна схематично представити так



При утворенні цих зв'язків відбувається sp^3 -гібридизація, унаслідок чого комплексний іон має форму тетраедра. Отримана комплексна сполука цинку діамагнітна, оскільки в ній немає неспарених електронів.

Аналогічно форму тетраедра мають комплексні іони $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$ й інші.

Контрольне питання. Поясніть механізм утворення:

а) комплексного іону NH_4^+ із NH_3 і H^+ ;

б) комплексного іону $[\text{BF}_4]^-$ із BF_3 і F^- .

У обох випадках вкажіть донор і акцептор.

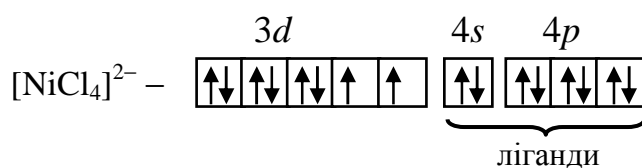
В утворенні комплексних сполук беруть участь не тільки s і p , але і d -орбіталі комплексоутворювача.

Тип гібридизації і структура комплексних іонів визначаються електронною будовою комплексоутворювача, а також залежать від природи лігандів. Розглянемо це на прикладі утворення комплексних іонів $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ і $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Іон Ni^{2+} має конфігурацію $3d^8 4s^0 4p^0$

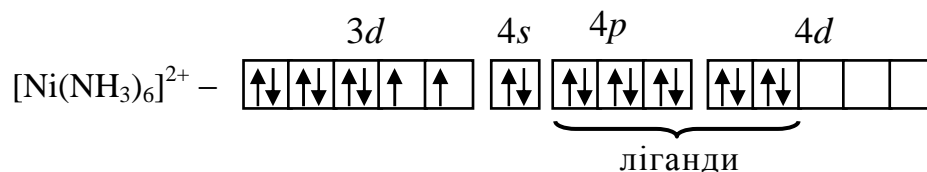


Ліганди Cl^- ($3s^2 3p^6$) мають великий радіус (1,81 Å) і порівняно слабо взаємодіють (їх орбіталі слабо перекриваються) з іонами нікелю, тому електронні пари чотирьох іонів хлору заповнюють s - і p -орбіталі, але не зачіпають $3d$ -орбіталі Ni^{2+} :



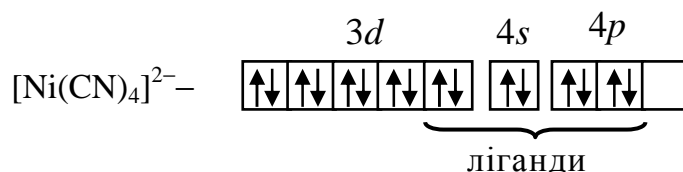
В цьому випадку відбувається sp^3 -гібридизація. Отриманий іон має форму тетраедра і має парамагнітні властивості, оскільки містить неспарені електрони на $3d$ -орбіталах нікелю.

З молекулами NH_3 іон Ni^{2+} взаємодіє сильніше, ніж з іонами Cl^- . Тому в утворенні донорно-акцепторних зв'язків беруть участь окрім $4s$ - і $4p$ -орбіталей ще дві зовнішні $4d$ -орбіталі і Ni^{2+} координує 6 молекул NH_3 :



В даному випадку відбувається sp^3d^2 -гібридизація валентних орбіталей і отриманий комплекс має октаедричну будову. Оскільки на $3d$ -орбіталах залишаються два неспарені електрони, комплекс буде також парамагнітним.

Ще сильніше іон Ni^{2+} взаємодіє з іонами CN^- . Внаслідок цього відбувається спаровування двох $3d$ -електронів Нікелю, а вільна $3d$ -орбіталь, що утворюється, заповнюється парою електронів від іона CN^- ($:\text{C}:::\text{N}:$).



Електронні пари решти трьох іонів CN^- заповнюють одну $4s$ - і дві $4p$ -орбіталі Нікелю:

Таким чином, при утворенні $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ має місце dsp^2 -гібридизація, унаслідок чого комплексний іон має геометрію плоского квадрата і діамагнітні властивості, тому що в ньому відсутні неспарені електрони.

З розглянутих прикладів видно, що при утворенні комплексних сполук можливі два види гібридизації за участю d -орбіталей комплексоутворювача: при слабкій взаємодії – з використанням зовнішніх nd -орбіталей ($4d$ в $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$), а при сильнішому – внутрішніх $(n-1)d$ -орбіталей ($3d$ в $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$). У разі «зовнішньої» гібридизації зв'язок комплексоутворювача з лігандами слабкіший, ніж при «внутрішній» гібридизації. Тому отримані комплекси відрізняються своєю стійкістю: $K_{\text{H}}([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = 1,1 \cdot 10^{-8}$, а $K_{\text{H}}([\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}) = 5 \cdot 10^{-16}$.

У табл.16.1 представлені типи гібридизації атомних орбіталей деяких комплексоутворювачів і геометрія отримуваних комплексних іонів.

Таблиця 16.1

Гібридизація	Форма комплексних іонів	Комплексоутворювачі
sp	лінійна	Ag^+ , Hg^{2+}
sp^3	тетраедрична	Al^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ti^{2+} , Fe^{2+}
dsp^2	плоска квадратна	Pt^{2+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Au^{3+}
sp^3d^2	октаедрична	Cr^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Pd^{4+} , Pt^{4+}

Синтез комплексних сполук

Комплексні сполуки можна отримати різними методами. Часто з цією метою використовують реакції взаємодії солей металів з розчинами, що містять ліганди. Необхідною умовою утворення комплексної сполуки є наявність комплексоутворювача і лігандів у кількості, достатній для створення координаційної (внутрішньої) сфери даного комплексоутворювача.

Наприклад, аквакомплекси утворюються при розчиненні у воді солей багатьох металів. Так, у водних розчинах $CuSO_4$, $FeSO_4$, $CrCl_3$ і інших солей існують аквакомплексні катіони $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$. Отже, задача отримання аквакомплексних сполук зводиться до їх кристалізації з водних розчинів різними методами: випаровуванням розчинника; поступовим охолодженням насичених розчинів, приготованих при високій температурі; додаванням інших розчинників і так далі. Кристалогідрати, що випадають в осад, можуть містити молекули кристалізаційної води в зовнішній сфері. Така вода пов'язана з комплексним іоном менш міцно, чим координована у внутрішній сфері.

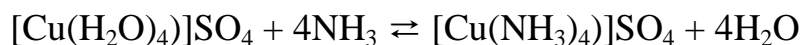
Наприклад, з водного розчину $CuSO_4$ можна виділити кристали мідного купоросу $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ темно-синього кольору, які є аквакомплексною сполукою $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$.

Із водного розчину $FeSO_4$ можна викристалізувати залізний купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ($[Fe(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$), а із розчину $CrCl_3$ – кристалогідрат $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ ($[Cr(H_2O)_6]Cl_3$) та ін.

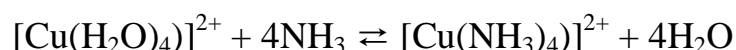
При взаємодії водних розчинів солей з речовинами, що містять інші ліганди, можливе заміщення цими лігандами молекул води у внутрішній

сфері аквакомплексів з утворенням інших типів комплексних сполук, наприклад, аміакатів і різних ацидокомплексів.

Якщо до водного розчину CuSO_4 додати водний розчин аміаку – NH_4OH , то молекули води в аквакомплексі $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ дуже швидко заміщуються молекулами NH_3 з утворенням тетрааміакату купруму за рівнянням



або



Заміщення молекул води в аквакомплексі молекулами NH_3 відбувається ступінчасто з утворенням проміжних сполук.

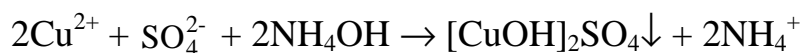
Проте слід враховувати, що гідроксид амонію NH_4OH дисоціює за схемою



а іони OH^- спочатку можуть утворювати з CuSO_4 малорозчинний гідроксокомплекс – основну сіль $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]\text{SO}_4$, що випадає в осад. При складанні рівнянь реакцій у водних розчинах молекули води в аквакомплексах часто не записують і ця стадія взаємодії CuSO_4 з NH_4OH може бути спрощено представлена так



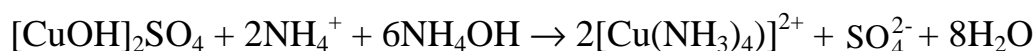
або



При подальшому додаванні NH_4OH осад розчиняється з утворенням комплексного аміакату купруму за схемою

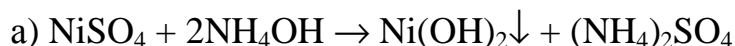


або

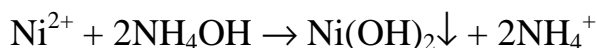


При взаємодії NH_4OH з солями багатьох інших *d*-металів на першій стадії утворюється осад гідроксиду відповідного металу, який розчиняється

при подальшому додаванні NH_4OH з утворенням комплексного аміакату. Наприклад:



або



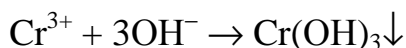
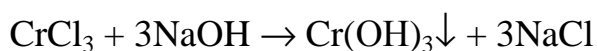
або



Якщо гідроксид металу має амфотерні властивості, то при додаванні достатньої кількості лугу до розчину солі такого металу спочатку утворюється координаційно ненасичений гідроксокомплекс (гідроксид металу), а потім – координаційно насичений гідроксокомплекс.

Приклад 16.3. Складіть молекулярні і іонно-молекулярні рівняння реакцій, що перебігають при додаванні NaOH до розчину CrCl_3 .

Розв'язання. При додаванні NaOH до CrCl_3 спочатку утворюється гідроксид хрому



Оскільки Cr(OH)_3 – амфотерний гідроксид, то при подальшому додаванні NaOH утворюється координаційно насичений комплекс – гідроксохроміт:



або

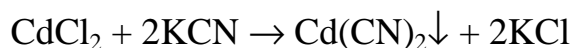


Контрольне питання: Чому при додаванні до міцного розчину лугу розчину AlCl_3 по краплях не утворюється осад гідроксиду алюмінію?

При отриманні ацидокомплексів – комплексних сполук, в яких лігандами є кислотні залишки, – як проміжні сполуки також іноді утворюються нерозчинні сполуки, що випадають в осад. При подальшому додаванні лігандів осади розчиняються.

Приклад 16.4. Складіть в молекулярному і іонно-молекулярному вигляді рівняння реакцій, що перебігають при поступовому додаванні KCN до водного розчину CdCl₂.

Розв'язання. В даному випадку комплексоутворювачем є катіон *d*-метала кадмію Cd²⁺ (КЧ = 4), а лігандами – аніони CN⁻. Зважаючи на нерозчинність ціаниду кадмію, перша стадія процесу перебігає таким чином



або



Отриманий ціанид кадмію з надлишком KCN дасть координаційно насичений ціанидний комплекс, тобто друга стадія буде така



або

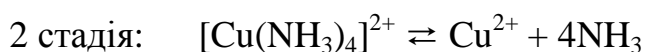


Властивості комплексних сполук

Комплексні сполуки мають всі властивості тих класів сполук, до яких вони відносяться, тобто властивості кислот, основ і солей.

При розчиненні у воді катіонні і аніонні комплексні сполуки піддаються електролітичній дисоціації, яка перебігає ступінчасто. Спочатку розривається менш міцний іонний зв'язок між внутрішньою і зовнішньою сферами. Цей процес йде практично до кінця як для сильних електролітів. Потім відбувається розрив ковалентних зв'язків між комплексоутворювачем і лігандами (процес оборотний як для слабких електролітів).

Наприклад, дисоціацію [Cu(NH₃)₄]SO₄ можна спрощено представити такою схемою



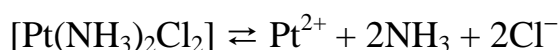
Унаслідок дисоціації за другою стадією в розчині встановлюється рівновага, яка характеризується константою рівноваги, званою константою нестійкості комплексного іона. Для даного випадку вона записується так:

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]}$$

Чим менше $K_{\text{н}}$, тим стійкіше даний комплексний іон.

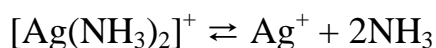
Слід підкреслити, що стійкі комплексні сполуки лише в малому ступені дисоціюють за другою стадією. Рівновага цього процесу сильно зміщена у бік недисоційованих комплексних частинок.

Нейтральні комплексні сполуки дисоціюють як слабкі електроліти. Наприклад



$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Pt}^{2+}][\text{NH}_3]^2[\text{Cl}^-]^2}{[[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]]}$$

Разом з константою нестійкості $K_{\text{н}}$ як міру стійкості комплексу використовують також константу стійкості $K_{\text{с}}$ – величину, обернену до $K_{\text{н}}$. Наприклад, для іона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, що дисоціює за схемою



$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}$$

$$K_{\text{с}} = \frac{1}{K_{\text{н}}} = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

Таким чином, константа стійкості комплексного іона є константою рівноваги реакції його утворення з КУ і лігандів. Чим вона вища, тим стійкіше комплексний іон.

Для будь-якого оборотного хімічного процесу зміна енергії Гіббса

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -RT \cdot \ln K_{\text{р}}$$

Звідси витікає, що комплексний іон тим стійкіше, чим більше тепла виділяється при його утворенні ($\Delta H^\circ < 0$) і чим значніше збільшення ентропії ($\Delta S^\circ > 0$).

Зазвичай при утворенні комплексних іонів ентропія системи збільшується. Це пояснюється тим, що при з'єднанні комплексоутворювача з лігандами відбувається витіснення молекул розчинника із сольватної

оболонки взаємодіючих частинок, унаслідок чого зростає невпорядкованість системи.

Враховуючи електростатичну взаємодію між комплексоутворювачем і лігандами, можна припустити, що найбільш стійкими будуть комплекси, утворені протилежно зарядженими іонами. Це підтверджується величинами констант нестійкості комплексних іонів, утворених одними і тими ж комплексоутворювачами з різними лігандами, як наприклад:

	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$
$K_{\text{н}}$	$6,8 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-21}$	$5,0 \cdot 10^{-10}$	$5,0 \cdot 10^{-28}$

Одним з критеріїв для оцінки комплексоутворюючої здатності катіонів металів є іонний потенціал – величина відношення заряду катіона до його радіусу. Чим більше заряд і чим менше радіус комплексоутворювача, тим стійкіше комплексний іон. Це підтверджується даними, наведеними для деяких гідроксокомплексів типу $[\text{Me}^{+n}\text{OH}]^{(n-1)}$ в табл. 16.2.

Таблиця 16.2

**Вплив заряду і радіусу катіонів
на стійкість гідроксокомплексів $[\text{Me}^{+n}\text{OH}]^{(n-1)}$**

Me^{n+}	Радіус катіону	Іонний потенціал	K_c
Li^+	0,68	1,5	2,0
Ca^{2+}	1,04	1,9	$2 \cdot 10^1$
Ni^{2+}	0,74	2,7	$4 \cdot 10^4$
Y^{3+}	0,97	3,1	$1 \cdot 10^7$
Th^{4+}	0,99	4,0	$1 \cdot 10^{10}$
Al^{3+}	0,57	5,3	$1 \cdot 10^9$
Be^{2+}	0,34	6,0	$3 \cdot 10^7$

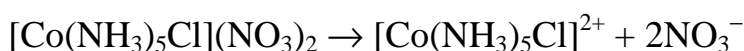
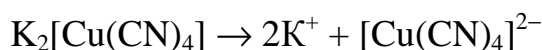
З табл. 16.2 видно, що якщо комплексоутворювачі мають однаковий заряд (Ca^{2+} , Ni^{2+} , Be^{2+}), то із зменшенням радіусу катіона збільшується K_c , тобто зростає стійкість комплексів. Якщо катіони мають різний заряд, то на стійкість комплексного іона найбільший вплив має не радіус, а заряд комплексоутворювача. Тому стійкість комплексів Th^{4+} , Al^{3+} і Be^{2+} із зменшенням радіусу цих катіонів не збільшується, а зменшується. Або,

порівнюючи комплекси Be^{2+} і Y^{3+} , бачимо, що іонний потенціал Be^{2+} в 2 рази більше, ніж у Y^{3+} , а стійкість комплексів цих катіонів одного порядку (10^7).

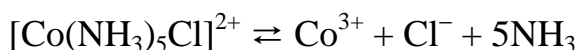
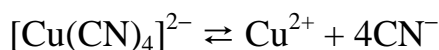
Приклад 16.5. Складіть рівняння дисоціації за стадіями і вирази K_{H} і K_{C} наступних комплексних сполук: $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$, вважаючи, що комплексні іони дисоціюють в один ступінь.

Розв'язання. Оскільки в заданих комплексних сполуках є внутрішня і зовнішня сфери, то вони дисоціюватимуть в дві стадії.

Перші стадії:



Другі стадії:



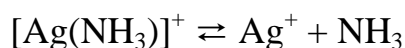
Для других стадій складаємо вирази для K_{H} і K_{C} . Для першої сполуки

$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{CN}^-]^4}{[[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}]} \quad K_{\text{C}} = \frac{[[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{CN}^-]^4}$$

Для другої сполуки

$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{Co}^{3+}][\text{Cl}^-][\text{NH}_3]^5}{[[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}]} \quad K_{\text{C}} = \frac{[[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}]}{[\text{Co}^{3+}][\text{Cl}^-][\text{NH}_3]^5}$$

Слід зазначити, що комплексні іони не відразу розпадаються на складові частини, як умовно показувалося вище, а у свою чергу дисоціюють ступінчасто. Наприклад, іони $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ дисоціюють в два ступені:



Кожен ступінь характеризується своєю константою нестійкості, а саме:

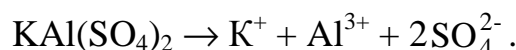
$$K_{\text{H}_1} = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+][\text{NH}_3]}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = 5,7 \cdot 10^{-4}; \quad K_{\text{H}_2} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+]} = 1,2 \cdot 10^{-4}.$$

Добуток цих констант дає загальну константу нестійкості вихідного комплексу

$$K_n = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = 6,8 \cdot 10^{-8}$$

За складом на комплексні солі схожі подвійні солі, наприклад: KMgCl_3 , $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ та інші.

На відміну від комплексних сполук, подвійні солі не містять стійких у розчині комплексних іонів і дисоціюють як сильні електроліти в одну стадію. Наприклад

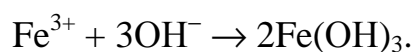
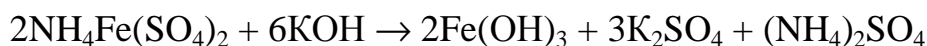


Приклад 16.6. В одній пробірці є розчин солі $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, а в другій – $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$. В обидві пробірки додали невелику кількість KOH . Осад гідроксиду заліза утворився тільки в другій пробірці. Чому? Яка з двох солей є комплексною? Напишіть рівняння дисоціації обох солей, складіть рівняння реакції взаємодії подвійної солі з лугом (у молекулярному і іонному вигляді).

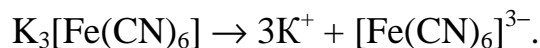
Розв'язання. Оскільки осад гідроксиду заліза утворився тільки в другій пробірці, у розчині даної солі є достатньо висока концентрація катіонів Fe^{3+} . Це говорить про те, що $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ є подвійною сіллю і дисоціює в одну стадію



При додаванні KOH перебігає така реакція



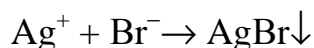
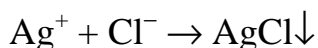
У першій пробірці була комплексна сіль, яка дисоціює в основному за першою стадією



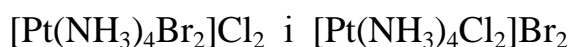
Рівновага вторинної дисоціації сильно зміщена у бік недисоційованого комплексу ($K_n([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}) = 1 \cdot 10^{-44}$). Тому концентрація катіонів Fe^{3+} в розчині дуже мала і осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$ не утворюється.

Приклад 16.7. Відомі дві комплексні солі платини з однаковим складом – $\text{PtCl}_2\text{Br}_2 \cdot 4\text{NH}_3$. Одна з цих солей утворює з розчином AgNO_3 осад хлориду срібла, а інша – осад броміду срібла. Напишіть координаційні формули даних солей платини, маючи на увазі, що її КЧ = 6.

Розв'язання. Катіони Аргентуму Ag^+ можуть утворити осад з тими з аніонів Cl^- або Br^- , концентрація яких в розчині досить висока



Такі аніони повинні міститися в зовнішній сфері і легко відщеплюватися при первинній дисоціації. Отже, в одній платиновій солі в зовнішній сфері знаходяться іони Cl^- , а в другій – іони Br^- . Комплексоутворювачем в обох солях є Pt^{4+} з КЧ = 6 і координаційні формули мають вигляд:



Перша з цих солей дає з AgNO_3 осад AgCl , а друга – AgBr .

Приклад 16.8. До розчину, що містить 21,5 г комплексної солі нікелю $\text{NiCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ додали в надлишку розчин AgNO_3 . Маса осаду, що утворився, 14,35 г. Складіть координаційну формулу солі.

Розв'язання. При взаємодії заданих солей в осад може випасти тільки AgCl . Отже, в зовнішній сфері комплексної солі є іони Cl^- . Розрахуємо, скільки іонів Cl^- знаходиться в зовнішній сфері. Для цього спочатку визначимо масу хлору $m'(\text{Cl})$, що знаходиться в осаді AgCl . Із складу солі видно, що в одному молі AgCl міститься один моль атомів Cl . Отже

$$n'(\text{Cl}) = n(\text{AgCl}) = \frac{m(\text{AgCl})}{M(\text{AgCl})} = \frac{14,35}{143,5} = 0,100 \text{ моль.}$$

Тоді маса хлору в осаді дорівнює

$$m'(\text{Cl}) = n'(\text{Cl}) \cdot M(\text{Cl}) = 0,100 \cdot 35,5 = 3,55 \text{ г}$$

Тепер обчислимо масу всього хлору в солі нікелю – $m(\text{Cl})$. Із стехіометричного співвідношення

$$\frac{n(\text{NiCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3)}{n(\text{Cl})} = \frac{1}{2}$$

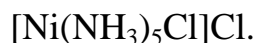
випливає

$$2 \cdot \frac{m(\text{NiCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3)}{M(\text{NiCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3)} = \frac{m(\text{Cl})}{M(\text{Cl})}$$

Звідси, враховуючи, що $M(\text{NiCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3) = 215 \text{ г/моль}$, знаходимо

$$m(\text{Cl}) = 2 \cdot \frac{m(\text{NiCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3)}{M(\text{NiCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3)} \cdot M(\text{Cl}) = \frac{2 \cdot 21,5 \cdot 35,5}{215} = 7,10 \text{ г.}$$

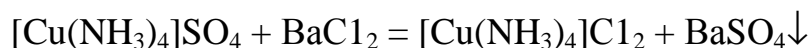
Оскільки з 7,10 г хлору, що містився в солі нікелю, в осад надходить 3,55 г, тобто половина всього хлору, то в зовнішній сфері знаходиться тільки один з двох іонів Cl^- . Тому координаційна формула солі нікелю така:



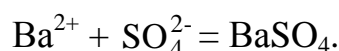
Комплексні сполуки можуть вступати в різні реакції взаємодії з іншими речовинами – реакції обміну, розкладу, окисно-відновні та інші.

Реакції обміну за участю комплексних сполук можуть перебігати із зміною або без зміни складу комплексних іонів. Зміна складу комплексу відбувається в тому випадку, якщо в сореагенті є частинки, здатні утворити з комплексоутворювачем або лігандами новий, стійкіший комплекс.

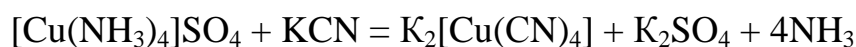
Наприклад, при взаємодії $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ з BaCl_2 склад комплексного іона не змінюється, оскільки ні Ba^{2+} , ні Cl^- не можуть утворити із частинками, що належать вихідному комплексу, стійкіший комплекс. Тому реакція перебігає за рівнянням



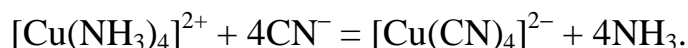
або в іонному вигляді:



Якщо замість BaCl_2 узяти KCN , то іони CN^- витискатимуть молекули NH_3 із комплексного іону Купруму, і реакція буде перебігати так



або в іонному вигляді:



Це зумовлено тим, що іон $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ ($K_{\text{н}} = 5,0 \cdot 10^{-28}$) більш стійкий, ніж $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ($K_{\text{н}} = 5,0 \cdot 10^{-10}$).

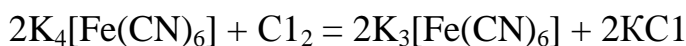
При взаємодії $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ з сильними кислотами комплексний іон Аргентуму руйнується



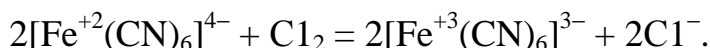
оскільки молекули NH_3 з іонами H^+ утворюють міцніший комплексний іон NH_4^+ :

$$K_{\text{H}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 6,8 \cdot 10^{-8}, \quad K_{\text{H}}(\text{NH}_4^+) = 5,4 \cdot 10^{-10}.$$

Прикладом окисно-відновної реакції за участю комплексних сполук може служити окиснення жовтої кров'яної солі $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в червону кров'яну сіль $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ під дією хлору або бромю за рівнянням



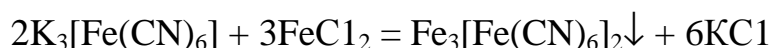
або



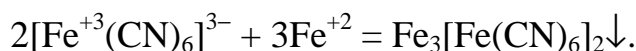
У цій реакції змінюється ступінь окиснення комплексоутворювача – Феруму і іони $[\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6]^{4-}$ виступають як відновники.

Приклад 16.9. Складіть молекулярне і іонно-молекулярне рівняння реакцій обміну між $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и FeCl_2 , якщо відомо, що отримана комплексна сполука випадає в осад.

Розв'язання. В даному випадку склад комплексного іону не змінюється, оскільки $K_{\text{H}}([\text{Fe}^{+3}(\text{CN})_6]^{3-}) = 1,0 \cdot 10^{-44} < K_{\text{H}}([\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6]^{4-}) = 1,0 \cdot 10^{-37}$, а хлорид-іони дають менш стійкі комплекси в порівнянні з ціанид-іонами. Отже, реакція перебігає за рівнянням



або



Приклад 16.10. Яка реакція – пряма чи зворотна перебігатиме в системі $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + 2\text{KCl} \rightleftharpoons \text{K}_2[\text{HgCl}_4] + 4\text{NH}_3$ при однаковій вихідній концентрації комплексних іонів, якщо $K_{\text{H}}([\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 5,3 \cdot 10^{-20}$, а $K_{\text{H}}([\text{HgCl}_4]^{2-}) = 8,5 \cdot 10^{-16}$?

Розв'язання. Оскільки $K_{\text{H}}([\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) < K_{\text{H}}([\text{HgCl}_4]^{2-})$, то заміщення NH_3 у внутрішній сфері іонами Cl^- не відбувається. Тому реакція перебігає у зворотному напрямі, тобто



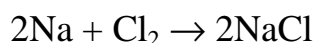
17. ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

Основні поняття і закони: окисно-відновна реакція (ОВР); напівреакції окиснення і відновлення, окисник, відновник; окисно-відновна система (пара); окисно-відновний (редоксі-) потенціал, електродний потенціал, стандартний окисно-відновний потенціал; напрямленість перебігу ОВР, електрорушійна сила ОВР; типи ОВР: міжмолекулярна, внутрішньомолекулярна, диспропорціонування.

Перелік умінь: складати рівняння ОВР; розраховувати величини окисно-відновних потенціалів; характеризувати окисно-відновні властивості речовин; визначати напрям самочинного перебігу ОВР.

Окисно-відновні реакції (ОВР) – реакції, в яких речовини, що реагують, або їх складові частини обмінюються електронами. Таке формулювання відповідає сучасній електронній теорії ОВР, що затвердилася в хімії з початку ХХ сторіччя.

Наприклад, при перебігу реакції



зміщення електронної густини в бік атомів більш електронегативного Хлору таке велике, що можна говорити про перенесення електронів від атомів Натрію до атомів Хлору.

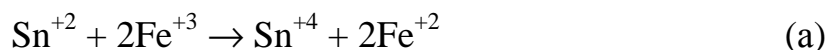
Відповідно до електронної теорії в кожній ОВР можна виділити два процеси: віддачу і приєднання електронів. **Процес віддачі електронів називається окисненням, а процес їх приєднання – відновленням.**

Частинки або речовини, що віддають електрони, називаються відновниками (Red), а частинки або речовини, що приймають електрони, називаються окисниками (Ox). Так, в наведеній реакції натрій (атом Na) – відновник, а хлор (молекула Cl₂) – окисник. **При перебігу ОВР окисник відновлюється, а відновник окиснюється.**

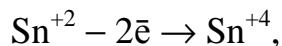
При перебігу ОВР окиснення завжди супроводжується відновленням і навпаки. Таким чином, **ОВР є сукупністю двох взаємно зв'язаних процесів (напівреакцій) – окиснення і відновлення.** Наприклад, в наведеній вище ОВР можна виділити такі напівреакції:



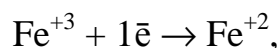
Приймати або віддавати електрони можуть не тільки атоми, але і іони. Наприклад, в реакції



іони Стануму віддають електрони



а іони Феруму – приймають



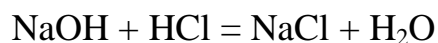
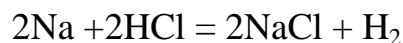
тобто Red – іони Sn^{+2} , а Ox – іони Fe^{+3} .

Атоми і іони, що проявляють окисні і відновні властивості, можуть входити до складу більш складних частинок (молекул, радикалів, багатоатомних іонів). Тому поняття «окисник» і «відновник» можуть відноситися і до цих складних частинок (Cl_2° , Fe_2O_3 , $[\text{Sn}^{+2}(\text{OH})_4]^{2-}$, Cl° та ін.).

Приєднання або віддача електронів приводить до зміни ступенів окиснення (СО) елементів, що є основною ознакою окисно-відновної реакції. Звідси витікає ще одне визначення ОВР: **окисно-відновними називаються реакції, в ході яких змінюються ступені окиснення елементів, що входять в реагуючі речовини.** Це визначення значно зручніше для практичних цілей, оскільки не пов'язано з такими не завжди однозначними або важкими для аналізу поняттями, як перенесення електрона або зміна електронної густини хімічно зв'язаних атомів.

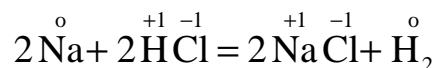
В результаті ОВР **ступінь окиснення відновника (Red) підвищується (він окиснюється), а ступінь окиснення окисника (Ox) знижується (він відновлюється).**

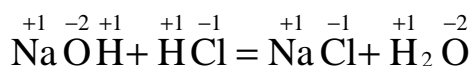
Приклад 17.1. Які з наступних двох реакцій:



відносяться до ОВР? Для ОВР вкажіть окисник і відновник.

Розв'язання. За відомими правилами знайдемо ступені окиснення елементів у вихідних речовинах і в продуктах реакції (записуємо СО над символами елементів):





У першій реакції змінюються ступені окиснення Натрію і Гідрогену. У Натрію СО підвищується від 0 до +1; отже, в ході реакції Na окиснюється і є відновником. У Гідрогену СО знижується від +1 до 0, отже, H⁺ відновлюється і виступає в ролі окисника. В ході реакції відбувається перенесення електронів від Натрію (Red) до Гідрогену (Ox). Таким чином, дана реакція є окисно-відновною. У другій реакції ступені окиснення елементів не змінюються, тому ця реакція не є окисно-відновною.

Здатність частинок приймати або віддавати електрони, тобто проявляти окисні або відновні властивості, залежить від природи і ступеня окиснення елементів, що входять до їх складу, що кінець кінцем визначається їх електронною структурою.

Елементи у вищому ступені окиснення проявляють тільки окисні властивості ($\overset{0}{\text{F}}_2, \overset{+1}{\text{H}}^+, \overset{+1}{\text{Na}}^+, \overset{+7}{\text{MnO}}_4^-, \overset{+6}{\text{SO}}_4^{2-}$ та ін.).

Елементи в нижчому ступені окиснення проявляють тільки відновні властивості ($\overset{-1}{\text{Cl}}^-, \overset{-2}{\text{S}}^{2-}, \overset{-3}{\text{NH}}_3, \overset{0}{\text{Na}}$ та ін.).

Як окисні, так і відновні властивості проявляють елементи в проміжному ступені окиснення ($\overset{0}{\text{Cl}}_2, \text{H}_2, \text{Fe}^{+2}, \overset{+4}{\text{MnO}}_2, \overset{+4}{\text{SO}}_2$ та ін.).

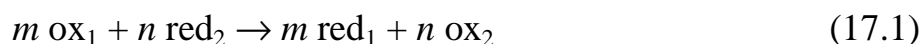
Контрольне питання. В яких з перерахованих нижче частинок підкреслені елементи можуть проявляти тільки окисні, в яких – тільки відновні і в яких – як окисні, так і відновні властивості: Al^{+3} , Hg^{+2} , $\underline{\text{SO}}_2$, $\underline{\text{CO}}_2$, Zn , $\underline{\text{VO}}_3^-$, $\text{Na}\underline{\text{NO}}_2$, $\underline{\text{HClO}}$?

Як указувалося вище, ОВР складається з двох процесів або двох напівреакцій: окиснення і відновлення. У кожній з напівреакцій одна з частинок приймає або віддає електрони, перетворюючись на іншу частинку. **Спільно частинки, що беруть участь в напівреакції, утворюють окисно-відновну (ОВ) систему (окисно-відновну пару).**

В ОВ-системах розрізняють **окиснену (ox) і відновлену (red) форми**. Частинки, що утворилися в напівреакції в результаті приєднання електронів (відновлення), називаються відновленою формою, а частинки, які утворилися в результаті віддачі електронів (окиснення), називаються окисненою формою.

Домовимося записувати ОВ-системи в бік відновлення, тобто спочатку окиснену, а потім – відновлену форму (ox/red). Наприклад, в реакції (а) на с.198 відповідно до рівнянь напівреакцій можна виділити дві ОВ-системи: $\text{Sn}^{+4}/\text{Sn}^{+2}$ (ox₁/red₁) і $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ (ox₂/red₂).

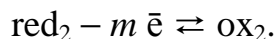
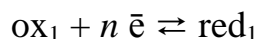
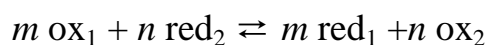
З використанням цих позначень рівняння ОВР і напівреакцій можна представити у загальному вигляді:



Зверніть увагу, що у якості окисника і відновника в реакції виступають відповідно окиснена форма однієї з ОВ-систем і відновлена форма іншої ОВ-системи: Ox = ox₁ і Red = red₂.

Відповідно до принципу збереження електричного заряду в будь-якій ОВР повинен дотримуватися електронний баланс: *кількість електронів, що віддані відновником, дорівнює кількості електронів, що прийняті окисником*. Тому в рівнянні ОВР (17.1) кількість електронів, що передаються, дорівнює загальному кратному $n \cdot m$ – кількості електронів n і m , що передаються в напівреакціях (17.2) і (17.3). Електронний баланс визначає появу стехіометричних коефіцієнтів m (при ox₁ і red₁) і n (при ox₂ і red₂) в рівнянні (17.1).

Зрозуміло, що між окисненою і відновленою формою кожної ОВ-системи, як і в реакції в цілому, можуть встановитися стани рівноваги:

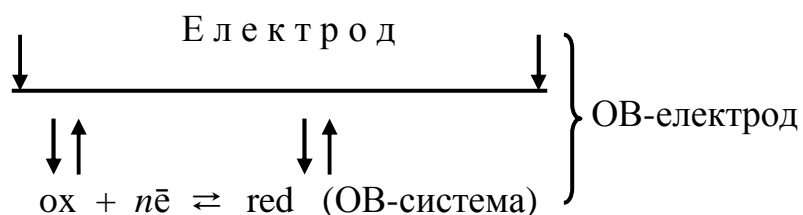


Окисно-відновні системи можуть розрізнятися своїм агрегатним станом, вони можуть бути гомогенними і гетерогенними. Наприклад: $\text{CO}_{2(\text{r})}/\text{CO}_{(\text{r})}$, $\text{FeCl}_{3(\text{p})}/\text{FeCl}_{2(\text{p})}$, $\text{CuO}_{(\text{к})}/\text{Cu}_{(\text{к})}$, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}/\text{H}_{2(\text{r})}$, $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{p})}/\text{H}_{2(\text{r})}$, $\text{FeCl}_{2(\text{p})}/\text{Fe}_{(\text{к})}$.

Контрольне питання. Які з наступних систем відносяться до окисно-відновних: $\text{Zn}_{(\text{к})}/\text{ZnO}_{(\text{к})}$, $\text{Zn}_{(\text{к})}/\text{Zn}(\text{NO}_3)_{2(\text{p})}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_{2(\text{p})}(\text{1н.})/\text{ZnSO}_{4(\text{p})}(\text{1н.})$?

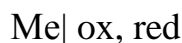
Окисні або відновні властивості ізольованих частинок (наприклад, атомів, іонів або молекул в розрідженому газі або в плазмі) можна кількісно характеризувати, відповідно, енергіями спорідненості $E_{\text{сп}}$ і іонізації E_i . Чим вище $E_{\text{сп}}$, тим сильніші окисні властивості частинки і чим вище E_i , тим слабкіші її відновні властивості. У конденсованих фазах (твердій або рідкій) істотним стає внесок міжчасткових взаємодій як, наприклад, енергія кристалічної ґратки або енергія сольватації частинок в розчинах. Тому строга кореляція між окисно-відновними властивостями і величинами $E_{\text{сп}}$ або E_i в конденсованих фазах втрачається.

У загальному випадку окисні або відновні властивості систем можна кількісно оцінити за допомогою **окисно-відновного електрода**, який складається з металу або іншого електронного провідника (електрода), приведенного в контакт з ОВ-системою, що вивчається. В результаті взаємодії



ОВ-системи з електродом, яке може бути представлене наступною схемою на межі електрод—ОВ-система утворюється подвійний електричний шар. **Різниця потенціалів, що виникає в результаті між електродом і ОВ-системою називається окисно-відновним потенціалом (ОВ-потенціалом)** або редоксіпотенціалом. ОВ-потенціал являється окремим випадком більш загального фізичного поняття – міжфазного стрибка потенціалу. Останній виникає при контакті будь-яких двох фаз (наприклад, контактна різниця потенціалів двох металів). Якщо фаза 1 (електрод) – електронний провідник, а фаза 2 – ОВ-система, то відповідний їм міжфазний стрибок потенціалу (точніше, гальвані-потенціалу) і називається **окисно-відновним потенціалом системи**.

Схематично ОВ-електрод позначають таким чином



Величина ОВ-потенціалу кількісно характеризує окисно-відновні властивості системи. Вже з приведеної простої схеми легко побачити, що **чим сильніші окисні властивості ох-форми** (тобто чим сильніше її

частинки притягають до себе електрони від інших частинок і з електроду), **тим більше алгебраїчна величина ОВ-потенціалу. І навпаки, чим сильніші відновні властивості red-форми, тим менше алгебраїчна величина ОВ-потенціалу.**

Проте виміряти абсолютну величину ОВ-потенціалу неможливо. В електричному колі з провідників, що необхідне для підключення гальванометра, з неминучістю з'являється принаймні ще одна міжфазна різниця потенціалів, що не компенсується, і яка також є ОВ-потенціалом. Тому на практиці доводиться вимірювати відносні величини ОВ-потенціалів, які являють собою різницю потенціалів двох електродів, один з яких містить вивчаєму ОВ-систему, а другий – деяку ОВ-систему порівняння.

Як загальноприйнятний електрод порівняння для процесів у водних середовищах умовилися застосовувати так званий **водневий електрод, який складається з платиного електроду у контакті з ОВ-системою $2H^+/H_2$: $Pt/2H^+, H_2$. За стандартних умов, тобто при концентрації (активності) іонів H^+ , що дорівнює 1 моль/л, і парціальному тиску H_2 , що дорівнює 1 атм, потенціал цього електроду умовно приймають рівним нулю.**

ОВ-потенціали, зміряні за стандартних умов (тобто, коли всі речовини, що входять в ОВ-систему, знаходяться в стандартному термодинамічному стані), називаються стандартними. Потенціали, знайдені в умовах рівноваги (коли сумарний струм через поверхню електроду дорівнює нулю), називаються рівноважними. У довідкових таблицях приводять значення стандартних рівноважних окисно-відновних потенціалів для різних ОВ-систем.

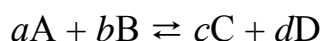
Залежність ОВ-потенціалу від концентрації частинок, що створюють ох- і red-форми, а також від температури, описується **рівнянням Нернста:**

$$\Phi_{\text{ox/red}} = \Phi_{\text{ox/red}}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \cdot \ln Q_{\text{ox/red}}, \quad (17.4)$$

де $\Phi_{\text{ox/red}}$ – окисно-відновний потенціал В; $\Phi_{\text{ox/red}}^{\circ}$ – стандартний окисно-відновний потенціал системи, що вивчається, В; R – універсальна газова стала, $R = 8,31$ Дж/(моль·К); T – температура, К; F – стала Фарадея, $F = 96500$ Кл/моль; n – кількість електронів, що переносяться в напівреакції; $Q_{\text{ox/red}}$ –

так звана «концентраційна частка» напівреакції, що записана за звичайним правилом, тобто у бік відновлення: $ox + n\bar{e} \rightarrow red$.

Концентраційну частку Q реакції записують так само, як і вираз константи рівноваги з тією різницею, що в Q входять поточні нерівноважні молярні концентрації частинок (а не тільки рівноважні, як в K). Так, для реакції (або напівреакції) загального вигляду



$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (17.5)$$

де квадратні дужки позначають не обов'язково рівноважну концентрацію. При записі Q дійсні всі правила і особливості, що діють при записі виразів для констант рівноваги.

Контрольне питання. Чи слід записувати у виразі для Q напівреакції: а) концентрацію розчинника для процесів в розбавлених розчинах; б) концентрацію іонів розчиненої red-форми; в) концентрацію електронів?

Символічно вираз (17.5) для концентраційної частки напівреакції $ox + n\bar{e} \rightarrow red$ записують також наступним чином: $Q_{ox/red} = \frac{[red]}{[ox]}$, бажачи підкреслити, що в чисельнику поміщають концентрації частинок, що складають red-форму, а в знаменнику – ox-форму. Це дозволяє записати рівняння (17.4) в наступному вигляді:

$$\varphi_{ox/red} = \varphi_{ox/red}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[red]}{[ox]} \quad (17.6)$$

Рівняння Нернста часто записують «з плюсом»:

$$\varphi_{ox/red} = \varphi_{ox/red}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln Q_{red/ox} \quad (17.7)$$

або

$$\varphi_{ox/red} = \varphi_{ox/red}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[ox]}{[red]} \quad (17.8)$$

підставляючи в нього концентраційну частку $Q_{\text{red/ox}}$ для напівреакції, що записана у зворотному напрямі – у бік окиснення: $\text{red} - ne \rightarrow \text{ox}$. Очевидно,

$$\text{що } Q_{\text{red/ox}} = \frac{1}{Q_{\text{ox/red}}} \text{ і } \ln Q_{\text{red/ox}} = -\ln Q_{\text{ox/red}}.$$

Переходячи до десяткових логарифмів і підставляючи чисельні значення констант R і F , отримуємо для температури 298K (25°C):

$$\varphi_{\text{ox/red}} = \varphi_{\text{ox/red}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} \quad (17.9)$$

Приклад 17.2. Обчисліть величину ОВ-потенціалу системи Zn^{+2}/Zn , якщо концентрація іонів цинку в розчині дорівнює 0,01 М.

Розв'язання. Дана система відноситься до ОВ-системи вигляду Me^{+n}/Me (напівреакція $\text{Me}^{+n} + n\bar{e} \rightleftharpoons \text{Me}$). ОВ-електрод такого типу $\text{Me}|\text{Me}^{+n}$ називають *іонно-металічним*. Він утворюється при зануренні металу в розчин, що містить іони того ж металу (наприклад, цинк, занурений в розчин ZnSO_4). В цьому випадку металевий електрод є частиною (а саме red-формою) ОВ-системи. Тому ОВ-потенціал, що виникає в таких системах, називають також *електродним потенціалом* даного металу.

Рівняння Нернста для електродного потенціалу при 25°C має вигляд:

$$\varphi_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg[\text{Me}^{+n}] \quad (17.10)$$

(при запису концентраційної частки напівреакції $\text{Me} - n\bar{e} \rightleftharpoons \text{Me}^{+n}$ відповідно до правил для складання констант рівноваги не включаємо у вираз концентрації електронів і металу). У нашому випадку: система $\text{Zn}^{+2}_{(\text{p})}/\text{Zn}_{(\text{к})}$, ОВ-електрод $\text{Zn}|\text{Zn}^{+2}$, напівреакція $\text{Zn}^{+2} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$, рівняння Нернста

$$\varphi_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \cdot \lg[\text{Zn}^{+2}]$$

З довідкових таблиць знаходимо значення стандартного електродного потенціалу цинку: $\varphi_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,76$ В. Відповідно до рівняння напівреакції $n = 2$, а концентрація іонів Цинку задана в умові завдання: $[\text{Zn}^{+2}] = 0,01 \text{ М} = 10^{-2}$ моль/л.

Обчислюємо:

$$\varphi_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 10^{-2} = -0,76 - \frac{0,059}{2} \cdot 2 = -0,819 \text{ В.}$$

Приклад 17.3. При якій концентрації іонів Cu^{+2} значення електродного потенціалу міді при 25°C чисельно дорівнює стандартному потенціалу водневого електроду?

Розв'язання. Потенціал мідного електроду $\text{Cu}|\text{Cu}^{+2}$ визначається реакцією $\text{Cu}^{+2} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$ і рівняння Нернста повинне бути записане у вигляді

$$\varphi_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \cdot \lg[\text{Cu}^{+2}].$$

Стандартний потенціал водневого електроду приймається рівним нулю:

$$\varphi_{2\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ} = 0$$

і за умовами завдання

$$\varphi_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} = \varphi_{2\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ} = 0.$$

Отже, електродний потенціал міді буде дорівнювати потенціалу стандартного водневого електроду за умови, що концентрація іонів Cu^{+2} в розчині визначається рівнянням

$$\varphi_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \cdot \lg[\text{Cu}^{+2}] = 0$$

Стандартний електродний потенціал міді (з довідкової таблиці):

$$\varphi_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}}^{\circ} = +0,34 \text{ В.}$$

Отже

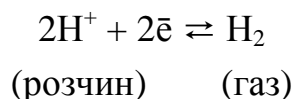
$$0,34 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg[\text{Cu}^{+2}] = 0.$$

Звідси

$$\lg[\text{Cu}^{+2}] = -11,52 \quad \text{і} \quad [\text{Cu}^{+2}] = 10^{-11,52} = 3,02 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

Приклад 17.4. Знайдіть аналітичний вираз для залежності ОВ-потенціалу водневого електроду від рН середовища.

Розв'язання. Водневий електрод є прикладом газового електроду, в якому хоча б одна з форм (окиснена або відновлена) ОВ-системи є газом. Рівняння напівреакції:



Метал електроду (губчаста платина, що добре адсорбує H_2) бере участь тільки в обміні електронами між окисненою і відновленою формою. Рівняння Нернста для ОВ-потенціалу:

$$\varphi_{2H^+/H_2} = \varphi_{2H^+/H_2}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

де P_{H_2} – чисельне значення парциального тиску газоподібного водню в атм. За стандартних умов ($[H^+] = 1$ моль/л і $P_{H_2} = 1$ атм) значення потенціалу водневого електроду, як указувалося вище, приймається рівним нулю при всіх температурах:

$$\varphi_{2H^+/H_2}^{\circ} = 0,00 \text{ В.}$$

Перетворюючи логарифми концентраційної частки в останньому рівнянні, знайдемо:

$$\varphi_{2H^+/H_2} = 0,059 \cdot \lg[H^+] - 0,029 \lg P_{H_2}$$

або, оскільки $pH = -\lg[H^+]$

$$\varphi_{2H^+/H_2} = -0,059 \cdot pH - 0,029 \lg P_{H_2}.$$

За звичайними умовами (система під атмосферним тиском), коли $P_{H_2} = 1$ атм

$$\varphi_{2H^+/H_2} = -0,059 \cdot pH \quad (17.11)$$

Приклад 17.5. Чому дорівнює ОВ-потенціал водневого електроду в нейтральному середовищі?

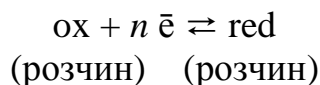
Розв'язання. Відомо, що в нейтральному середовищі $[H^+] = 10^{-7}$ моль/л, а $pH = 7$. Застосовуючи рівняння (17.11), отримуємо:

$$\varphi_{2H^+/H_2} = -0,059 \cdot 7 = -0,413 \text{ В.}$$

Приклад 6. Знайдіть ОВ-потенціал системи Fe^{3+}/Fe^{2+} , якщо концентрації іонів Fe^{3+} і Fe^{2+} у розчині однакові.

Розв'язання. Потенціалутворююча напівреакція: $Fe^{3+} + 2e \rightleftharpoons Fe^{2+}$. ОВ-електрод: $Pt|Fe^{3+}, Fe^{2+}$ (як електрод може застосовуватися не тільки платина, але і інший неактивний метал або графіт). У цьому завданні ми

зустрічаємося з окремим випадком, коли обидві форми (окиснена і відновлена) ОВ-системи знаходяться в розчині. Напівреакцію в загальному вигляді можна представити так



Саме такий електрод іноді називають окисно-відновним, хоча часто останній термін поширюють і на електроди з будь-якими ОВ-системами.

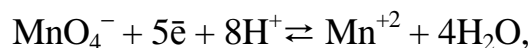
Запишемо рівняння Нернста за загальними правилами

$$\varphi_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}} = \varphi_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}}^{\circ} + \frac{0,059}{1} \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]}$$

За умовами завдання $[\text{Fe}^{+3}] = [\text{Fe}^{+2}]$ і тоді $\frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]} = 1$. Логарифм одиниці дорівнює нулю, і ми отримуємо, що $\varphi_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}} = \varphi_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}}^{\circ}$, тобто ОВ-потенціал цієї системи дорівнює величині її стандартного ОВ-потенціалу.

Отже, $\varphi_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}} = +0,77 \text{ В}$.

Приклад 17.7. Як зміниться ОВ-потенціал системи



якщо змінити рН розчину від 0 до 1 при збереженні сталими концентрації решти всіх іонів?

Розв'язання. Запишемо рівняння Нернста для даної системи:

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}} &= \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{+2}]} = \\ &= \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{+2}]} + \frac{0,059 \cdot 8}{n} \cdot \lg[\text{H}^+] \end{aligned}$$

Приймаючи до уваги, що $-\lg[\text{H}^+] = \text{pH}$, а $n = 5$, отримуємо

$$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}} = \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}}^{\circ} + 0,012 \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{+2}]} - 0,094 \text{pH}.$$

Останнє рівняння показує залежність ОВ-потенціалу від рН середовища. При обчисленні різниці значень φ при $\text{pH}^{(1)} = 0$ і $\text{pH}^{(2)} = 1$ перші два доданки в останньому виразі залишаються сталими. Отримуємо:

$$\begin{aligned}\Delta\varphi &= \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}}^{(2)} - \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}}^{(1)} = -0,094 \cdot (\text{pH}^{(2)} - \text{pH}^{(1)}) = \\ &= -0,094 \cdot (1 - 0) = -0,094 \text{ В} = -94 \text{ мВ}\end{aligned}$$

Таким чином, ОВ-потенціал даної системи зменшується на 94 мВ при підвищенні рН на одиницю.

Контрольне питання. На скільки зміниться $\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}}$ при зниженні рН на 5 одиниць?

Можливість самочинного перебігу ОВР, як і будь-якої іншої хімічної реакції, при сталих температурі і тиску визначається знаком зміни енергії Гіббса: $\Delta G < 0$. Зміна енергії Гіббса дорівнює максимальній корисній роботі, що здійснюється системою: $\Delta G = -W_{\text{max}}$. З іншого боку, при перенесенні електричного заряду корисна робота дорівнює: $W_{\text{max}} = nF \cdot \Delta\varphi$, де n – число електронів, що приймаються або віддаються в процесі; F – стала Фарадея; $\Delta\varphi = \varphi^{(2)} - \varphi^{(1)} = \varphi_{\text{Ox}} - \varphi_{\text{Red}}$ – різниця ОВ-потенціалів окисника і відновника (електрони переносяться від відновника – стан (1) – до окисника – стан (2)). Отже, термодинамічний критерій самочинного перебігу ОВР:

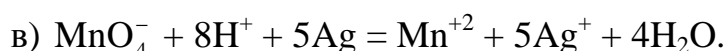
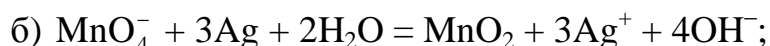
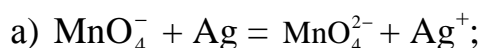
$$\Delta G = nF \cdot \Delta\varphi = -nF \cdot (\varphi_{\text{Ox}} - \varphi_{\text{Red}}) < 0,$$

звідси

$$(\varphi_{\text{Ox}} - \varphi_{\text{Red}}) > 0 \text{ або } \varphi_{\text{Ox}} > \varphi_{\text{Red}} \quad (17.12)$$

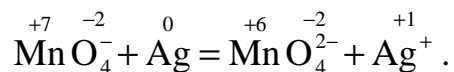
Таким чином, **для того, щоб ОВ-реакція перебігала самочинно, ОВ-потенціал окисника (точніше, ОВ-системи, ох-форма якої містить окисник) повинен бути вище за ОВ-потенціал відновника (точніше, ОВ-системи, ред-форма якої містить відновник).**

Приклад 17.8. Які з наведених реакцій можуть самочинно перебігати при дії водного розчину перманганату калію на срібло за стандартних умов?



Розв'язання. Для відповіді зіставимо величини ОВ-потенціалів окисника і відновника. Які частинки повинні виступати як окисник і відновник, можна встановити за передбачуваною зміною ступенів окиснення.

а) Знаходимо СО елементів, що беруть участь в першій реакції:

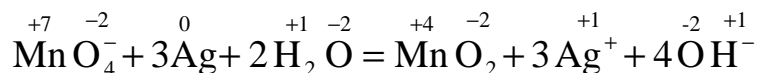


Манган змінює СО від +7 до +6. Він приймає електрон і повинен бути окисником. Аргентум змінює СО від 0 до +1. Атом Ag віддає електрон і повинен виступати в ролі відновника. Оскільки умови стандартні, то можна скористатися значеннями стандартних ОВ-потенціалів:

$$\Phi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}}^{\circ} = +0,56 \text{ В і } \Phi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} = +0,80 \text{ В.}$$

Потенціал передбачаємого окисника виявився менше потенціалу відновника, і тому дана реакція самочинно перебігати не може.

б) Знаходимо ступені окиснення елементів у другій реакції:



Зіставляючи СО, приходимо до висновку, що окисником в даній реакції повинен бути іон MnO_4^- , а відновником Ag° . ОВ-системи: $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ і Ag^+/Ag . Величини стандартних потенціалів (з таблиць):

$$\Phi_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^{\circ} = +0,60 \text{ В і } \Phi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} = +0,80 \text{ В.}$$

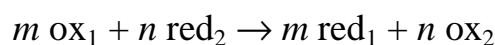
І в цьому випадку потенціал передбачуваного окисника менше потенціалу відновника. Тому і дана реакція самочинно перебігати не може.

в) У третій реакції окисник і відновник ті самі: Ох – MnO_4^- , Red – Ag° (самостійно знайдіть ступені окиснення елементів, що беруть участь у реакції). ОВ-системи: $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}$ і Ag^+/Ag . Стандартні потенціали:

$$\Phi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}}^{\circ} = +1,51 \text{ В і } \Phi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} = +0,80 \text{ В.}$$

Оскільки потенціал окисника більше потенціалу відновника, дана реакція може перебігати самочинно.

Для будь-якої ОВР



різниця ОВ-потенціалів окисника і відновника

$$E = \Delta\phi = \phi_{\text{Ox}} - \phi_{\text{Red}} = \phi_{\text{ox}_1/\text{red}_1} - \phi_{\text{ox}_2/\text{red}_2} \quad (17.13)$$

визначає здатність системи здійснювати при перебігу реакції корисну роботу, пов'язану з перенесенням електричних зарядів. Вона називається **електрорушійною силою (ерс) E** реакції.

За стандартних умов

$$E^{\circ} = \varphi_{\text{Ox}}^{\circ} - \varphi_{\text{Red}}^{\circ} = \varphi_{\text{ox}_1/\text{red}_1}^{\circ} - \varphi_{\text{ox}_2/\text{red}_2}^{\circ} \quad (17.14)$$

Стандартна ерс E° ОВР пов'язана з її стандартною енергією Гіббса ΔG° і константою рівноваги K наступними співвідношеннями:

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ} \quad (17.15)$$

$$nFE^{\circ} = RT \cdot \ln K \quad (17.16)$$

Контрольне питання. Покажіть, що для кожної ОВР справедливе таке

співвідношення: $K = \frac{Q_{\text{ox}_2/\text{red}_2}}{Q_{\text{ox}_1/\text{red}_1}} = Q_{\text{ox}_2/\text{red}_2} \cdot Q_{\text{red}_1/\text{ox}_1}$, якщо у вирази для

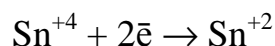
концентраційних часток напівреакцій підставляти в цьому випадку рівноважні концентрації.

Приклад 17.9. Вкажіть, в якому напрямі може перебігати самочинно за стандартних умов наступна реакція

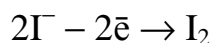


Розрахуйте її константу рівноваги і величину ΔG° .

Розв'язання. Як впливає із зміни величин CO , при перебігу ОВР в прямому напрямі слід виділити такі напівреакції:



Ox?



Red?

Стандартні ОВ-потенціали:

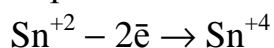
$$\varphi_{\text{Sn}^{+4}/\text{Sn}^{+2}}^{\circ} = -0,14 \text{ В} \quad \text{і} \quad \varphi_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^{\circ} = +0,54 \text{ В}$$

і стандартна ерс реакції дорівнює:

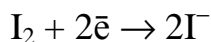
$$E^{\circ} = \varphi_{\text{Ox}}^{\circ} - \varphi_{\text{Red}}^{\circ} = -0,14 - 0,54 = -0,68 \text{ В}.$$

Оскільки в нашому випадку $\varphi_{\text{Ox}}^{\circ} < \varphi_{\text{Red}}^{\circ}$ або, що те саме, ерс реакції негативна $E^{\circ} < 0$, самочинний перебіг ОВР в прямому напрямі неможливий.

За стандартних умов реакція перебігає самочинно у зворотному напрямі і може бути розділена на такі напівреакції:



Red



Ох

Зміну стандартної енергії Гіббса в реакції розраховуємо за рівнянням (17.15):

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -2 \cdot 96500 \cdot (-0,68) = +131000 \text{ Дж,}$$

а константу рівноваги – за рівнянням (17.16):

$$\ln K = \frac{nFE^\circ}{RT} = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}.$$

Переходимо до десяткових логарифмів і обчислюємо результат:

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{2,303 \cdot RT} = -\frac{131000}{2,303 \cdot 8,31 \cdot 298} = -23,0,$$

$$K = 10^{-23} \text{ моль/л.}$$

Значна позитивна величина енергії Гіббса ($\Delta G^\circ \gg 0$) і надзвичайно мала величина константи рівноваги ілюструють факт сильного зміщення рівноваги даної ОВР вліво. Вона перебігає практично необоротно у зворотному напрямі.

Вимірювання ОВ-потенціалів дозволяють знаходити термодинамічні параметри не тільки окисно-відновних реакцій. Зверніть увагу, що будь-який процес (а не тільки ОВР!) можна ділити на напівреакції окиснення і відновлення. Проілюструємо це наступним прикладом.

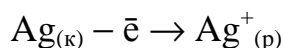
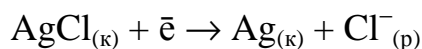
Приклад 17.10. Користуючись таблицями ОВ-потенціалів, визначить добуток розчинності хлориду срібла при 25°C.

Розв'язання. Добуток розчинності характеризує рівновагу малорозчинної твердої речовини з її насиченим розчином:



$$\text{ДР} = K = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-].$$

Процес розчинення хлориду срібла, звичайно, не являється ОВР, але його можна умовно розділити на наступні напівреакції відновлення і окиснення:



Стандартна ерс процесу розчинення за рівнянням (17.14)

$$E^{\circ} = \varphi^{\circ}_{\text{Ox}} - \varphi^{\circ}_{\text{Red}} = \varphi^{\circ}_{\text{AgCl/Ag,Cl}^{-}} - \varphi^{\circ}_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}}$$

Другий з представлених в останньому рівнянні потенціалів – електродний потенціал срібла: $\varphi^{\circ}_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} = +0,80 \text{ В}$.

Потенціал $\varphi^{\circ}_{\text{AgCl/Ag,Cl}^{-}}$ виникає в ОВ-системі, що складається з трьох фаз: однієї рідкої – розчин, що містить хлорид-іони, і двох твердих – хлориду срібла і металевого срібла. Відповідний електрод $\text{Ag} | \text{AgCl}_{(к)} | \text{Cl}^{-}_{(р)}$ називається хлорсрібним. Його стандартний потенціал наведено в таблицях: $\varphi^{\circ}_{\text{AgCl/Ag,Cl}^{-}} = +0,22 \text{ В}$.

Обчислюємо E° , а потім з рівняння (17.16) – константу рівноваги процесу розчинення, яка і є ДР.

$$E^{\circ} = 0,22 - 080 = -0,58 \text{ В}$$

$$\ln K = \frac{nFE^{\circ}}{2,303 \cdot RT} = \frac{1 \cdot 96500 \cdot (-0,58)}{2,303 \cdot 8,31 \cdot 298} = -9,83$$

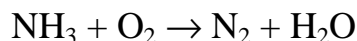
$$K = \text{ДР} = 10^{-9,83} = 1,5 \cdot 10^{-10}.$$

Контрольне питання. Складіть вираз концентраційної частки напівреакції, що перебігає в хлорсрібному електроді.

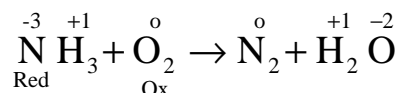
Практично підбір коефіцієнтів в рівняннях ОВР проводять двома методами: *методом електронного балансу* і *методом електронно-іонного балансу*. На першому етапі навчання можна рекомендувати, хоча це і не є обов'язковим, добирати коефіцієнти *методом електронного балансу*. Суть методу полягає у вирівнюванні кількості електронів, що віддаються

відновником і приймаються окисником у відповідних напівреакціях (математично це – знаходження найменшого загального кратного).

Приклад 17.11. Доберіть коефіцієнти в рівнянні

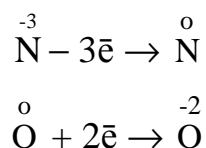


Розв'язання. а) За зміною ступенів окиснення знаходимо окисник і відновник:

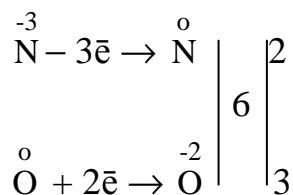


(Нітроген змінює СО від -3 до 0 і, отже, він віддає електрони і виступає як відновник; Оксиген змінює СО від 0 до -2 , він приймає електрони і виступає як окисник).

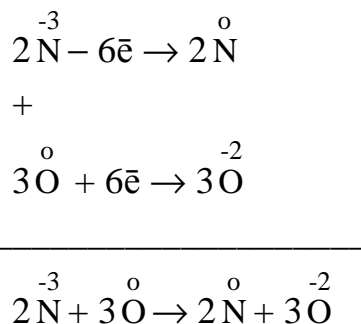
б) Записуємо рівняння напівреакцій окиснення і відновлення:



в) Зрівнюємо кількість електронів, що віддаються відновником і приймаються окисником. Для цього знаходимо найменше загальне кратне (НЗК) чисел електронів, що передаються в напівреакціях, і додаткові множники – частки від ділення НЗК на числа електронів в напівреакціях

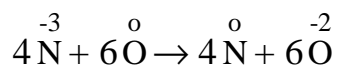


г) Множимо кожне з рівнянь напівреакції на відповідний додатковий множник і складаємо їх:

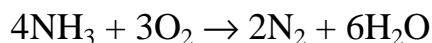


Отримуємо іонне рівняння ОВР. У цих рівняннях допускається записувати не тільки реально існуючі, але і умовні іони, що показують ступені окиснення елементів.

д) Переходимо до молекулярного рівняння. Враховуючи, що в даній реакції беруть участь двоатомні молекули O_2 і N_2 , зручно спочатку подвоїти коефіцієнти в наведеному вище іонному рівнянні:



і перейти до молекулярного після додавання іонів Гідрогену:



В результаті отримуємо молекулярне рівняння, в якому в лівій і правій частинах зрівняні числа атомів, що входять в частинки окисника і відновника.

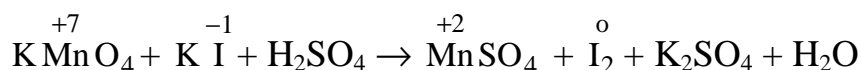
е) Перевірка правильності підбору коефіцієнтів проводиться за елементом, кількість атомів якого ще не зрівнювалася. У даному прикладі – це Гідроген. У лівій і правій частині рівняння знаходяться по 12 іонів H^+ . Отже, коефіцієнти підбрані правильно.

Якщо в електронний баланс не увійшли два або більше елементів, то кількість їх атомів слід зрівнювати додатково після складання електронного балансу. Подальший порядок підбору коефіцієнтів в цьому випадку рекомендується наступний: спочатку катіони (окрім Гідрогену), потім – аніони (окрім Оксигену), останніми – Гідроген і Оксиген.

Приклад 17.12. Доберіть коефіцієнти в рівнянні реакції:

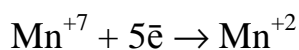
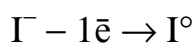


Розв'язання. а) Знаходимо СО елементів, що беруть участь в реакції. Не обов'язково це робити для всіх без виключення елементів. Досить обмежитися тільки атомами, що входять в частинки, склад яких в ході реакцій змінюється. У наведеній реакції змінюється склад частинок, що містять Манган і Йод:

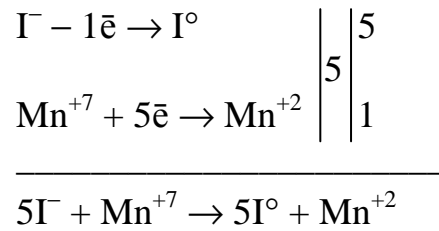


Ступені окиснення решти елементів не змінилися (перевірте це самостійно).

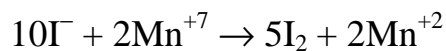
б) Записуємо рівняння напівреакцій окиснення і відновлення:



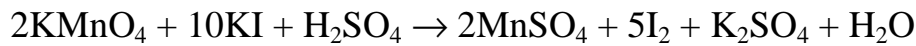
в) Складаємо електронний баланс: знаходимо найменше загальне кратне чисел електронів, додаткові множники для напівреакцій і рівняння ОВР в іонному вигляді:



або, враховуючи, що Йод утворюється у вигляді молекули I₂:

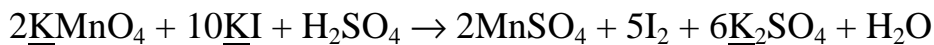


г) Записуємо рівняння в молекулярній формі:

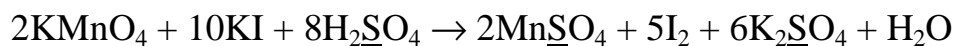


Коефіцієнти стоять тільки перед окисником і відновником. Відповідно до рекомендованого порядку зрівнюємо числа атомів інших елементів.

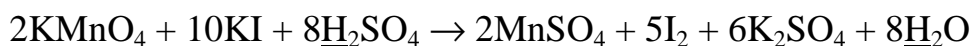
д) Зрівнюємо число атомів Калію:



е) Зрівнюємо число атомів Сульфуру:

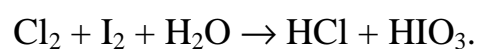
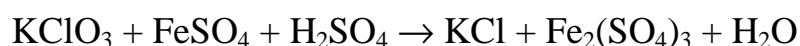
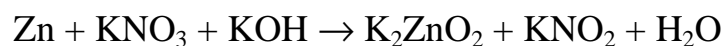


ж) Наприкінці зрівнюємо число атомів Гідрогену:



Якщо коефіцієнти в рівнянні розставлені правильно, то кількість атомів Оксигену в лівій і правій частинах рівняння повинна бути однаковою (перевірте це самостійно).

Контрольне завдання. Методом електронного балансу доберіть коефіцієнти в наступних рівняннях:



У *методі електронно-іонного балансу* в рівняннях напівреакцій частинки записуються в тому вигляді, в якому вони реально існують в ОВ-системі. В цьому випадку можна користуватися напівреакціями, які

наводяться в таблицях ОВ-потенціалів, а молекулярну форму продуктів слід вибирати залежно від складу середовища. Значною перевагою методу є можливість правильно передбачати, які продукти утворюються внаслідок ОВР.

Приклад 17.13. Завершіть рівняння реакції і доберіть коефіцієнти:

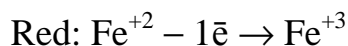
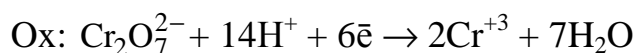


Розв'язання. а) Як окисник виступатиме частинка, що входить як окиснена форма в ОВ-систему з найбільшим ОВ-потенціалом. В даному випадку потенційно окисниками можуть бути: K^+ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, H^+ , SO_4^{2-} , Fe^{+2} . З таблиці ОВ-потенціалів видно, що найбільший потенціал має ОВ-система $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{+3}$: +1,33 В. Отже, окисник: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

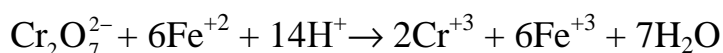
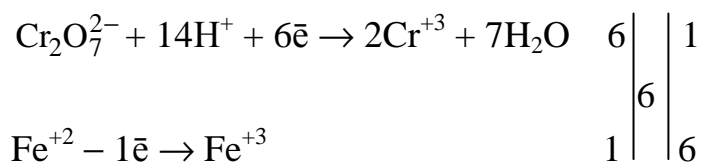
б) Відновником буде частинка, що входить як відновлена форма в ОВ-систему з найменшим ОВ-потенціалом. Відновниками можуть бути Fe^{+2} і O^{2-} . Меншу величину потенціалу має ОВ-система $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$: + 0,77В. Отже, відновник Fe^{+2} .

в) Визначення напрямку самочинного перебігу ОВР: оскільки $\varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0 > \varphi_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}}^0$, дана реакція може самочинно перебігати в прямому напрямі.

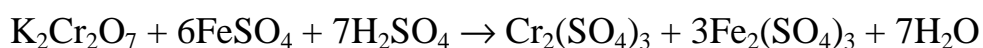
г) Випишемо рівняння напівреакцій окиснення і відновлення з таблиці ОВ-потенціалів:



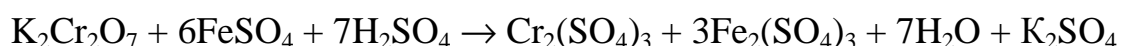
д) Складаємо електронний баланс і, підсумовуючи рівняння напівреакцій, помножених на додаткові множники, отримуємо іонне рівняння ОВР:



е) Переходимо до рівняння в молекулярній формі. Оскільки середовище кисле, то іони Cr^{+3} і Fe^{+3} знаходяться в продуктах у вигляді солей відповідної кислоти, в даному випадку – сірчаної. (У нейтральному середовищі відбуватиметься утворення або оксидів, або гідроксидів, якщо оксиди взаємодіють з водою. У лужному середовищі продуктами можуть бути оксиди, гідроксиди, або сполуки, що утворюються при взаємодії амфотерних оксидів і гідроксидів з надлишком лугу). Іони H^+ вводяться з молекулами сірчаної кислоти, і для того, щоб отримати 14 іонів H^+ , необхідно узяти 7 молекул H_2SO_4 .



ж) В результаті зрівняні атоми окисника, відновника, Гідрогену і Оксигену. Залишилося зрівняти тільки атоми металу, що не увійшли до електронно-іонного балансу. В даному випадку це Калій, який в продуктах реакції також буде у вигляді солі сірчаної кислоти (у вигляді якої сполуки він утвориться, якщо реакція проводиться в нейтральному водному розчині?). Отже, остаточно отримуємо:



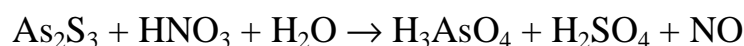
Контрольні завдання. Завершіть рівняння реакції



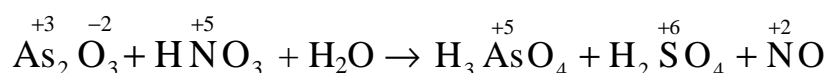
Зверніть увагу на характер середовища. При виборі молекулярної форми продуктів реакції необхідно врахувати амфотерний характер оксиду хрому(III).

Можливі реакції за участю декількох окисників і відновників. В цьому випадку підбір коефіцієнтів ОВР має свою специфіку.

Приклад 17.14. Доберіть коефіцієнти в рівнянні

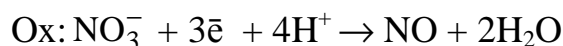


Розв'язання. а) Знаходимо ступені окиснення елементів:

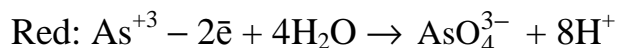


Нітроген відновлюється від $\text{CO} +5$ до $+2$, отже, $\text{Ox} - \text{NO}_3^-$. Арсен і Сульфур в ході реакції окиснюються відповідно від $\text{CO} +3$ до $+5$ і від $\text{CO} -2$ до $+6$ і, отже, вони одночасно виступають в ролі відновників.

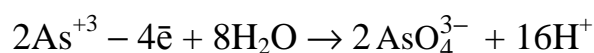
б) Скориставшись таблицею ОВ-потенціалів, запишемо рівняння напівреакції відновлення:



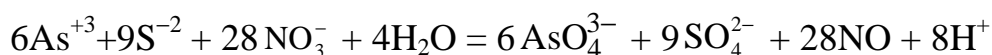
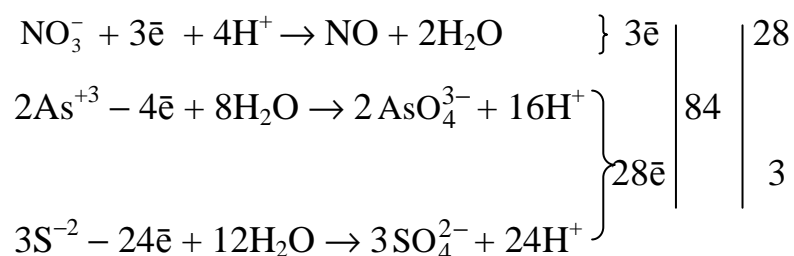
і окиснення:



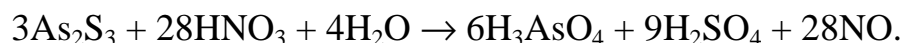
Слід врахувати, що кількості атомів As і S взаємозв'язані через хімічний склад сполуки As_2S_3 . Оскільки в молекулу As_2S_3 входить два атоми As і три атоми S, першу напівреакцію окиснення помножимо на 2, а другу – на 3.



б) складаємо електронно-іонний баланс. Необхідно врахувати, що загальне число електронів, що разом віддаються відновниками, дорівнює 28.



г) Остаточна в молекулярній формі

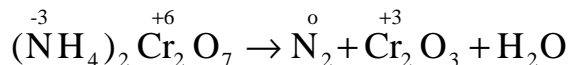


У розглянутих вище реакціях взаємодіють дві речовини, одна з яких служить окисником, а інша – відновником. Такі реакції називаються **міжмолекулярними**. Зустрічаються також реакції, в яких окисник і відновник входять до складу однієї молекули. Такі реакції називаються **внутрішньомолекулярними**.

Приклад 17.15. Підібрати коефіцієнти в рівнянні реакції

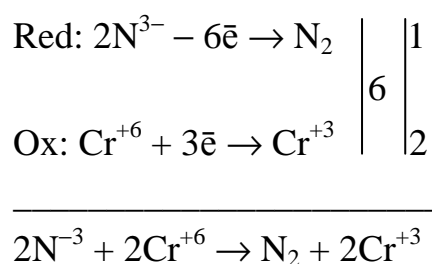


Розв'язання. а) Виходячи зі змін СО елементів



знаходимо, що окисником виступає Cr^{+6} , що відновлюється до Cr^{+3} , а відновником – N^{-3} , що окиснюється до N_2^0 .

б) Складаємо електронний баланс:



і в молекулярній формі

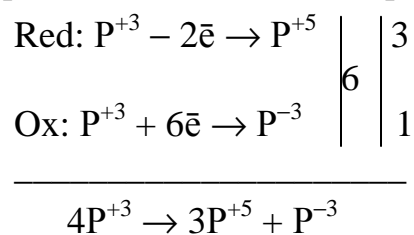


Відомі також ОВР, в яких один і той самий елемент є і окисником, і відновником. Це реакції **окисно-відновного диспропорціонування** (або реакції самоокиснення-самовідновлення). Прикладом такої реакції є наступна:



У вихідній сполуці H_3PO_3 Фосфор знаходиться в проміжному ступені окиснення +3 і виступає у якості як окисника, приймаючи електрони і відновлюючись до СО = -3 (PH_3), так і відновника, віддаючи електрони і окиснюючись до СО = +5 (H_3PO_4).

Підбір коефіцієнтів в реакціях диспропорціонування здійснюється звичайними методами, наприклад – методом електронного балансу

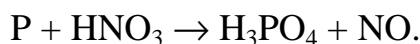


і в молекулярній формі

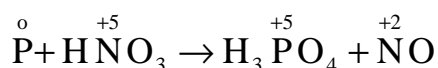


При підборі коефіцієнтів методом електронно-іонного балансу бажано навчитися складати рівняння напівреакцій, оскільки не завжди можна знайти потрібні напівреакції в таблицях ОВ-потенціалів.

Приклад 17.16. Запишіть рівняння напівреакцій окиснення і відновлення і завершіть рівняння наступної ОВР:

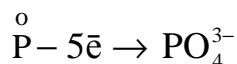


Розв'язання. а) За зміною СО елементів

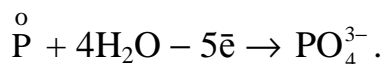


вибираємо окисник ($\overset{+5}{\text{N}}$) і відновник ($\overset{0}{\text{P}}$).

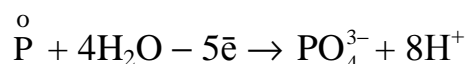
б) Записуємо схему напівреакції окиснення



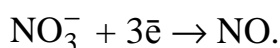
У правій частині рівняння частинка (PO_4^{3-}) містить Оксиген. У ліву частину рівняння Оксиген можна ввести або у вигляді H_2O , або у вигляді іонів OH^- (реакція перебігає у водному розчині). Оскільки середовище кисле, слід брати не гідроксид-іони, а молекули води:



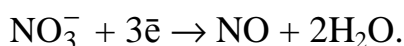
Тепер зрівнюємо атоми Н, які можна вводити в рівняння у вигляді H^+ , OH^- і H_2O . В даному випадку в праву частину рівняння додаємо вісім іонів H^+



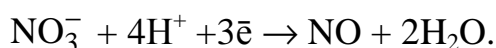
в) Схема напівреакції відновлення:



Зрівнюючи число атомів Оксигену, додаємо в праву частину рівняння дві молекули води



Для того, щоб зрівняти число атомів Гідрогену, в ліву частину рівняння необхідно додати чотири іони H^+



Далі складається електронно-іонний баланс і добираються коефіцієнти в рівнянні реакції, як було описано вище (виконайте це самостійно).

18. ГАЛЬВАНІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ

Основні поняття: хімічне джерело струму (ХДС), гальванічний елемент (ГЕ); електрод, катод, анод, катодний і анодний процеси; струмоутворююча реакція; електродний потенціал, електрорушійна сила (ерс), поляризація електроду, напруга джерела струму.

Перелік умінь: складати схеми гальванічних елементів, електронні рівняння анодного і катодного процесів, іонне і молекулярне рівняння струмоутворюючої реакції, розраховувати за рівнянням Нернсту величини електродних потенціалів, визначати ерс гальванічного елементу.

Електрохімія вивчає процеси, що пов'язані із взаємоперетвореннями хімічної і електричної форм енергії. Можливість таких перетворень виникає внаслідок розділення в просторі напівреакцій окиснення і відновлення, з яких складається окисно-відновна реакція (ОВР). Напівреакції перебігають на електродах: на катоді – відновлення, а на аноді – окиснення. В зв'язку з цим в електрохімії їх називають *електродними процесами*. *Електрохімічні пристрої залежно від напрямку перетворення енергії підрозділяють на хімічні джерела струму (ХДС), що перетворюють хімічну енергію в електричну, і електролітичні комірки (електролізери), в яких відбувається зворотне перетворення електричної енергії на хімічну.*

В ХДС самочинно перебігає ($\Delta G < 0$, $E > 0$) ОВР, хімічна енергія якої безпосередньо перетворюється на електричну. Таку реакцію називають *струмоутворюючою*.

Гальванічні елементи (ГЕ) є різновидом ХДС. До останніх відносяться також акумулятори і паливні елементи.

Розглянемо роботу гальванічного елементу Даніеля-Якобі, в якому перебігає наступна струмоутворююча реакція $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$,

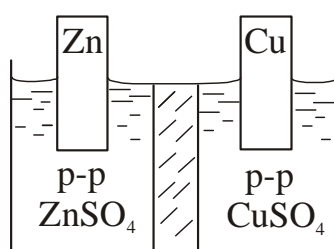
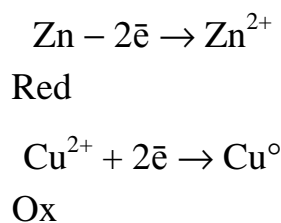


Рис.18.1. Схема гальванічного елементу Даніеля-Якобі



Конструкцію гальванічного елементу схематично показано на рис.18.1.

Цинковий і мідний електроди занурені в розчини їх солей. Так створюються два напівелемента, кожен з яких є

окисно-відновною системою: Zn^{2+}/Zn і Cu^{2+}/Cu . Розчини солей сполучають дрібнопористою перегородкою або U-подібною трубкою, заповненою електролітом. Цим, з одного боку, запобігають безпосередньому контактowi окисника і відновника, а з іншого, створюється можливість обом розчинам обмінюватися іонами шляхом їх дифузії. Напрявлений рух іонів в розчині замикає електричне коло при роботі ГЕ.

Як видно з рисунка, цинк і розчин $CuSO_4$ просторово розділені. Проте, гальванічний елемент працює за рахунок їх хімічної взаємодії. Як це відбувається? Розглянемо спочатку стан ГЕ при розімкненому зовнішньому колі. На межі метал–розчин встановлюється електродний потенціал (ϕ), відповідний рівновазі металу з його іонами в розчині



або спрощено



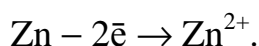
У даних напівелементах такими рівновагами є



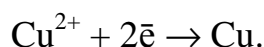
Цинк, як активніший метал, має менше значення електродного потенціалу: $\phi_{Zn^{2+}/Zn}^0 < \phi_{Cu^{2+}/Cu}^0$.

Рушійною силою процесів в хімічних джерелах струму є різниця потенціалів між електродами. При замиканні зовнішнього кола починається направлений рух електронів від електроду з меншим потенціалом до електроду з більшим потенціалом, тобто в даному випадку від цинкового до мідного.

Відведення електронів від цинкового електроду приводить до його окиснення і переходу катіонів, що утворюються, в розчин



Підведення електронів до мідного електроду викликає відновлення іонів міді

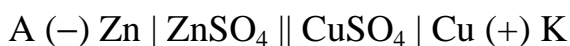


Електричний струм забезпечується рухом електронів в металевих провідниках і рухом іонів в електроліті: аніонів SO_4^{2-} до цинкового електроду, а катіонів Zn^{2+} і Cu^{2+} – до мідного.

Електрод, на якому перебігає процес окиснення, називають в електрохімії анодом (А), а електрод, на якому відбувається відновлення – катодом (К). В ХДС анод є негативним, а катод – позитивним полюсом. Іншими словами, роль анода виконує електрод з меншим значенням ОВ-потенціалу. В елементі Даніеля-Якобі цинковий електрод є анодом ($\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,76 \text{ В}$), а мідний – катодом ($\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = +0,34 \text{ В}$).

При складанні схеми ГЕ фазові межі, наприклад, поверхні розділу між електродом і розчином, позначають однією вертикальною рисою, а між розчинами електролітів, тобто провідниками другого роду, – двома рисками. Домовились зліва записувати анодну частину елемента (–), а справа – катодну (+).

Так, схема розглянутого вище елемента записується таким чином



або в іонному вигляді



Для роботи гальванічного елемента не обов'язково використовувати два різних електроліта, як в елементі Даніеля-Якобі. В принципі, достатньо одного електроліту, в якому знаходяться два струмопровідні електроди. Наприклад, мідно-цинковий ГЕ можна створити, зануривши мідний і цинковий електроди в розчин кислоти.

Приклад 18.1. Опишіть роботу ГЕ, що складається з мідної і цинкової пластин, які занурені в розчин соляної кислоти.

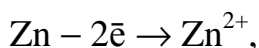
Розв'язання. У даному гальванічному елементі, як і в елементі Даніеля-Якобі, цинковий електрод, як електрод з меншим ОВ-потенціалом, є анодом, а мідний – катодом.

Схему цього гальванічного елемента можна записати так:

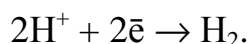


Цей запис є умовним. Він відображає тільки вихідний склад електроліту, але не напівелементів, що виникають і діють в цьому ХДС.

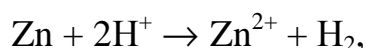
При роботі гальванічного елемента на аноді відбувається окиснення цинку



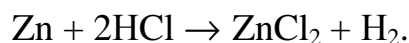
в результаті якого іони Цинку переходять в розчин, а електрони по зовнішньому колу напрямлено рухаються до мідного катода. Оскільки в електроліті є тільки один вид частинок (катіони H^+), які здатні відновлюватися і виступати в ролі окисника, на катоді відбувається відновлення Гідрогену



Сумарне іонне рівняння струмоутворюючої реакції, що перебігає в цьому елементі, має вигляд

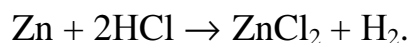


а молекулярне



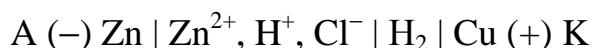
Зверніть увагу на те, що мідь з розчином соляної кислоти не взаємодіє, але, проте, при роботі гальванічного елемента водень виділяється саме на мідній пластині. Мідний електрод в цьому випадку грає роль тільки провідника струму, але не учасника ОВ-системи і, відповідно, – катодного процесу (напівреакції відновлення).

У розімкненому елементі (при дуже великому опорі зовнішнього кола: $R \rightarrow \infty$), на відміну від класичного елемента Даніеля-Якобі, окисник і відновник струмоутворюючої реакції не розділені і ОВР перебігає безпосередньо на поверхні цинку



Зменшуючи опір R (від ∞ до 0) і, тим самим, збільшуючи струм I (від 0 до струму короткого замикання $I_{кз}$) в зовнішньому колі, ми знижуємо частку ОВР, що перебігає безпосередньо на цинку, і можемо після досягнення деякої величини струму повністю припинити її. Тільки після цього вся енергія струмоутворюючої реакції перетворюватиметься в електричну.

З урахуванням процесів, що перебігають в елементі, і складу ОВ-систем, що виникають на електродах, схему ГЕ слід представити так



або в молекулярній формі



Контрольне питання. Срібло не витісняє водень з розчину кислоти. Чому ж водень виділяється на срібній пластині, якщо з'єднати її із залізною і обидві пластини занурити в розчин соляної кислоти?

Важливою характеристикою джерела струму є його **електрорушійна сила (ерс) E** , визначувана як різниця потенціалів катода φ_K і анода φ_A ХДС при розімкненому зовнішньому колі ($I = 0$)

$$E = \varphi_K - \varphi_A$$

За стандартних умов величини φ_K° і φ_A° беруть з таблиць стандартних електродних потенціалів. В цьому випадку отримують стандартну ерс ХДС E°

$$E^{\circ} = \varphi_K^{\circ} - \varphi_A^{\circ}.$$

Легко бачити, що ерс ХДС є не що інше, як ерс струмоутворюючої реакції, що перебігає в ньому: $E = \varphi_{\text{Ox}} - \varphi_{\text{Red}}$.

Ерс хімічного джерела струму відповідає максимально можливій електричній напрузі на його клеммах (при $I \rightarrow 0$). При замкнутому зовнішньому колі ($I \neq 0$) напруга на електродах ХДС менше за його ерс на величину втрати напруги усередині джерела струму.

Приклад 18.2. У гальванічному елементі, що складається з олов'яного і водневого електродів, концентрації іонів H^+ і Sn^{2+} відповідно дорівнюють 10^{-4} моль/л і 1 моль/л. Визначить анод і катод в цьому елементі, напишіть рівняння електродних реакцій, що перебігають в ньому і розрахуйте ерс.

Розв'язання. Якщо виходити з положення Стануму і Гідрогену у ряді напруг, тобто із стандартних величин ОВ-потенціалів, анодом в даному елементі повинен бути олов'яний електрод. Але не поспішайте з таким висновком.

Справа у тому, що стандартні електродні потенціали систем $2\text{H}^+/\text{H}_2$ і Sn^{2+}/Sn дуже близькі (0,00 В і -0,136 В відповідно). Для олов'яного електроду потенціал в заданому елементі дорівнює стандартному ($[\text{Sn}^{2+}] = 1$ моль/л), а для водневого електроду він відмінний від стандартного ($[\text{H}^+] = 10^{-4}$ моль/л). Його величину розраховуємо за рівнянням Нернста

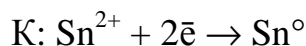
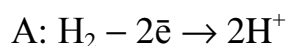
$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} + \frac{0,059}{1} \cdot \lg[\text{H}^+]$$

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,00 + \frac{0,059}{1} \cdot \lg 10^{-4} = -0,236 \text{ В.}$$

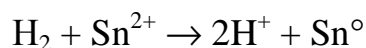
Як видно, унаслідок малої концентрації іонів H^+ потенціал водневого електроду стає менше, ніж у олов'яного: $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} < \varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}$. Тому анодом в даному елементі являється водневий електрод:



Виходячи з цього, складаємо рівняння електродних реакцій:



або сумарно



Як видно, при роботі цього елемента на аноді відбувається окиснення Гідрогену, в результаті якого іони H^+ переходять в розчин, а електрони по зовнішньому колу напрямлено рухаються до олов'яного електроду (катода), на поверхні якого відновлюються катіони Стануму Sn^{2+} .

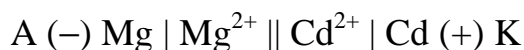
Ерс даного елемента дорівнює

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{А}} = -0,136 - (-0,236) = 0,100 \text{ В.}$$

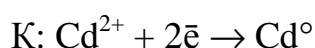
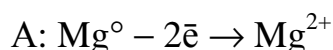
Контрольне питання. Чи дійсно у ванадій-марганцевому ГЕ ($\varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^{\circ} = \varphi_{\text{V}^{2+}/\text{V}}^{\circ} = -1,18 \text{ В}$) при $[\text{Mn}^{2+}] > [\text{V}^{2+}]$ анодом є ванадієвий електрод, а при $[\text{Mn}^{2+}] < [\text{V}^{2+}]$ – марганцевий? Складіть схеми цих елементів, напишіть рівняння електродних реакцій, що перебігають в них.

Приклад 18.3. Розрахуйте концентрацію катіонів Cd^{2+} в магній-кадмієвому ГЕ, якщо ерс елемента дорівнює 2,00 В, а концентрація катіонів Магнію $[\text{Mg}^{2+}] = 0,01 \text{ моль/л}$.

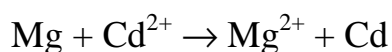
Розв'язання. У даному елементі роль анода виконує магнієвий електрод, оскільки $\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^{\circ} = -2,37 \text{ В} \ll \varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ} = -0,40 \text{ В}$



При роботі цього елемента відбувається окиснення Магнію на аноді і відновлення катіонів Кадмію на катоді



або сумарно



Розраховуємо величину φ_A (потенціал магнієвого електроду)

$$\varphi_A = -2,37 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 10^{-2} = -2,43 \text{ В.}$$

Запишемо рівняння Нернста для визначення потенціалу катоду (кадмієвого електроду)

$$\varphi_K = -0,40 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg[\text{Cd}^{2+}]$$

Оскільки за умовою $E = \varphi_K - \varphi_A = 2,00 \text{ В}$, отримуємо рівняння

$$2,00 = (-0,40 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg[\text{Cd}^{2+}]) - (-2,43)$$

звідси

$$\lg[\text{Cd}^{2+}] = -1,0$$

Отже

$$[\text{Cd}^{2+}] = 10^{-1,0} = 0,10 \text{ моль/л.}$$

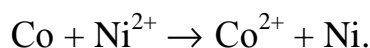
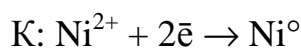
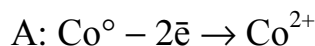
Контрольне питання. Чи зміниться ерс цього елемента, якщо концентрації катіонів Магнію і Кадмію збільшити або зменшити в однакове число разів?

Розглянутий приклад показує, як можна, змірявши ерс гальванічного елемента (метод ерс), визначити невідому концентрацію катіонів металу в розчині. По суті, *гальванічний елемент в даному випадку є електричним датчиком концентрації іонів в розчині*. Такі датчики використовують в науці і техніці.

Приклад 18.4. Розрахуйте, яким повинне бути співвідношення концентрацій катіонів Ni^{2+} і Co^{2+} , щоб ерс нікель-кобальтового ГЕ дорівнювала нулю.

Розв'язання. За стандартних умов в даному елементі анодом є кобальтовий електрод, катодом – нікелевий ($\varphi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^0 = -0,28 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ В}$).

Рівняння електродних процесів і загальне рівняння струмоутворюючої реакції:



Якщо концентрації електролітів відрізняються від стандартних, ерс елемента дорівнює

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{К}} - \varphi_{\text{А}} = \left(\varphi_{\text{К}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \cdot \lg[\text{Ni}^{2+}] \right) - \left(\varphi_{\text{А}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \cdot \lg[\text{Co}^{2+}] \right) = \\ &= (\varphi_{\text{К}}^{\circ} - \varphi_{\text{А}}^{\circ}) + \frac{0,059}{2} (\lg[\text{Ni}^{2+}] - \lg[\text{Co}^{2+}]) = E^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Co}^{2+}]} \end{aligned}$$

Стандартна ерс даного ГЕ складає

$$E^{\circ} = \varphi_{\text{К}}^{\circ} - \varphi_{\text{А}}^{\circ} = (-0,25) - (-0,28) = 0,03 \text{ В.}$$

За умовою ерс повинна дорівнювати нулю. Отримуємо рівняння

$$0 = 0,03 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Co}^{2+}]},$$

розв'язання якого дозволяє знайти необхідне співвідношення концентрацій

$$\lg \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Co}^{2+}]} = -1,017$$

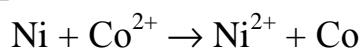
$$\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Co}^{2+}]} = 10^{-1,017} = 0,096$$

Отже, якщо $\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Co}^{2+}]} = 0,096$, то ерс даного елемента дорівнює нулю;

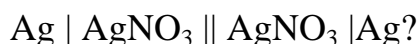
якщо $\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Co}^{2+}]} > 0,096$ – ерс більше нуля і, нарешті, якщо співвідношення

$\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Co}^{2+}]} < 0,096$, то ерс елемента змінює знак на негативний. Останнє означає,

звичайно, що в джерелі струму відбувається зміна електродів: нікелевий електрод стає анодом, а кобальтовий – катодом. Струмоутворююча реакція перебігає у зворотному напрямі:



Приклад 18.5. Чи може виробляти ерс такий гальванічний елемент:



Розв'язання. Здавалося б, такий ГЕ працювати не може, оскільки він складений з однакових електродів. Проте, не поспішайте з такою відповіддю!

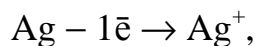
Згідно рівнянню Нернста, величини потенціалів електродів залежать від концентрації катіонів металів. Тому такий елемент працюватиме, якщо концентрації катіонів Аргентуму в розчинах не однакові. **Такі гальванічні елементи отримали назву концентраційних.**

Позначимо концентрацію катіонів Аргентуму в напівелементі зліва C_1 , моль/л, а справа – C_2 , моль/л. Тоді відповідно до рівняння Нернста, потенціали першого (φ_1) і другого (φ_2) срібних електродів дорівнюють:

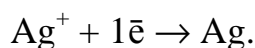
$$\varphi_1 = 0,80 + \frac{0,059}{1} \lg C_1 \quad \text{і} \quad \varphi_2 = 0,80 + \frac{0,059}{1} \lg C_2.$$

Неважко бачити, що якщо $C_1 < C_2$, то і $\varphi_1 < \varphi_2$. В цьому випадку лівий срібний електрод виступить в ролі анода. Якщо ж $C_1 > C_2$, то і $\varphi_1 > \varphi_2$, і цей електрод вже стає катодом.

В обох випадках на аноді відбувається окиснення атомів Аргентуму:



а на катоді – відновлення катіонів Аргентуму:



В результаті цих процесів відбувається поступове вирівнювання концентрації нітрату аргентуму в обох розчинах. Припустимо, що $\varphi_1 < \varphi_2$. Тоді

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{А}} = \left(0,80 + \frac{0,059}{1} \cdot \lg C_1\right) - \left(0,80 + \frac{0,059}{1} \cdot \lg C_2\right) = 0,059 \cdot \lg \frac{C_2}{C_1}.$$

Зрозуміло, що при $C_2 = C_1$ ерс елемента дорівнює нулю. Як видно, ерс концентраційного елемента пропорційна логарифму відношення концентрацій катіонів металів і в загальному випадку може бути записана так

$$E = \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{C_2}{C_1}.$$

З термодинамічної точки зору *електрорушійна сила ХДС визначає його максимальну корисну електричну роботу W_{max}* . Це є робота по переносу

електричного заряду nF при різниці потенціалів E і розраховується за формулою:

$$W_{\max} = nFE$$

де n – кількість електронів в рівнянні струмоутворюючої реакції; F – число Фарадея, $F = 96500$ Кл/моль; E – ерс хімічного джерела струму, В.

У свою чергу, *максимальна робота, що виконується ХДС, дорівнює втраті енергії Гіббса в струмоутворюючій реакції* ($-\Delta G$). Отже

$$-\Delta G = nFE$$

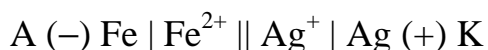
а за стандартних умов

$$-\Delta G^\circ = nFE^\circ.$$

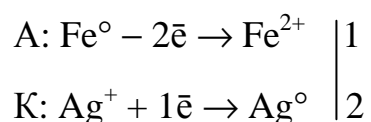
Отримане співвідношення відображає перетворення хімічної енергії на електричну і навпаки. Воно дозволяє за відомою величиною ерс розраховувати енергію Гіббса струмоутворюючої реакції або, за відомою величиною останньої, знаходити ерс хімічного джерела струму.

Приклад 18.6. Розрахуйте величину стандартної ерс залізо-срібного гальванічного елемента і на її основі – стандартну енергію Гіббса струмоутворюючої реакції, що перебігає в елементі.

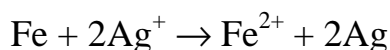
Розв'язання. У даному ГЕ роль анода виконує залізний електрод, оскільки $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\circ = -0,44$ В \ll $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = +0,80$ В



Рівняння електродних реакцій мають вигляд:



або сумарно:



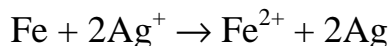
Визначаємо величину стандартної ерс елемента

$$E^\circ = \varphi_{\text{K}}^\circ - \varphi_{\text{A}}^\circ = 0,8 - (-0,44) = 1,24$$
 В.

Знаючи її, розраховуємо стандартну вільну енергію Гіббса струмоутворюючої реакції:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -(2 \text{ моль}) \cdot (96500 \text{ Кл/моль}) \cdot (1,24 \text{ В}) = -239000 \text{ Дж} \quad (1 \text{ Дж} = 1 \text{ Кл} \cdot \text{В}).$$

Розрахуємо тепер величину ΔG° за табличними термодинамічними даними



$$\Delta G^\circ, \text{кДж/моль} \quad 0 \quad 78,9 \quad -81,3 \quad 0$$

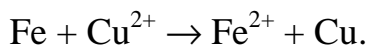
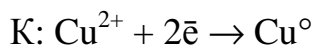
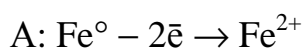
$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{(\text{Fe}^{2+})} - 2 \Delta G^\circ_{(\text{Ag}^+)} = -81,3 - 2 \cdot 78,9 = -239,1 \text{ кДж},$$

що, враховуючи можливі похибки, практично співпадає з величиною, розрахованою за ерс.

Контрольне завдання. Стандартні енергії Гіббса утворення іонів Zn^{2+} і Cu^{2+} у водному розчині відповідно дорівнюють $-147,2$ кДж/моль і $65,6$ кДж/моль. Виходячи з цих даних, розрахуйте величину стандартної ерс елемента Даніеля-Якобі.

Приклад 18.7. Розрахуйте при 298 К константу рівноваги реакції, що перебігає за стандартних умов в мідно-залізному ГЕ.

Розв'язання. У даному елементі анодом є залізний електрод ($\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\circ = -0,44 \text{ В}$), катодом – мідний ($\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ = +0,34 \text{ В}$). Рівняння електродних процесів і загальне рівняння реакції, що перебігає в елементі, мають вигляд:



Константа хімічної рівноваги пов'язана із стандартною енергією Гіббса реакції співвідношенням:

$$\Delta G^\circ = RT \cdot \ln K$$

У свою чергу

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ.$$

Звідси

$$nFE^\circ = RT \cdot \ln K$$

і

$$\ln K = \frac{nFE^\circ}{RT}.$$

Для заданої реакції $n = 2$; $E^{\circ} = \varphi_{\text{K}}^{\circ} - \varphi_{\text{A}}^{\circ} = 0,34 + 0,44 = +0,78$ В. Тому, враховуючи, що $\lg K = \frac{\ln K}{2,303}$

$$\lg K = \frac{2 \cdot 96500 \cdot 0,78}{8,314 \cdot 298 \cdot 2,303} = 26,4.$$

Потенціюємо:

$$K = 10^{26,4} = 2,6 \cdot 10^{26}.$$

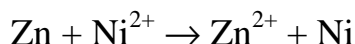
Така велика величина константи рівноваги свідчить про практично повний зсув рівноваги вправо. Для даної реакції $K = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$. При рівновазі на кожен катіон Cu^{2+} доводиться $2,6 \cdot 10^{26}$ катіонів Fe^{2+} . Це показує, що реакція перебігає практично необоротно.

Контрольне питання. Чи залежить ерс хімічного джерела струму від температури? (Розгляньте температурну залежність константи рівноваги струмоутворюючої реакції).

Приклад 18.8. Визначить величини ентальпії і ентропії струмоутворюючої реакції, що перебігає в цинк-нікелевому гальванічному елементі за наступними експериментальними даними:

T, K	283	293	303	313	323
E, mV	526,1	526,2	526,5	526,6	526,8

Розв'язання. У даному гальванічному елементі перебігає реакція:



Приймаючи, що в невеликому інтервалі температур ентальпія і ентропія реакції слабо залежать від T , записуємо вираз для визначення ΔG реакції при різних температурах:

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

Оскільки $\Delta G = -nFE$, то $\Delta H - T \cdot \Delta S = -nFE$ і звідси:

$$E = \frac{\Delta S}{nF} \cdot T - \frac{\Delta H}{nF}.$$

Ми отримали рівняння прямої лінії:

$$E = a \cdot T - b,$$

$$\text{де } a = \frac{\Delta S}{nF}, \text{ а } b = \frac{\Delta H}{nF}.$$

Побудуємо прямолінійну графічну залежність $E = f(T)$ за експериментальними даними, наведеними у вихідних даних (рис. 18.2).

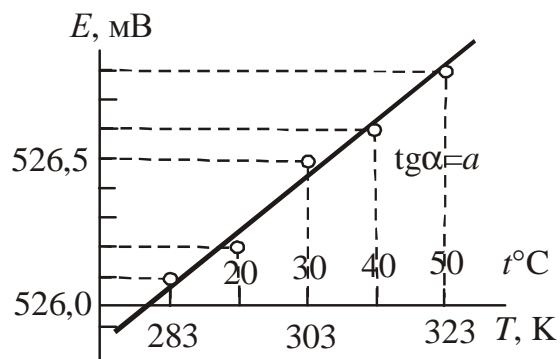


Рис. 18.2. Залежність ерс ГЕ від температури (до прикладу 18.8)

Кутовий коефіцієнт (тангенс кута нахилу прямої) є значенням коефіцієнта a . З графіка знаходимо: $a = \operatorname{tg}\alpha = 1,85 \cdot 10^{-5}$ В/К. Оскільки $a = \frac{\Delta S}{nF}$, а n для даної реакції дорівнює двом, розраховуємо ентропію реакції

$$\Delta S = a \cdot nF = 1,85 \cdot 10^{-5} \cdot 2 \cdot 96500 = 3,57 \text{ Дж/К}.$$

Коефіцієнт b дорівнює відрізка, що відсікається на осі y – величині K при $T = 0$. Оскільки точка $T = 0$ на даному графіку лежить далеко за інтервалом представлених значень T , величину b визначити графічно важко. Який вихід? В цьому випадку можна поступити так. Як видно з графіка, при $T = 273$ К $E = 525,9$ мВ. Використовуючи формулу $E = aT - b$, для $T = 273$ К, отримуємо

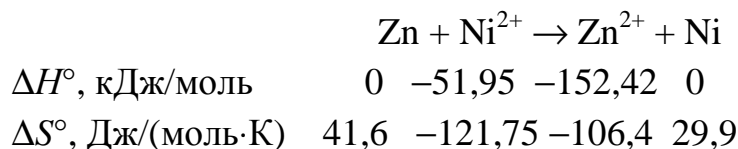
$$525,9 \cdot 10^{-3} = 1,85 \cdot 10^{-5} \cdot 273 - b,$$

звідки $b = -0,521$ В.

Враховуючи, що $b = \frac{\Delta H}{nF}$ знаходимо ентальпію реакції

$$\Delta H = b \cdot nF = -0,521 \cdot 2 \cdot 96500 = -101000 \text{ Дж} = -101 \text{ кДж}.$$

Порівняємо отримані значення ентальпії і ентропії струмоутворюючої реакції з розрахованими за табличними даними для ΔH° і ΔS° .



$$\Delta H^\circ = (-152,42 + 0) - (-51,95 + 0) = -100,47 \text{ кДж}$$

$$\Delta S^\circ = (-106,4 + 29,9) - (-121,75 + 41,6) = 3,65 \text{ Дж/К}$$

Як видно, величини ΔH і ΔS , знайдені двома методами, практично співпадають. Розв'язання цієї задачі було б більш строгим, якби залежність ерс від температури була побудована за допомогою статистичної обробки даних на ЕОМ за методом найменших квадратів. Це дозволило б не тільки точніше визначити шукані величини, але і знайти їх похибки.

Все викладене вище про ерс ХДС відноситься до стану джерела при нескінченно малому струмі в ньому ($I \rightarrow 0$). В цьому випадку напруга на клеммах ХДС максимальна і відповідає його електрорушійній силі. Збільшення сили струму приводить до зниження цієї напруги, причому не тільки за рахунок омичних втрат, що викликаються опором електродів і електроліту, але і за рахунок поляризації електродів.

Поляризацією називається зміна електродного потенціалу при перебігу через поверхню електроду струму.

Природа цього явища пов'язана з кінетикою струмоутворюючої реакції і визначається її лімітуючою стадією. Так, концентраційна поляризація виникає унаслідок зміни концентрації частинок в приелектродному шарі. Лімітуючою стадією електродного процесу в цьому випадку є швидкість дифузії частинок від поверхні анода і до поверхні катода. У зв'язку з цим при анодному окисненні металу в приелектродному шарі підвищується концентрація катіонів металу, а при катодному відновленні – знижується. І те, і інше, відповідно до рівняння Нернста, приводить до зменшення потенціалу катода і збільшення потенціалу анода.

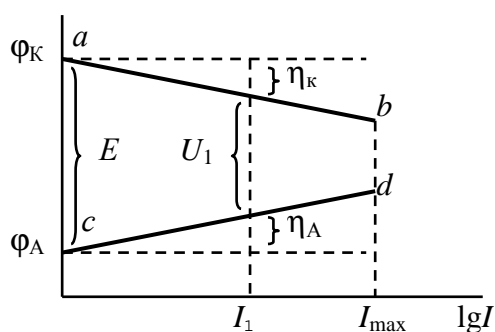


Рис.18.3. Поляризаційна діаграма

На цій діаграмі: ϕ_K і ϕ_A – потенціали катода і анода ХДС; ab і cd – поляризаційні криві катода і анода; η_K і η_A – величини поляризації катода і анода; U_1 – напруга ХДС при силі струму I_1 .

Як видно, напруга джерела струму тим менше, чим більше сила струму. Вона визначається виразом

$$U = E - (\eta_K + \eta_A) - I \cdot (R_M + R_e),$$

де E – ерс ХДС; R_M і R_e – опір металевих електродів і електроліту.

При $I = 0$ напруга ХДС максимальна і відповідає його ерс: $U = E$. При збільшенні сили струму зростають і омичні втрати напруги, і втрати за рахунок поляризації електродів. В результаті напруга ХДС знижується, причому, чим I більше, тим більшою мірою $U < E$. У цьому плані явище поляризації є небажаним при роботі хімічного джерела струму.

Інший різновид поляризації (електрохімічна) пов'язаний зі сповільненістю перебігу власне електродної реакції і визначається її енергією активації.

Залежність катодної (η_K) і анодної (η_A) поляризації від сили (густини) струму показують на поляризаційних діаграмах (рис.18.3).

Поляризаційні криві анода і катода не можуть перетнутися, оскільки R_e не може дорівнювати нулю. Якщо ж $R_m = 0$ (короткозамкнуте ХДС), то сила струму в джерелі досягає максимального значення I_{\max} .

Явище поляризації грає велику роль в електрохімії. Його необхідно враховувати при розгляді електрохімічних процесів при електролізі, корозії металів і так далі.

Контрольне питання. Поясніть, чому концентраційну поляризацію можна знизити перемішуванням розчину електроліту, а електрохімічну – нагріванням або введенням каталізатора.

19. ЕЛЕКТРОЛІЗ

Основні поняття: електроліз, електролітична комірка, електроди, електродні процеси, катодне відновлення, анодне окиснення, поляризація (перенапруження) електродів, напруга розкладання, закон Фарадея.

Перелік умінь: складати схеми електролізу, рівняння катодного і анодного процесів, сумарне рівняння електролізу розплавів і розчинів електролітів з інертним і розчинним анодами; проводити кількісні розрахунки електролізу на основі закону Фарадея.

Електроліз – це сукупність окисно-відновних процесів, що перебігають при пропусканні постійного електричного струму через розчин або розплав електроліту.

При електролізі відбувається безпосереднє перетворення електричної енергії на хімічну. Це дозволяє здійснювати хімічні перетворення, які не перебігають самочинно за даних умов ($\Delta G > 0$, $E < 0$). **Як і в хімічних джерелах струму, процеси окиснення і відновлення при електролізі просторово розділені і перебігають на електродах: аноді (А) і катоді (К).** На відміну від джерел струму, **при електролізі катод є негативним, а анод – позитивним полюсом.**

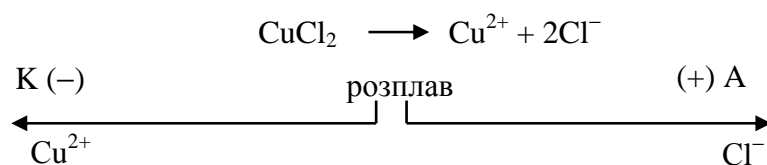
При вирішенні завдань зазвичай розрізняють електроліз розплавів і розчинів електролітів. Окрім цього, виділяють електроліз з нерозчинним (інертним) і розчинним анодом.

Рекомендується наступний порядок аналізу процесів, що перебігають при електролізі:

- складіть рівняння дисоціації електроліту (для розчинів врахуйте дисоціацію як розчинених речовин, так і розчинника);
- покажіть рух іонів в прикладеному електричному полі – катіонів до катода і аніонів до анода;
- складіть електронні рівняння електродних процесів і сумарне рівняння електролізу;
- визначить, які продукти накопичуються в приелектродних просторах.

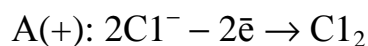
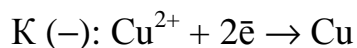
Приклад 19.1. Складіть схему електролізу розплаву CuCl_2 з графітовими (інертними) електродами; напишіть рівняння електродних реакцій і загальне рівняння електролізу.

Розв'язання. У розплаві сіль CuCl_2 як сильний електроліт практично повністю дисоціює на іони Cu^{2+} і Cl^- . При зануренні в розплав електродів, приєднаних до зовнішнього джерела постійного струму, починається напрямлений рух катіонів Cu^{2+} до електроду, підключеного до негативного

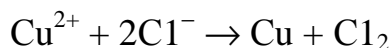


полюса джерела струму, а аніонів Cl^- – до позитивного. Схема електролізу має вигляд:

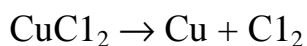
На обох електродах відбувається розрядка іонів, яка являє собою відновлення катіонів Cu^{2+} на катоді і окиснення аніонів Cl^- на аноді



і сумарно



або в молекулярному вигляді

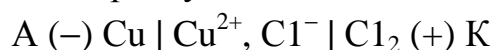


Продуктами електролізу в даному випадку є металева мідь, що виділяється на катоді, і газоподібний хлор, що виділяється на аноді.

Зверніть увагу, що при електролізі електрод, який підключений до негативного полюса зовнішнього джерела струму, є катодом (на ньому перебігає процес відновлення), а до позитивного полюса підключений анод (на ньому перебігає окиснення). На катод електрони поступають від зовнішнього джерела струму, а з анода – прямують в зовнішнє коло.

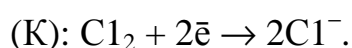
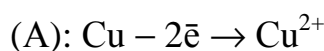
Чи можливий електроліз при будь-якій напрузі зовнішнього джерела струму? Ні. Справа у тому, що окисно-відновні системи, що виникають на електродах при електролізі, спільно утворюють гальванічний елемент, який виробляє ерс, спрямовану проти прикладеної зовнішньої напруги. Тому існує деяка порогова напруга – **напруга розкладання**, нижче за яку електроліз не перебігає.

Покажемо це на вже розглянутому прикладі. Продукти електролізу (мідь і хлор), виділяючись на катоді і аноді, утворюють два напівелементи (електроди): мідний $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ і хлорний $\text{Cl}_2|\text{Cl}^-$ у розплаві CuCl_2 . У наявності всі складові гальванічного осередку, схема якого має вигляд

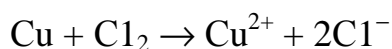


Анодом є мідний електрод, що має менший потенціал, ($\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = + 0,34 \text{ В}$), а катодом – хлорний ($\varphi_{2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}^{\circ} = + 1,36 \text{ В}$).

Електронні рівняння електродних реакцій анодного окиснення і катодного відновлення мають вигляд:



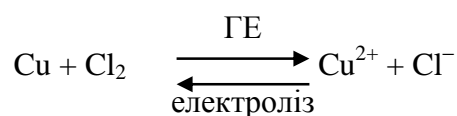
Останні є напівреакціями сумарної струмоутворюючої окисно-відновної реакції, яка перебігає в гальванічному елементі, що утворився



Ерс ГЕ, що утворився, дорівнює (за стандартних умов)

$$E^{\circ} = \varphi_{\text{K}}^{\circ} - \varphi_{\text{A}}^{\circ} = \varphi_{2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}^{\circ} - \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 1,36 - 0,34 = 1,32 \text{ В.}$$

Це і є та порогова, мінімальна напруга $U_{\text{min}} = E_{\text{ГЕ}}$ (напруга розкладання), яку необхідно подолати для електролізу CuCl_2 .



Самочинно перебігає ($\Delta G < 0$, $E > 0$) струмоутворююча реакція ГЕ, яка є зворотною за відношенням до несамочинного ($\Delta G > 0$, $E < 0$) процесу електролізу.

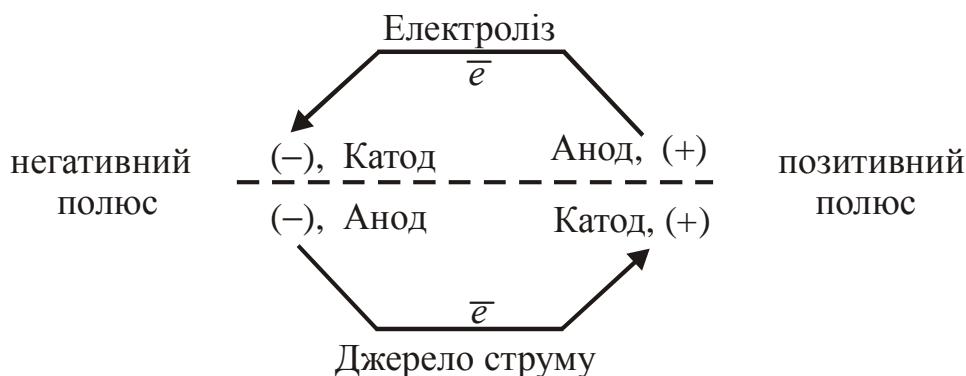
Легко бачити, що в оборотному електрохімічному процесі

$$\Delta G_{\text{ел-з}} = -\Delta G_{\text{ГЕ}}, \quad E_{\text{ел-з}} = -E_{\text{ГЕ}}.$$

Таким чином, мінімальна напруга електролізу ϵ не що інше як узятя із зворотним знаком величина ерс сумарної реакції електролізу ($E_{\text{ел-з}}$)

$$U_{\text{min}} = E_{\text{ГЕ}} = -E_{\text{ел-з}} = |E_{\text{ел-з}}|.$$

Пряма і зворотна реакції перебігають на одних і тих самих електродах. Останні змінюють свої функції (катод або анод) в залежності від того, працює електрохімічна комірка як електролітична або як джерело струму

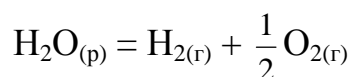


В електровакуумних і твердотільних пристроях електронної техніки, що використовуються для перетворення електричних сигналів, полярність електродів така ж, як при електролізі: катод є негативним полюсом.

Підкреслимо, що з термодинамічної точки зору процес електролізу, на відміну від струмоутворюючої реакції в джерелі струму, самочинно перебігати не може: для нього $\Delta G > 0$, $E < 0$. Несамочинний процес можна здійснити тільки при витраті енергії ззовні. Такою енергією є електрична енергія зовнішнього джерела струму, яке долаючи напругу розкладання, забезпечує перебіг електролізу.

Приклад 19.2. Виходячи з відомої величини енергії Гіббса утворення води $\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -237,3$ кДж/моль, визначить напругу розкладання води – мінімальну напругу, що необхідна для її електролітичного розкладання на водень і кисень.

Розв'язання. Для процесу електролізу за сумарним рівнянням



зміна енергії Гіббса дорівнює:

$$\Delta G^\circ = -\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 237,3 \text{ кДж.}$$

З рівняння $-\Delta G = nFE$ при $n = 2$ (чому?) знаходимо ерс реакції, що перебігає при електролізі:

$$E_{\text{ел-3}}^{\circ} = -\frac{\Delta G^{\circ}}{nF} = -\frac{237,3 \cdot 10^3}{2 \cdot 96500} = -1,23 \text{ В.}$$

Тоді мінімальна напруга електролізу складає за стандартних умов

$$U_{\text{min}} = |E_{\text{ел-3}}^{\circ}| = 1,23 \text{ В.}$$

Контрольне питання. Визначить величину U_{min} в останньому прикладі, виходячи з табличного значення стандартного потенціалу кисневого електроду.

Теоретично для електролізу достатня напруга зовнішнього джерела струму

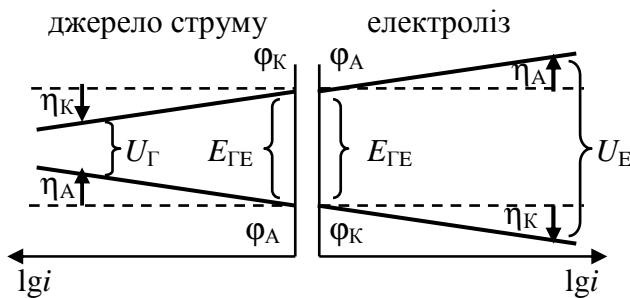


Рис.19.1. Поляризаційні діаграми електродів у ХДС і при електролізі

електролітичного осередку (рис.19.1).

При проходженні електричного струму як в ХДС, так і в електролізері, відбувається поляризація електродів. В результаті у всіх випадках потенціал катода знижується, а потенціал анода – підвищується. Якщо при роботі ХДС поляризаційні процеси приводять до зменшення напруги ХДС:

$$U_{\text{TE}} = E_{\text{TE}} - (\eta_{\text{K}} + \eta_{\text{A}}) - I(R_{\text{M}} + R_{\text{e}})$$

то при проведенні електролізу вони ж вимагають використання вищої напруги:

$$U_{\text{ел-3}} = E_{\text{TE}} + (\eta_{\text{K}} + \eta_{\text{A}}) + I(R_{\text{M}} + R_{\text{e}})$$

де η_{K} і η_{A} – катодна і анодна поляризації; R_{M} – електричний опір електродів з металевою провідністю; R_{e} – електричний опір електроліту.

Як видно, напруга електролізу більше ерс E_{TE} гальванічного елементу, що утворюється, на величину поляризації електродів і омичних втрат на металевих електродах ($I \cdot R_{\text{M}}$) і в електроліті ($I \cdot R_{\text{e}}$). З підвищенням сили струму напруга електролізу зростає за рахунок як омичних, так і поляризаційних втрат.

U_{min} , що дорівнює проти-ерс E_{TE} . Проте, практично вона повинна бути більше: $U_{\text{min}} > E_{\text{TE}}$. Причиною є поляризація електродів при роботі електролітичного осередку, коли струм $I \neq 0$.

Порівняємо поляризаційні діаграми (залежності потенціалів від густини струму) ХДС і

З наведених формул видно, що знизити напругу електролізу можна як за рахунок зменшення омичних втрат (підбір відстані між електродами, їх конфігурації та ін.), так і за рахунок зниження поляризації електродів.

Анодну (η_A) і катодну (η_K) поляризації при електролізі називають також *перенапруженням*, оскільки вони приводять до збільшення напруги електролізу. Перенапруження електродів має сильний вплив на характер процесів при електролізі. Від його величини часто залежить, які частинки відновлюватимуться і окиснюватимуться на електродах, якщо їх декілька в електроліті.

Досвід показує, що перенапруження при відновленні водню і окисненні кисню значно більше, ніж при катодному відновленні і анодному окисненні металів. Величина перенапруження залежить від матеріалу електродів, рН середовища і інших чинників. Так, мінімальне водневе перенапруження в кислих розчинах ($\text{pH} < 7$) спостерігається на платиновому і паладієвому катодах, максимальне – на свинцевому, кадмієвому та ін. Окиснення аніонів галогенів перебігає при меншому перенапруженні, ніж кисню.

Розглянута вище схема електролізу розплаву достатньо проста, оскільки електроліт містить тільки один вид катіонів (Cu^{2+}) і аніонів (Cl^-), що здатні, відповідно, відновлюватися на катоді і окиснюватися на аноді.

При аналізі процесів електролізу розчинів необхідно враховувати наявність молекул розчинника або іонів, що утворюються при їх дисоціації. Розчин електроліту містить декілька видів конкуруючих частинок, здатних відновлюватися або окиснюватися на електродах. В цьому випадку доводиться вирішувати питання про черговість їх відновлення і окиснення. Критерієм тут є величини окисно-відновних потенціалів.

Розглянемо по черзі процеси катодного відновлення і анодного окиснення при електролізі водних розчинів.

Катодні процеси при електролізі водних розчинів

Оскільки частинки, здатні відновлюватися на катоді, є окисниками, то при наявності декількох таких частинок раніше за інші відновлюються ті з них, які є сильнішими окисниками, тобто частинки з вищим окисно-відновним потенціалом. В процесі катодного відновлення водних розчинів катіони розчинених речовин конкурують з молекулами розчинника – H_2O або (що термодинамічно еквівалентно) з іонами Гідрогену H^+ , що утворюються при дисоціації води.

ОВ-потенціал, що характеризує окисні властивості води при заданій величині рН, можна визначити виходячи як з ОВ-системи $2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, так і системи $2\text{H}^+/\text{H}_2$. Стандартні значення потенціалів цих систем дорівнюють $\varphi_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 = -0,83 \text{ В}$ і $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$. Вони характеризують окисні властивості води при рН = 14 і рН = 0 відповідно (пояснить, чому).

Рівняння Нернста дозволяє знайти залежність ОВ-потенціалу водневого електроду від рН середовища (при $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$):

$$\varphi_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot \text{рН}$$

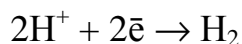
При рН = 7 окисно-відновний потенціал води складає

$$\varphi_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot 7 = -0,41 \text{ В.}$$

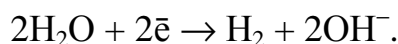
З урахуванням сказаного всі окисники – катіони металів можна розділити на три групи:

1. Іони металів, стандартний потенціал φ^0 яких значно нижче, ніж потенціал води ($-0,41 \text{ В}$ в нейтральному середовищі). До них відносяться катіони лужних, лужно-земельних металів, магнію, алюмінію і деяких інших металів, розташованих в стандартному ряду напруг приблизно до алюмінію ($\varphi^0 < -1,6 \text{ В}$). Іони Гідрогену є значно енергійнішими окисниками, ніж катіони таких металів. Тому при електролізі водних розчинів, що містять катіони металів цієї групи, відбувається катодне відновлення Гідрогену, а не металу.

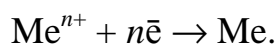
Рекомендується записувати рівняння виділення водню на катоді при електролізі кислих розчинів (рН < 7) як результат відновлення катіонів Гідрогену



а при електролізі нейтральних і лужних (рН ≥ 7) – як результат відновлення молекул води



2. Катіони металів, потенціал яких значно вищий, ніж потенціал води ($\varphi^0 > 0 \text{ В}$). До них відносяться катіони малоактивних металів: Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Au^{3+} та інші. Вони значно енергійніші окисники, ніж вода. Тому при електролізі розчинів, що містять такі катіони, відбувається відновлення металу, а не катіонів Гідрогену



Якщо в розчині знаходяться декілька катіонів цієї групи, в першу чергу на катоді відновлюється метал з найбільшою величиною ОВ-потенціалу.

3. Іони металів, потенціал яких порівняно мало відрізняється від потенціалу води. До них відносяться катіони металів, розташованих в стандартному ряду напруги приблизно між алюмінієм і воднем ($-1,6 \text{ В} < \varphi^\circ < 0 \text{ В}$).

Для цієї групи окисників процеси катодного відновлення сильно залежать від умов електролізу (перш за все – густини струму). У одних випадках може відбуватися відновлення катіонів металу, в інших – катіонів Гідрогену, в третіх – їх сумісне відновлення. При достатньо великому струмі електролізу можна добитися осадження цих металів на катоді.

Приклад 19.3. Виходячи з приведених на рис.19.2 поляризаційних діаграм, опишіть катодний процес при електролізі водного розчину солі цинку.

Розв'язання. Катіони солі цинку, що утворюються при дисоціації, відносяться до третьої, проміжної групи в наведеній вище класифікації.

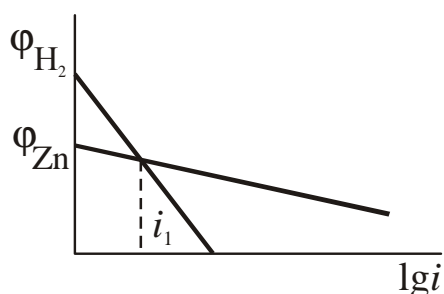
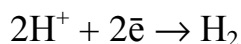


Рис.19.2. Поліаризаційні діаграми цинкового і водневого електродів

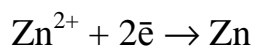
Характер катодного відновлення залежить в першу чергу від співвідношення ОВ-потенціалів цинку і води, залежних у свою чергу від величин перенапружень, що є функціями густини струму.

Як видно, зі збільшенням сили струму потенціал водневого електроду знижується значно швидше (його перенапруження більше), ніж цинкового.

При густині струму менше i_1 потенціал цинкового електроду менший, ніж водневого. У цьому випадку на катоді відбувається переважно відновлення Гідрогену



При $i > i_1$ потенціал цинкового електроду перевищує потенціал водневого електроду і відбувається переважно відновлення катіонів Цинку



При $i \approx i_1$ відбувається сумісне відновлення водню і цинку. У таких випадках розраховують вихід за струмом водню і цинку на катоді, виходячи із співвідношення:

$$B_T(i) = \frac{Q_i}{\sum Q_i} \cdot 100\% ,$$

де Q_i – кількість електрики, що витрачена на виділення i -го компонента, а $\sum Q_i$ – загальна кількість пропущеного електричного заряду.

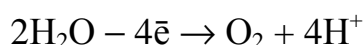
Контрольні питання: а) Електролізом розчинів або розплавів електролітів отримують в техніці натрій, магній і інші активні метали? Чому?
б) У якій послідовності відбувається катодне відновлення металів з розчину, що містить катіони Fe^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ однакової концентрації, якщо напруга електролізу достатня для виділення будь-якого з цих металів?

Анодні процеси при електролізі водних розчинів

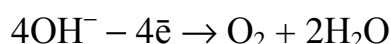
Черговість окиснення, як і відновлення, частинок при електролізі визначається величиною їх ОВ-потенціалу. В першу чергу на аноді окиснюються частинки з нижчим потенціалом.

Якщо анод виготовлений з металу, що має дуже високий потенціал, окисненню при електролізі піддаються частинки розчину електроліту. Це випадок електролізу з *нерозчинним (інертним) анодом*. Як такі аноди в техніці використовують електроди із золота, платини і інших малоактивних металів, а також неметалічні електроди, наприклад, графітові. При електролізі з нерозчинним анодом останній не зазнає змін в ході процесу і виконує роль тільки провідника електронів.

Анодні процеси при електролізі водних розчинів електролітів необхідно розглядати з урахуванням відновних властивостей води



Процес окиснення води можна представити також рівнянням, що враховує дисоціацію води з утворенням гідроксид-іонів OH^- :



По суті, обидва рівняння описують термодинамічно еквівалентні ОВ-процеси. ОВ-потенціал цієї системи (кисневого електроду), що характеризує відновні властивості води, у значній мірі залежить від рН середовища (табл.19.1)

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,23 - 0,059 \cdot \text{pH} \quad (\text{при } p_{\text{O}_2} = 1 \text{ атм}).$$

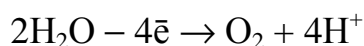
Таблиця 19.1

Потенціал кисневого електроду в різних середовищах

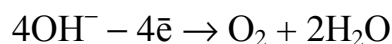
Середовище розчину електроліту (рН)	$\Phi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$
сильнокислий розчин: рН = 0	1,23
нейтральний розчин: рН = 7	0,82
сильнолужний розчин: рН = 14	0,41

Як видно, відновні властивості води посилюються з підвищенням рН розчину. Тому при розгляді анодних процесів при електролізі необхідно враховувати рН розчину електроліту.

Рекомендується записувати рівняння виділення кисню на аноді при електролізі кислих і нейтральних розчинів (рН ≤ 7) як результат окиснення молекул води:



а при електролізі лужних розчинів (рН > 7) – як результат окиснення гідроксид-іонів:



Приклад 19.4. Водний розчин містить аніони F^- , Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , SO_4^{2-} . Визначить, в якій послідовності окиснюватимуться ці аніони при електролізі з інертним анодом (умови стандартні). Окисненою формою SO_4^{2-} є персульфат-іон $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Розв'язання. Випишемо табличні значення стандартних потенціалів вказаних аніонів:

	$\text{F}_2/2\text{F}^-$	$\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$	$\text{Br}_2/2\text{Br}^-$	$\text{I}_2/2\text{I}^-$	S/S^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/2\text{SO}_4^{2-}$
$\varphi^\circ, \text{В}$	2,87	1,36	1,09	0,54	-0,51	2,01

Порівняємо ОВ-потенціал води (кисневого електроду), що дорівнює 0,82 В в нейтральному середовищі, з потенціалами заданих аніонів. Як видно, сульфат-іон SO_4^{2-} і фторид-іон F^- , що мають значно вищий потенціал, ніж вода, не можуть окиснюватися в її присутності. Сульфід- і йодид-аніони окиснюються раніше води в наступній послідовності: S^{2-} , I^- .

Бромід- і хлорид-аніони Br^- і Cl^- мають вищі ОВ-потенціали, ніж вода. Проте практика показує, що за звичайних умов електролізу хлор і бром все ж таки виділяються на аноді. Пояснюється це значно більшим

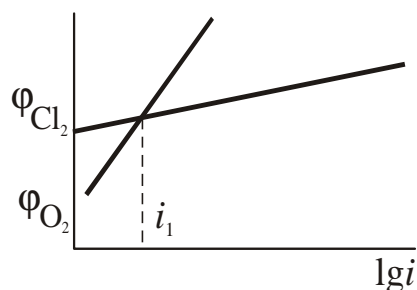


Рис.19.3. Поларизаційні діаграми анодного виділення кисню і хлору

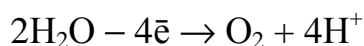
перенапруженням анодного окиснення кисню, ніж вказаних галогенів. Дійсно, з аналізу поляризаційних діаграм (рис.19.3) видно, що потенціал кисневого електроду зростає швидше, ніж хлорного із збільшенням густини струму. Лише при дуже малому струмі відбувається виділення на аноді кисню ($\varphi_{\text{O}_2} < \varphi_{\text{Cl}_2}$). Враховуючи, що практично електроліз проводять при струмі значно більшому i_1 , анодному

окисненню, в основному, піддаються аніони галогену, а не молекули води.

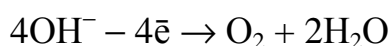
Таким чином, з урахуванням перенапружень аніони окиснюються на аноді в наступній послідовності: S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^- . Після практично повного окиснення хлорид-аніонів почнеться окиснення води з виділенням на аноді кисню.

При вирішенні учбових завдань можна користуватися наступними практичними рекомендаціями для визначення черговості окиснення частинок на інертному аноді при електролізі водних розчинів:

1. В першу чергу окиснюються аніони безкисневих кислот (окрім F^-);
2. Якщо таких аніонів в розчині немає, в окисненні беруть участь молекули води



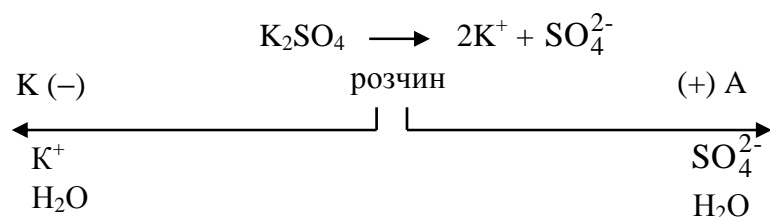
або іони OH^- , якщо розчин електроліту лужний ($\text{pH} > 7$)



3. Кисневмісні аніони (SO_4^{2-} , NO_3^- та ін.), особливо ті, що містять елемент у вищому ступені окиснення, не окиснюються з водних розчинів, як такі, що мають дуже високі ОВ-потенціали.

Приклад 19.5. Напишіть рівняння електродних реакцій, що перебігають при електролізі з нерозчинним анодом розчину K_2SO_4 . Які продукти утворюються при цьому в прикатодному і прианодному просторах?

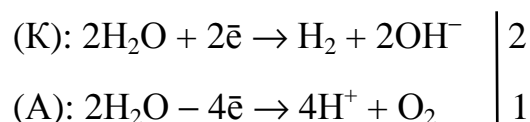
Розв'язання. Складаємо схему електролізу



Калій відноситься до групи металів, що мають значно нижчий потенціал, ніж вода ($\varphi_{\text{K}^+/\text{K}}^0 = -2,93 \text{ В}$). Тому на катоді відбуватиметься відновлення молекул води до водню.

На аноді перебігає окиснення молекул води, оскільки потенціал окиснення кисневмісного аніона SO_4^{2-} дуже високий.

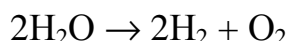
Записуємо електронні рівняння електродних процесів:



і сумарно

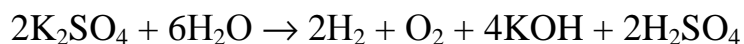


Якщо катодний і анодний простори в електролітичній ванні не розділені, іони H^+ і OH^- асоціюють в молекули води і сумарне рівняння буде таким



Як видно, в цьому випадку відбувається електрохімічне розкладання розчинника – води, що супроводжується виділенням водню на катоді і кисню на аноді. Розчинена сіль забезпечує достатньо високу електропровідність розчину.

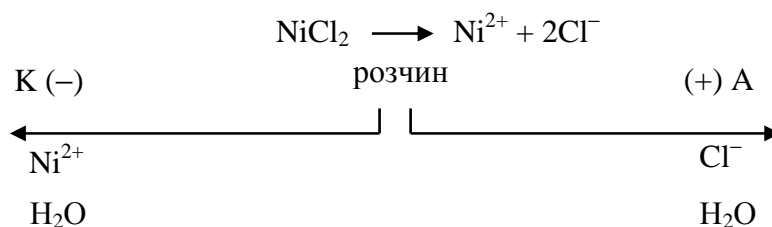
У відсутність перемішування і особливо при розділенні у ванні катодного і анодного просторів у катода іони K^+ і OH^- дають розчин лугу KOH . У анода накопичується сірчана кислота унаслідок наявності в розчині аніонів SO_4^{2-} і катіонів H^+ . Сумарне рівняння хімічної реакції, що перебігає при електролізі з розділеними електродними просторами, має вигляд:



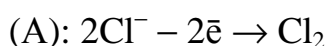
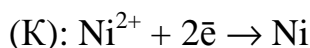
Контрольне питання. Які з галогенів отримують електролізом розплавленого електроліту, а не розчину? Чому?

Приклад 19.6. Напряга електролізу розчину NiCl_2 з платиновими електродами дорівнює 1,85 В (умови стандартні). Умови електролізу такі, що на катоді осідає нікель. Розрахуйте величину поляризаційних і омичних втрат.

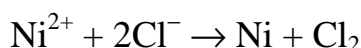
Розв'язання. Даний випадок відноситься до електролізу з нерозчинним анодом. Складаємо схему процесу



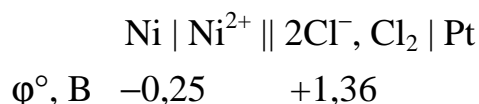
За умовою на катоді відновлюються катіони Ni^{2+} . На аноді іони Cl^- як аніони безкисневої кислоти окиснюються раніше води



і сумарно



Продукти електролізу утворюють гальванічну пару, яка створює проти-ерс



Виходячи з величин ОВ-потенціалів, анодом в цьому елементі є нікелевий електрод, катодом – хлорний. Величина стандартної ерс елемента складає

$$E^\circ = \varphi_{\text{K}}^\circ - \varphi_{\text{A}}^\circ = 1,36 - (-0,25) = 1,61 \text{ В.}$$

Це і є напряга розкладання розчину NiCl_2 за стандартних умов. Як видно, діюча напряга електролізу більша E° на 0,24 В ($1,85 - 1,61 = 0,24$ В), що і складає величину сумарних (поляризаційних і омичних) втрат при електролізі.

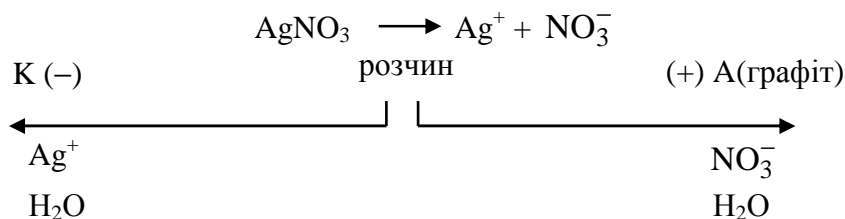
Електроліз з розчинним анодом

Якщо ОВ-потенціал металевого анода нижчий, ніж потенціал води і інших відновників, що є в наявності у прианодному просторі, то окисненню

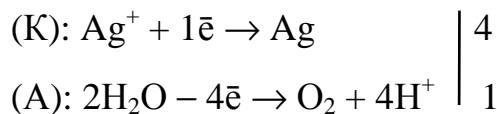
піддається метал анода. Як розчинні електроди можна використовувати багато металів, навіть такі малоактивні, як мідь, срібло та інші.

Приклад 19.7. Напишіть рівняння електродних реакцій, що перебігають при електролізі водного розчину нітрату срібла: а) з графітовим анодом; б) із срібним анодом.

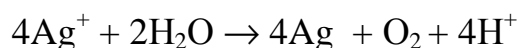
Розв'язання. а) Складаємо схему електролізу з графітовим (інертним) анодом



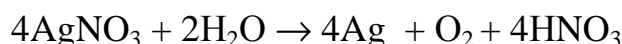
Срібло відноситься до групи металів, що мають значно вищий потенціал, ніж потенціал води ($\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,80 \text{ В}$). Тому на катоді відбувається відновлення катіонів Аргентуму. На аноді молекули води окиснюються раніше кисневмісних кислотних залишків NO_3^- .



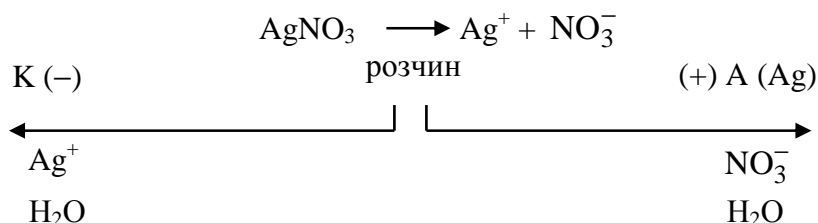
і сумарно



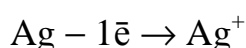
У молекулярному вигляді



б) Схема електролізу із срібним анодом:



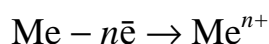
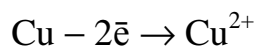
У цьому випадку на катоді перебігає той же процес. Анодне окиснення буде іншим. Оскільки потенціал срібного електроду нижчий, ніж у води (особливо з урахуванням великого перенапруження при анодному виділенні кисню) і аніонів NO_3^- відбувається окиснення матеріалу анода



Контрольне питання. Складіть сумарне рівняння електролізу в останньому прикладі. Чи дійсно електроліз Ag_2SO_4 із срібним анодом зводиться до перенесення металу з анода на катод і що при цьому концентрація електроліту залишається незмінною?

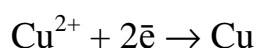
Електроліз з розчинним анодом широко використовується в техніці для отримання чистих металів, для нанесення металевих покриттів, для очищення міді, нікелю, срібла і інших металів від домішок. Так, електрохімічний спосіб очищення (рафінування) «чорнової» міді проводять електролізом розчину солі $\text{Cu}(\text{II})$, використовуючи як розчинний анод чорнову мідь, а як катод – чисту мідь.

Метали домішок, що є активнішими за мідь, при напрузі електролізу, достатній для окиснення міді, разом з нею окиснюватимуться на аноді і переходитимуть у розчин



де Me – металічна домішка в чорновій міді. Домішки благородних металів, наприклад, золота і срібла, не піддаються в цьому випадку анодному розчиненню, і в ході процесу осідають у анода, утворюючи анодний шлам, який періодично витягують з електролітичної ванни.

Катодному відновленню піддаються тільки іони Cu^{2+} , які мають більше значення ОВ-потенціалу, ніж катіони домішок активніших металів



В результаті цих процесів на мідному катоді осідає чиста мідь. Катіони металів домішок з меншим, ніж у міді, ОВ-потенціалом, накопичуються в розчині. У зв'язку з цим електроліт періодично міняють.

Кількісні закони електролізу

Кількісні співвідношення електролізу знаходять своє відображення в законах М.Фарадея, які можна сформулювати так:

а) *Маса речовини, що утворюється при електролізі, прямо пропорційна кількості електрики, що пройшла через електроліт;*

б) *При електролізі рівні кількості електрики приводять до перетворення еквівалентних кількостей речовин.*

За суттю, закони Фарадея є формулюванням закону еквівалентів для електролізу: число еквівалентів речовини A , що утворюється або

розкладається при електролізі, дорівнює числу еквівалентів пропущеної через електроліт електрики:

$$n_{\text{екв}}(A) = n_{\text{екв}}(Q)$$

Еквівалентом електрики є елементарний заряд, що дорівнює заряду електрона або інших одноразово заряджених частинок. Звідси випливає, зокрема, що еквівалентом електрона є сам електрон. Оскільки заряд одного моля електронів є стала Фарадея $F = 9,65 \cdot 10^4$ Кл/моль, то число моль еквівалентів електрики дорівнює

$$n_{\text{екв}}(Q) = \frac{Q}{F} = \frac{I \cdot \tau}{F}$$

де $Q = I \cdot \tau$ – кількість електрики (заряд) Кл; I – ток, А; τ – час пропускання струму, с.

Приклад 19.8. Касетний магнітофон споживає струм 150 мА. Знайдіть число моль еквівалентів електрики, яку повинне виробити його джерело живлення за одну годину.

Розв'язання. Застосовуючи приведене вище співвідношення, отримуємо

$$n_{\text{екв}}(Q) = n_{\text{екв}}(\bar{e}) = \frac{I \cdot \tau}{F} = \frac{150 \cdot 10^{-3} \cdot 3600}{96500} = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Контрольні питання. Чому дорівнює еквівалент іона із зарядом z ? Скільки моль еквівалентів речовини виділиться на електроді після пропускання через електролітичну комірку 96500 кулонів електрики?

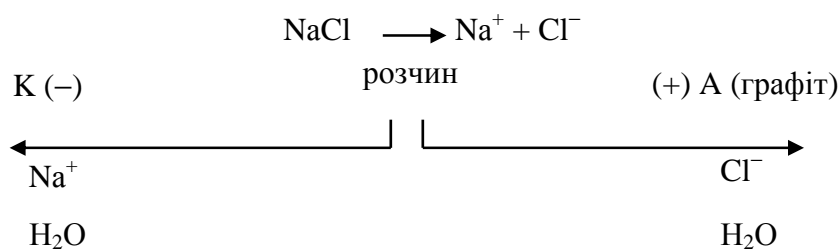
Використовуючи відомі вирази числа моль еквівалентів через масу m або об'єм V (для газу) речовин, отримаємо наступний запис законів Фарадея:

$$\frac{m}{M_{\text{екв}}} = \frac{Q}{F}; \quad \frac{V}{V_{\text{екв}}} = \frac{Q}{F}$$

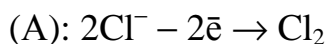
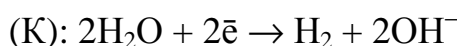
де $M_{\text{екв}}$ і $V_{\text{екв}}$ – відповідно молярна маса і об'єм еквівалента.

Приклад 19.9. Розрахуйте маси, а для газоподібних продуктів – і об'єми за н.у. речовин, які можна отримати електролізом водного розчину хлориду натрію з інертним анодом при струмі 4 А протягом 30 хв.

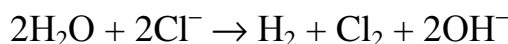
Розв'язання. Складаємо схему електролізу



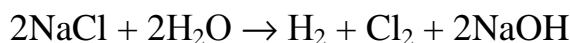
Натрій відноситься до групи металів, що мають значно нижчий ОВ-потенціал ($\varphi_{\text{Na}^+/\text{Na}}^0 = -2,71 \text{ В}$), ніж вода. Тому на катоді молекули води відновлюються до водня. На аноді окиснюються безкисневі кислотні залишки – іони Хлора:



і сумарно



В молекулярному вигляді:



В результаті електролізу на катоді виділяється водень, на аноді – хлор, а в розчині у катода утворюється NaOH. (Слід відзначити, що електроліз розчинів хлоридів лужних металів широко застосовується в техніці для отримання найважливіших продуктів: H_2 , Cl_2 і лугів).

Використовуємо закон Фарадея для розрахунку чисел моль еквівалентів речовин, що утворюються при електролізі

$$n_{\text{екв}}(A) = n_{\text{екв}}(Q) = \frac{I \cdot \tau}{F} = \frac{4 \cdot 30 \cdot 60}{96500} = 0,0746 \text{ моль.}$$

Для розрахунку мас або об'ємів продуктів електролізу використовуємо відомі співвідношення:

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

звідки

$$m(A) = M_{\text{екв}}(A) \cdot n_{\text{екв}}(A) \quad \text{і} \quad V(A) = V_{\text{екв}}(A) \cdot n_{\text{екв}}(A)$$

Оскільки $M_{\text{екв}}(\text{NaOH}) = 40,0 \text{ г/моль}$, $M_{\text{екв}}(\text{H}_2) = 1,00 \text{ г/моль}$, $M_{\text{екв}}(\text{Cl}_2) = 35,5 \text{ г/моль}$, отримуємо

$$m(\text{NaOH}) = 40 \cdot 0,0746 = 2,98 \text{ г};$$

$$m(\text{H}_2) = 1,00 \cdot 0,0746 = 0,0746 \text{ г};$$

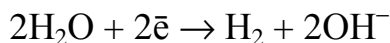
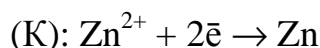
$$m(\text{Cl}_2) = 35,5 \cdot 0,0746 = 2,65 \text{ г}.$$

Оскільки для водня і хлора молярний об'єм еквівалентів однаковий і дорівнює (при н.у.) $V_{\text{екв}} = 11,2$ л/моль, то

$$V_0(\text{H}_2) = V_0(\text{Cl}_2) = 11,2 \cdot 0,0746 = 0,836 \text{ л}.$$

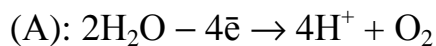
Приклад 19.10. Розрахуйте, як зміниться маса цинку у водному розчині $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ при електролізі: а) з графітовим анодом, б) з цинковим анодом, якщо електроліз проводиться протягом однієї години при струмі 20 А, причому вихід за струмом цинку на катоді складає 60%, а на аноді – 100%.

Розв'язання. а) На катоді в обох випадках відбувається відновлення як катіонів цинку, так і молекул води, оскільки вихід за струмом цинку менше 100%



Маса цинку $m_p(\text{Zn})$ у розчині зменшиться за рахунок виділення його на катоді: $\Delta m_p(\text{Zn}) = -\Delta m_k(\text{Zn})$.

Процес на аноді не пов'язаний зі зміною кількості цинку у розчині, оскільки в цьому випадку відбувається окиснення молекул води, а не кисневмісних аніонів NO_3^-



Для визначення $m_p(\text{Zn})$ розрахуємо спочатку число моль еквівалентів електрики, витраченої на електроліз:

$$n_{\text{екв}}(Q) = \frac{I \cdot \tau}{F} = \frac{20 \cdot 3600}{96500} = 0,746 \text{ моль}$$

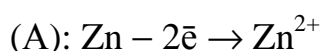
З них на відновлення цинку витрачається 60%:

$$n_{\text{екв}}^{\text{Zn}}(Q) = 0,746 \cdot 0,60 = 0,448 \text{ моль}.$$

Стільки ж, згідно закону Фарадея, повинно відновитися еквівалентів цинку. Оскільки $M_{\text{екв}}(\text{Zn}) = 65,4/2 = 32,7$ г/моль, то зміна (зменшення) маси цинку в розчині складає

$$\Delta m_{\text{р}}(\text{Zn}) = -\Delta m_{\text{к}}(\text{Zn}) = -32,7 \cdot 0,448 = -14,6 \text{ г.}$$

б) При електролізі з розчинним цинковим анодом відновні процеси на катоді залишаться такими ж. Анодний процес буде іншим – в цьому випадку окиснюється сам анод:



В результаті цього процесу маса цинку в розчині збільшується. Оскільки вихід за струмом цинку на аноді дорівнює 100%, то вся витрачена на електроліз електрика витрачається на окиснення цинку. Отже, маса цинку, що переходить в розчин з анода, складає:

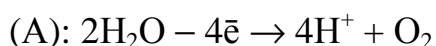
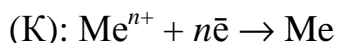
$$\Delta m_{\text{а}}(\text{Zn}) = 32,7 \cdot 0,746 = 24,4 \text{ г}$$

Отже, в даному випадку розчин $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ у електролітичній комірці поповнюється іонами Цинку за рахунок окиснення анода і збіднюється ними за рахунок відновлення катіонів Цинку на катоді. У результаті маса цинку в розчині зросте на

$$\Delta m'_{\text{р}}(\text{Zn}) = \Delta m_{\text{а}}(\text{Zn}) - \Delta m_{\text{к}}(\text{Zn}) = 24,4 - 14,6 = 9,8 \text{ г.}$$

Приклад 19.11. При електролізі з інертним анодом розчину сульфату металу (+2), що проводився при струмі 5 А протягом години, на катоді виділилося 5,92 г металу. Який це метал? Розрахуйте масу сульфату, розкладеного при електролізі, і об'єм кисню, що виділився (н.у.).

Розв'язання. Рівняння електродних реакцій, що перебігають при електролізі, мають вигляд



Використовуючи закон Фарадея, визначимо молярну масу еквівалента металу

$$\frac{m(\text{Me})}{M_{\text{екв}}(\text{Me})} = \frac{Q}{F} = \frac{I \cdot \tau}{F}$$

$$M_{\text{екв}}(\text{Me}) = \frac{m(\text{Me}) \cdot F}{I \cdot \tau} = \frac{5,92 \cdot 96500}{5 \cdot 3600} = 31,8 \text{ г.}$$

Оскільки фактор еквівалентності для металу (+2) дорівнює 1/2, молярна маса його атомів

$$M(\text{Me}) = 31,7 \cdot 2 = 63,4 \text{ г/моль.}$$

Ця величина атомної маси відповідає Купруму. Отже, електролізу піддавався розчин CuSO_4 .

Оскільки молярна маса еквівалента CuSO_4 дорівнює:

$$M_{\text{екв}}(\text{CuSO}_4) = \frac{M(\text{CuSO}_4)}{2} = \frac{159,5}{2} = 79,75 \text{ г/моль,}$$

то маса сульфату, розкладеного при електролізі, складає

$$m(\text{CuSO}_4) = \frac{M_{\text{екв}}(\text{CuSO}_4) \cdot I \cdot \tau}{F} = \frac{79,75 \cdot 5 \cdot 3600}{96500} = 14,9 \text{ г}$$

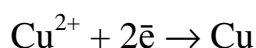
Об'єм кисню (н.у.), що виділяється на інертному аноді, знаходимо за формулою

$$V(\text{O}_2) = \frac{V_{\text{екв}}(\text{O}_2) \cdot I \cdot \tau}{F} = \frac{5,6 \cdot 5 \cdot 3600}{96500} = 1,04 \text{ л.}$$

За кількістю речовин, що утворюються при електролізі, можна за допомогою законів Фарадея розрахувати кількість електрики, пропущеної через електроліт. На цій ідеї засновані кулометри – прилади для вимірювання електричного заряду, що пройшов по електричному колу.

Приклад 19.12. Через електричне коло, що містить включений послідовно мідний кулометр, протягом однієї години пропускали струм. В результаті на катоді кулометра виділилося 3,175 г міді. Визначить кількість пропущеної електрики і середню величину струму в колі.

Розв'язання. Мідний кулометр є електролітичною коміркою, що містить розчин чистої солі міді, тому при пропусканні струму на катоді з виходом 100% виділяється мідь



За масою міді, що виділилася, легко розрахувати кількість пропущеної електрики Q

$$\frac{m(\text{Cu})}{M_{\text{екв}}(\text{Cu})} = \frac{Q}{F}$$

Звідси

$$Q = \frac{m(\text{Cu}) \cdot F}{M_{\text{екв}}(\text{Cu})}$$

Оскільки $M_{\text{екв}}(\text{Cu}) = 63,5/2 = 31,75$ г/моль, то

$$Q = \frac{3,175 \cdot 96500}{31,75} = 9650 \text{ Кл.}$$

За відомим часом електролізу розраховуємо середню величину струму I :

$$I = \frac{Q}{\tau} = \frac{9650}{3600} = 2,68 \text{ А.}$$

20. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ

Перелік умінь: оцінювати активність і стійкість металів в різних середовищах; складати рівняння взаємодії металів з водою, розчинами кислот, лугів і солей; проводити розрахунки за рівняннями хімічних реакцій.

Більшість хімічних реакцій за участю металів є окисно-відновними, в яких роль відновника грає метал. Природно, окисником є речовина, з якою реагує даний метал. З оцінки окисно-відновної активності металу (відновника) і реагенту (окисника) і необхідно починати аналіз можливості взаємодії між ними.

Оцінка активності металів в різних середовищах

Відновна активність металу залежить не тільки від його природи, але і від того середовища, в якому він знаходиться.

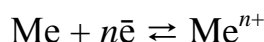
Як кількісну характеристику окисно-відновних властивостей систем Me^{n+}/Me зазвичай розглядають величини їх стандартних окисно-відновних потенціалів φ° (електродних потенціалів металів). Відповідно до зростання значень φ° будують ряд, що за історичних обставин називають **електрохімічним рядом напруг металів** (фрагмент його наведений у табл.20.1). Чим більше величина φ° , тим активнішими відновниками в парі Me^{n+}/Me є атоми металу, а їх катіони – активнішими окисниками.

Таблиця 20.1

**Стандартні електродні потенціали металів
(електрохімічний ряд напруг металів)**

Напівреакція окиснення	$\varphi^\circ, \text{В}$	Напівреакція окиснення	$\varphi^\circ, \text{В}$
$\text{K} - 1\bar{e} \rightarrow \text{K}^+$	-2,93	$\text{Cd} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cd}^{2+}$	-0,40
$\text{Ba} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$	-2,90	$\text{Co} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Co}^{2+}$	-0,28
$\text{Ca} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$	-2,87	$\text{Ni} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$	-0,25
$\text{Na} - 1\bar{e} \rightarrow \text{Na}^+$	-2,71	$\text{Sn} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	-0,14
$\text{Mg} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$	-2,36	$\text{Pb} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$	-0,13
$\text{Be} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Be}^{2+}$	-1,85	$\text{H}_2 - 2\bar{e} \rightarrow 2\text{H}^+$	0,00
$\text{Al} - 3\bar{e} \rightarrow \text{Al}^{3+}$	-1,66	$\text{Cu} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$	+0,34
$\text{Mn} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	-1,18	$\text{Ag} - 1\bar{e} \rightarrow \text{Ag}^+$	+0,80
$\text{Zn} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$	-0,76	$\text{Hg} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Hg}^{2+}$	+0,85
$\text{Cr} - 3\bar{e} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$	-0,74	$\text{Au} - 3\bar{e} \rightarrow \text{Au}^{3+}$	+1,50
$\text{Fe} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	-0,44	$\text{Au} - 1\bar{e} \rightarrow \text{Au}^+$	+1,69

Проте не у всіх випадках стандартний електрохімічний ряд дозволяє правильно порівнювати окисно-відновну активність металів. Величина стандартного електродного потенціалу відповідає рівновазі процесу

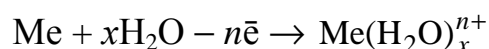


на межі метал–розчин при стандартній концентрації катіонів металу, що дорівнює 1 моль/л. При відхиленні цієї концентрації від стандартної величина ОВ-потенціалу φ змінюється відповідно до рівняння Нернсту:

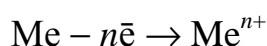
$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Me}^{n+}]$$

Як видно, збільшення $[\text{Me}^{n+}]$ приводить до підвищення потенціалу, а зменшення – до його зниження. Враховуючи це, при оцінці відновної активності металів необхідно звертати увагу на склад реакційної системи. Якщо вона містить частинки, здатні значно змінити концентрацію катіонів металу, то це може привести до істотної зміни ОВ-потенціалу і активності металу.

Кисле середовище ($pH < 7$). У кислому середовищі метал, що утворює розчинну сіль, знаходиться у вигляді гідратованих катіонів $Me(H_2O)_x^{n+}$. Рівняння напівреакції окиснення має вигляд

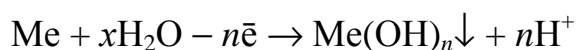


або спрощено



Стандартний електрохімічний ряд (табл.1) в цьому випадку досить добре відображає порівняльну ОВ-активність металів.

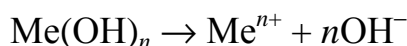
Нейтральне середовище ($pH = 7$). В області $pH \approx 7$ окисненою формою багатьох металів є нерозчинний або мало розчинний у воді гідроксид $Me(OH)_n$ (для деяких металів, що мають нестійкий гідроксид, – оксид). В цьому випадку рівняння напівреакції окиснення металу має вигляд



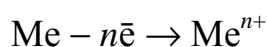
В результаті зв'язування катіонів металу гідроксид-іонами OH^- концентрація Me^{n+} значно знижується – тим значніше, чим менш розчинним і слабкішим є гідроксид $Me(OH)_n$. Тому такі метали мають в нейтральному середовищі нижчі потенціали і є активнішими відновниками, ніж у кислому середовищі.

У таблиці 20.2 наведені величини електродних потенціалів деяких металів в нейтральному середовищі. Значення потенціалів в таблиці 20.2 не є стандартними. Вони розраховані для $pH = 7$, тобто для нестандартної концентрації іонів Гідрогену: $[H^+] = 10^{-7}$ моль/л. Зверніть увагу, що наведений ряд багато в чому відрізняється від стандартного електрохімічного ряду. Наприклад, в нейтральному середовищі хром стає активнішим за цинк, а олово – за залізо.

Лужні і лужно-земельні метали утворюють добре розчинні у воді і практично повністю дисоційовані гідроксиди (луги)



і для них сумарне рівняння напівреакції окиснення



таке ж, як і в кислому середовищі (пояснить, чому цей висновок справедливий і для лужного середовища). Отже, відновна активність лужних і лужно-земельних металів у всіх середовищах – кислому, нейтральному і

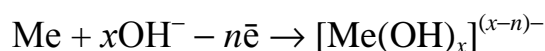
лужному – може бути охарактеризована значеннями їх ОВ-потенціалів в стандартному електрохімічному ряду (табл.20.1).

Таблиця 20.2

**Електродні потенціали металів
у нейтральному середовищі (рН=7)**

Напівреакція окиснення	φ , В
$K - 1e \rightarrow K^+$	-2,93
$Mg + 2H_2O - 2e \rightarrow Mg(OH)_2 + 2H^+$	-2,28
$Be + 2H_2O - 2e \rightarrow Be(OH)_2 + 2H^+$	-2,23
$Sc + 3H_2O - 3e \rightarrow Sc(OH)_3 + 3H^+$	-1,78
$Al + 3H_2O - 3e \rightarrow Al(OH)_3 + 3H^+$	-1,89
$Ti + H_2O - 2e \rightarrow TiO + 2H^+$	-1,72
$2V + 2H_2O - 4e \rightarrow V_2O_2 + 4H^+$	-1,23
$Mn + 2H_2O - 2e \rightarrow Mn(OH)_2 + 2H^+$	-1,14
$Cr + 3H_2O - 3e \rightarrow Cr(OH)_3 + 3H^+$	-1,07
$Ga + 3H_2O - 3e \rightarrow Ga(OH)_3 + 3H^+$	-0,83
$Zn + 2H_2O - 2e \rightarrow Zn(OH)_2 + 2H^+$	-0,81
$W + 2H_2O - 4e \rightarrow WO_2 + 4H^+$	-0,53
$Sn + 2H_2O - 2e \rightarrow Sn(OH)_2 + 2H^+$	-0,51
$Fe + 2H_2O - 2e \rightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+$	-0,46
$H_2 - 2e \rightarrow 2H^+$	-0,41
$Cd + 2H_2O - 2e \rightarrow Cd(OH)_2 + 2H^+$	-0,41
$Co + 2H_2O - 2e \rightarrow Co(OH)_2 + 2H^+$	-0,32
$Ni + 2H_2O - 2e \rightarrow Ni(OH)_2 + 2H^+$	-0,30
$Pb + 2H_2O - 2e \rightarrow Pb(OH)_2 + 2H^+$	-0,14
$2Bi + 3H_2O - 6e \rightarrow Bi_2O_3 + 6H^+$	-0,04
$Cu + 2H_2O - 2e \rightarrow Cu(OH)_2 + 2H^+$	+0,20
$Hg + H_2O - 2e \rightarrow HgO + 2H^+$	+0,51
$Pt + 2H_2O - 2e \rightarrow Pt(OH)_2 + 2H^+$	+0,57
$2Ag + H_2O - 2e \rightarrow Ag_2O + 2H^+$	+0,76
$2Au + 3H_2O - 6e \rightarrow Au_2O_3 + 6H^+$	+1,04

Лужне середовище ($pH > 7$). Висока концентрація іонів OH^- у лужному середовищі сприяє утворенню комплексних аніонів $[Me(OH)_x]^{(x-n)-}$, де x – число OH^- -іонів, n – ступінь окиснення металу. Насичені гідроксокомплекси характерні для металів, гідроксиди яких проявляють амфотерні властивості (Be, Al, Zn, Sn, Pb та інші). Напівреакція окиснення в цьому випадку має вигляд:



При утворенні гідроксокомплексів зазвичай відбувається міцніше приєднання катіона металу Me^{n+} , ніж при утворенні гідроксиду в нейтральному середовищі. Це приводить до значного зниження ОВ-потенціалу металу (табл.20.3). Тому всі вказані метали як відновники істотно активніші в лужному середовищі, ніж в нейтральному і кислому (порівняйте дані табл.20.1, 20.2, 20.3).

Приведені в табл.20.3 значення потенціалів необхідно використовувати при з'ясуванні відношення металів до реагентів в лужному середовищі.

Таблиця 20.3

**Електродні потенціали
деяких металів в лужному середовищі ($pH=14$)**

Напівреакція окиснення	ϕ , В
$Be + 4OH^- - 2\bar{e} \rightarrow [Be(OH)_4]^{2-}$	-2,62
$Al + 4OH^- - 3\bar{e} \rightarrow [Al(OH)_4]^-$	-2,35
$Zn + 4OH^- - 2\bar{e} \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$	-1,22
$Sn + 4OH^- - 2\bar{e} \rightarrow [Sn(OH)_4]^{2-}$	-0,91
$H_2 - 2\bar{e} \rightarrow 2H^+$	-0,83
$Pb + 4OH^- - 2\bar{e} \rightarrow [Pb(OH)_4]^{2-}$	-0,54

Вплив комплексоутворення на величину електродного потенціалу металу. Утворення гідроксокомплексів є окремим випадком комплексоутворення. Зниження електродного потенціалу металу відбувається і у випадках, коли розчин містить інші ліганди (не тільки OH^-),

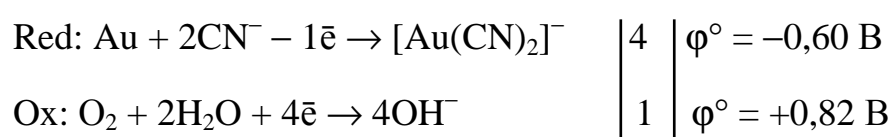
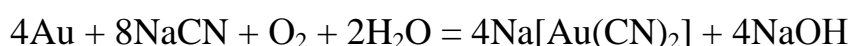
здатні з катіоном металу утворювати стійкий комплекс. Такими лігандами є аніони CN^- , Br^- , Cl^- , I^- , молекули NH_3 та ін.

Нижче як приклад наведені величини стандартного електродного потенціалу для системи Au^+/Au у середовищах з різними лігандами

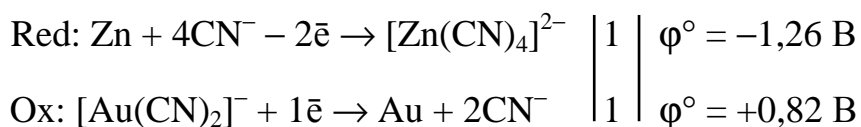
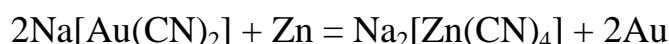
	$\varphi^\circ, \text{В}$
$[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_x]^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Au} + x\text{H}_2\text{O}$	+1,69
$[\text{AuBr}_2]^- + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Au} + 2\text{Br}^-$	+0,96
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Au} + 2\text{CN}^-$	-0,60

Як видно, заміна молекул води в гідратованому іоні $[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_x]^+$ на ліганди Br^- і CN^- , які створюють з катіоном Au^+ стійкі (особливо ціанидні) комплекси, приводить до різкого – більш ніж на два вольти для ціанид-іонів – зниженню електродного потенціалу металу. В результаті золото у водному розчині, що містить ліганди CN^- , стає досить активним металом.

Ця обставина використовується, наприклад, при добуванні золота з руд. Якщо руду, що містить золото, обробити розчином ціаниду натрію NaCN , то у присутності кисню відбувається окиснення золота з утворенням комплексних аніонів $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$:



Як видно, завдяки зменшенню ОВ-потенціалу золота, стає термодинамічно можливим його окиснення киснем. З отриманого розчину золото відновлюють цинком:



У таблиці 20.4 наведені величини стандартних потенціалів ряду металів в рівновазі з утвореними ними комплексними іонами.

Таблиця 20.4

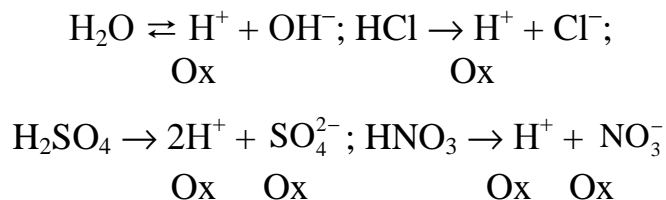
**Стандартні електродні потенціали деяких *d*-елементів,
катиони яких зв'язані в комплексні іони**

Система	φ° , В
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{CN}^-$	-1,26
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{NH}_3$	-1,03
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cd} + 4\text{CN}^-$	-1,03
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cd} + 4\text{NH}_3$	-0,60
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Co} + 6\text{NH}_3$	-0,42
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ni} + 6\text{NH}_3$	-0,47
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- + 1\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	-0,43
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu} + 4\text{NH}_3$	-0,05
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + 1\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu} + 2\text{NH}_3$	-0,12
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + 1\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	-0,31
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 1\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{NH}_3$	+0,57
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg} + 4\text{CN}^-$	-0,37
$[\text{HgI}_4]^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg} + 4\text{I}^-$	-0,01
$[\text{HgCl}_4]^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg} + 4\text{Cl}^-$	+0,48
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + 1\bar{e} \rightleftharpoons \text{Au} + 2\text{CN}^-$	-0,60
$[\text{AuBr}_2]^- + 1\bar{e} \rightleftharpoons \text{Au} + 2\text{Br}^-$	+0,96
$[\text{AuBr}_4]^- + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Au} + 4\text{Br}^-$	+0,87
$[\text{AuCl}_4]^- + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	+1,0

Таким чином, активність атомів металів як відновників і їх катіонів як окисників істотно залежить від середовища, в якому знаходиться метал.

Оцінка активності окисників

Нижче вказані іони, що є потенційними окисниками (Ох) в наступних реагентах



Як видно, окисні властивості води і соляної кислоти обумовлені тільки іонами Гідрогену H^+ . Активність цього окисника залежить від величини рН розчину

$$\Phi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{ рН}$$

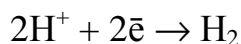
(При $\text{рН} = 0$, тобто в сильноокислому розчині, $\Phi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,0 \text{ В}$, у нейтральному середовищі ($\text{рН} = 7$) $\Phi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,41 \text{ В}$, а в сильнолужному ($\text{рН} = 14$) потенціал знижується до $\Phi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,83 \text{ В}$).

Сірчана і азотна кислоти містять по два потенційно можливих окисника: катіони Гідрогену і аніони кислотних залишків. Останні проявляють окисні властивості за рахунок Сульфуру і Нітрогену, що мають вищі ступені окиснення (S^{+6} і N^{+5}).

У сірчаній кислоті залежно від умов окисником може бути або H^+ (розведена кислота), або кислотний залишок (концентрована кислота). В азотній кислоті окисна активність NO_3^- значно вище, ніж H^+ . Тому і розведена, і концентрована HNO_3 окиснює метали аніоном NO_3^- .

З цього впливає наступне:

а) У реакціях металів з водою, розчинами соляної і сірчаної кислот одним з продуктів реакції є молекулярний водень:



б) При взаємодії металів з азотною (розведеною і концентрованою) і концентрованою сірчаною кислотами вільний водень, як правило, не виділяється. Катіони Гідрогену в цих реакціях переходять в молекули води.

Оцінка активності металу (відновника) і реагенту (окисника) необхідна для з'ясування термодинамічної можливості взаємодії між ними, умовою якої

є зменшення енергії Гіббса ($\Delta G < 0$). Для ОВР це рівнозначно позитивному значенню ерс реакції E : $E > 0$ або, що те ж саме, умові: $\varphi_{\text{Ox}} > \varphi_{\text{Red}}$.

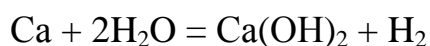
Проте, термодинамічна можливість реакції сама по собі ще не означає, що вона перебігатиме з достатньою швидкістю. Всі дані реакції є гетерогенними і перебігають на поверхні металу. Від того, чи накопичуються продукти реакції на цій поверхні, залежить наявність контакту між металом і реагентом, що і визначає кінець кінцем швидкість процесу. Якщо поверхня металу покривається щільними плівками продуктів реакції (оксидними, гідроксидними, сольовими та іншими), то підведення реагенту до металу утруднюється і реакція гальмується або практично припиняється. Про такі реакції говорять, що вони перебігають «в перший момент».

Приклад 20.1. Чи взаємодіють з водою наступні метали: срібло, алюміній, кальцій?

Розв'язання. Використовуючи табл. 20.1 і 20.2, складаємо рівняння припускаємих напівреакцій для даних взаємодій (у кожному з них окисником є вода):



Порівняння потенціалів узятих металів і іонів H^+ у нейтральному середовищі показує, що термодинамічно можлива взаємодія води з кальцієм і алюмінієм ($E = (\varphi_{\text{Ox}} - \varphi_{\text{Red}}) > 0$), але не зі сріблом ($E < 0$)



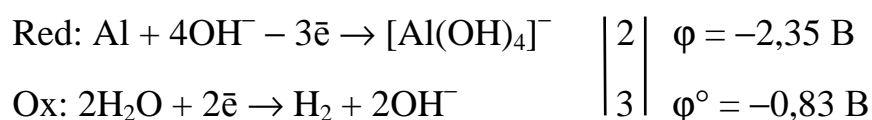
Проте враховуючи розчинність продуктів, що утворюються, робимо висновок, що з алюмінієм реакція практично не перебігає, оскільки Al(OH)_3 нерозчинний і тому гальмує реакцію на поверхні металу. Гідроксид кальцію розчинний у воді і переходить в розчин, що забезпечує постійний контакт між реагуючими речовинами.

Узагальнюючи розглянутий приклад, можна прийти до висновку, що з водою взаємодіють метали, що мають $\varphi < -0,41$ В, причому гідроксиди цих металів мають бути розчинні у воді. Цим двом умовам задовольняють лужні, лужно-земельні і деякі інші метали, наприклад, лантан і талій.

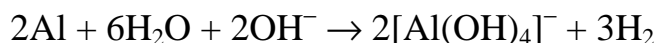
Приклад 20.2. Чому алюміній розчиняється в розчині луку?

Розв'язання. У сильнолужному розчині, на відміну від води, окисненою формою алюмінію є не нерозчинний гідроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$, а добре розчинний гідроксоалюмінат $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ або $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$. Це пояснюється амфотерним характером гідроксиду алюмінія, тобто здатністю алюмінію, залежно від рН, знаходитися у водному розчині як у вигляді катіонів (основних залишків), так і аніонів (кислотних залишків).

Рівняння напівреакцій взаємодії з водою мають вигляд



і рівняння ОВР



Ця реакція термодинамічно можлива: $E = -0,83 - (-2,35) = +1,52 \text{ В} > 0$. Крім того, вона не гальмується нерозчинним продуктом і перебігає з достатньою швидкістю.

Таким чином, як видно з розв'язання прикладів 20.1 і 20.2, алюміній практично стійкий у воді, але нестійкий в лугах.

В учбовій літературі реакцію алюмінію з водним розчином луку часто представляють постадійно:

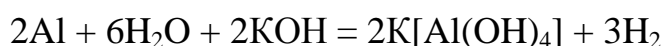
а) взаємодія металу з водою



б) розчинення амфотерного гідроксиду лугом



і сумарно



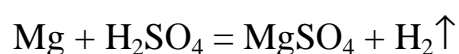
У такій інтерпретації роль луку зводиться до усунення з поверхні металу нерозчинного гідроксиду, який перешкоджає подальшій взаємодії

металу з водою. Проте не слід думати, що на поверхні металу дійсно спочатку накопичується, а потім розчиняється шар нерозчинного гідроксиду. Фактично там відразу ж утворюються алюмінат-іони.

Можна зробити висновок, що з розчинами лугів взаємодіють (окрім металів, що реагують з розчинником – водою) метали з $\varphi < -0,83$ В (при рН = 14), причому гідроксиди цих металів мають бути амфотерними. П'ять з таких металів, що найчастіше зустрічаються, вказані в табл.20.3.

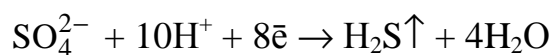
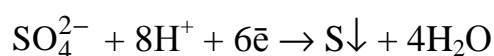
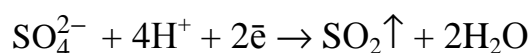
Приклад 20.3. Складіть рівняння реакцій міді і магнію з розведеною і концентрованою сірчаною кислотою.

Розв'язання. У розведеній H_2SO_4 , як і у воді, окисником є катіони H^+ , але їх концентрація в цьому випадку значно вище і тому можна прийняти, що $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} \approx 0,0$ В. Враховуючи, що потенціали систем Cu^{2+}/Cu і Mg^{2+}/Mg відповідно дорівнюють $+0,34$ і $-2,37$ В, приходимо до висновку, що, з термодинамічної точки зору, з розведеною H_2SO_4 з даних двох металів може взаємодіяти тільки магній



Сульфат магнію, що утворюється, розчинний у воді і не накопичується на поверхні металу. Тому ця реакція не гальмується її продуктами.

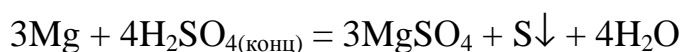
У концентрованій H_2SO_4 окисником є S^{+6} у кислотному залишку – сульфат-іоні. Це досить активний окисник – особливо, якщо врахувати, що в концентрованій сірчаній кислоті утворюються також інші аніони, що мають значно більший ОВ-потенціал. Тому з концентрованою H_2SO_4 взаємодіють навіть такі малоактивні метали, як мідь, срібло і ртуть. Продуктами взаємодії є сульфат металу, вода і відновлена форма окисника, причому різна в залежності від активності металу: SO_2 – у разі малоактивного металу; S і H_2S – якщо метал активний



Звичайно, немає різкої межі, що розділяє активні і малоактивні метали. До останніх умовно можна віднести метали, які розташовані у ряді напруг, починаючи приблизно з кадмію.

Найчастіше при взаємодії металу (особливо активного) з концентрованою H_2SO_4 утворюється не один, а суміш декількох продуктів відновлення сірчаної кислоти – в різному кількісному співвідношенні залежно від активності металу і концентрації кислоти. В учбових завданнях потрібно зазвичай вказувати переважний продукт відновлення.

Виходячи з цього, магній як дуже активний метал при взаємодії з концентрованою сірчаною кислотою утворює в основному H_2S і сірку, а мідь – SO_2

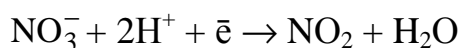


Контрольне питання. Чому свинець не розчиняється у воді, погано розчиняється в соляній кислоті, практично нерозчинний у розведений сірчаній, але розчиняється в слабкій оцетовій кислоті?

Приклад 20.4. Якої азотної кислоти – розведеної або концентрованої – необхідно більше для розчинення однакових наважок срібла?

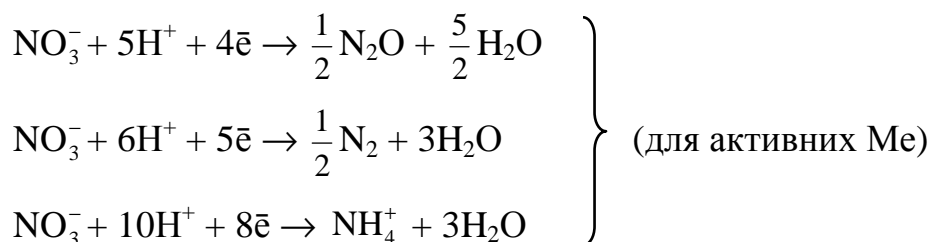
Розв'язання. В азотній кислоті окисником є нітрат-іон NO_3^- . Це сильний окисник з ОВ-потенціалом від 0,8 до 1,0 В. Крім того, нітрати більшості металів добре розчинні. Тому азотна кислота – кращий розчинник металів.

Продуктами реакції є нітрат металу, вода і один з продуктів відновлення азотної кислоти. Якщо HNO_3 концентрована, то вона відновлюється переважно до NO_2 практично незалежно від активності металу

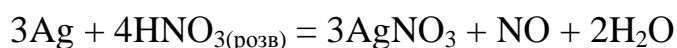
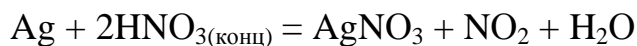


Розведена азотна кислота відновлюється тим глибше (до нижчих ступенів окиснення Нітрогену), чим активніше метал





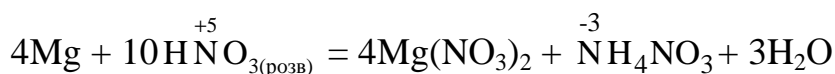
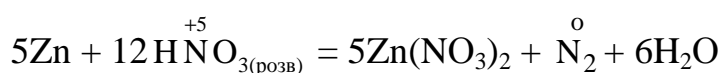
Виходячи з цього, срібло, як малоактивний метал, діє з HNO_3 таким чином



Згідно цим рівнянням, на один моль атомів Аргентуму потрібно 2 моль HNO_3 концентрованої і $4/3$ моль HNO_3 розведеної. Як видно, якщо мати на увазі число моль HNO_3 , концентрованої кислоти потрібно більше, ніж розведеної. Але це не означає, звичайно, що і за об'ємом концентрованої кислоти буде потрібно більше, ніж розведеної.

При взаємодії металів з розведеною азотною кислотою, як і з концентрованою сірчаною, зазвичай утворюються суміші різних продуктів її відновлення. Чим активніше метал, тим більше в суміші продуктів частка сполук з нижчим ступенем окиснення Нітрогену, тобто більш глибоко відновлених форм окисника. При взаємодії з малоактивними металами, розташованими у ряді напруг, починаючи приблизно з кадмію, основним продуктом відновлення розведеної азотної кислоти є NO ; при взаємодії з активнішими металами, наприклад, цинком, марганцем, берилієм – N_2O або N_2 , а при взаємодії з дуже активними металами, наприклад, з магнієм – аміак NH_3 , який, взаємодіючи з азотною кислотою, переходить в нітрат амонію NH_4NO_3 .

Ці рекомендації і слід використовувати при складанні конкретних рівнянь реакцій. Наприклад



Контрольне питання. Чому при взаємодії металів з соляною кислотою водень виділяється, з азотною – водень не виділяється, а з

сірчаною виділяється, якщо кислота розведена, або не виділяється, якщо кислота концентрована?

Узагальнюючи розглянутий вище матеріал, можна умовно розділити всі метали за їх активністю, що оцінюється за величиною стандартного електродного потенціалу, на наступні п'ять груп:

I група	– дуже активні метали	$\varphi^\circ < -2,5 \text{ В}$
II група	– активні метали	$-2,5 \text{ В} < \varphi^\circ < -0,7 \text{ В}$
III група	– малоактивні метали	$-0,7 \text{ В} < \varphi^\circ < 0,0 \text{ В}$
IV група	– неактивні метали	$0,0 \text{ В} < \varphi^\circ < +1,0 \text{ В}$
V група	– благородні метали	$+1,0 \text{ В} < \varphi^\circ$

Таблиця 20.5

**Продукти взаємодії металів з водою,
водними розчинами лугів і кислот при кімнатній температурі**

	Групи металів				
	I	II	III	IV	V
H_2O	луг + H_2	–*	–	–	–
$\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$ (луг)	луг + H_2	для Be, Al, Zn, Sn, Pb $[\text{Me}(\text{OH})_x]^{(x-n)-} + \text{H}_2$		–	–
HCl , H_2SO_4 (розв)	хлорид, сульфат** + H_2			–	–
H_2SO_4 (конц)	сульфат + $\text{H}_2\text{O} + \dots$ H_2S $(\text{H}_2\text{S}); \text{S}; \text{SO}_2$ SO_2			–	–
HNO_3 (конц)	нітрат (іноді гідроксид або оксид)*** + $\text{H}_2\text{O} + \dots$ NO_2 ($\text{N}_2; \text{N}_2\text{O}$) NO_2				–
HNO_3 (розв)	нітрат + $\text{H}_2\text{O} + \dots$ NH_3 (NH_4NO_3) $(\text{NH}_4\text{NO}_3); \text{N}_2; \text{N}_2\text{O}$ NO				–

Примітки: * – прочерк в таблиці означає відсутність взаємодії;

** – за умови, що хлорид або сульфат металу розчинний;

*** – деякі метали при взаємодії з концентрованою HNO_3 окиснюються до гідроксидів (V, Re, Tc та ін.) або оксидів (Ti).

У таблиці 20.5, зручною для учбових цілей, показані можливість перебігу і продукти реакції металів різних груп з водою і водними розчинами кислот і лугів.

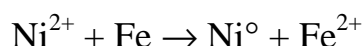
Приклад 20.5. Чи можлива реакція між залізом і водним розчином сульфату нікеля?

Розв'язання. Застосовуючи стандартний підхід до розв'язання цієї задачі, розглянемо величини ОВ-потенціалів. Атоми Феруму в цій реакції є відновником. На роль окисника «претендують» катіони Ni^{2+} і аніони SO_4^{2-} . Активність окисника Ni^{2+} оцінюється величиною $\varphi^\circ = -0,25$ В. Окисні властивості аніонів SO_4^{2-} у нейтральному середовищі, на відміну від кислого, практично не виявляються завдяки істотному зниженню ОВ-потенціалу при підвищенні рН і високому перенапруженню відновлення цього іона.

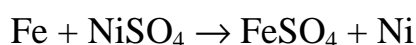
Виходячи з цього, в даній реакції окисником є катіони Ni^{2+} , що мають вищий ОВ-потенціал. Рівняння напівреакцій:



і сумарно



або в молекулярному вигляді



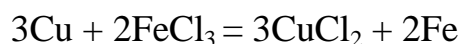
Стандартна ерс реакції складає

$$E^\circ = \varphi_{\text{Ox}}^\circ - \varphi_{\text{Red}}^\circ = -0,23 - (-0,44) = +0,19 \text{ В.}$$

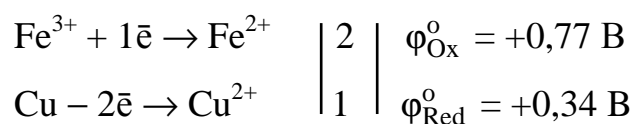
Таким чином, як впливає з останнього прикладу, метал витискає інші метали, що стоять за ним в електрохімічному ряду напруг, з розчинів їх солей.

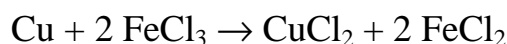
Приклад 20.6. Чи можна розчин FeCl_3 зберігати в мідній тарі?

Розв'язання. Якщо виходити з положення металів у ряді напруг ($\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^\circ = -0,04$ В, $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ = +0,34$ В), то реакція



здається термодинамічно неможливою ($\varphi_{\text{Ox}}^\circ < \varphi_{\text{Red}}^\circ$). Але окисник Fe^{3+} може відновитися не тільки до вільного заліза, але і до катіона Fe^{2+} . Потенціал системи $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (+0,77 В) вище, ніж у міді, і взаємодія стає можливою, але з утворенням інших речовин:





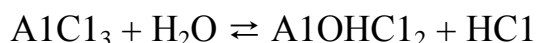
$$E_0 = 0,77 - 0,34 = 0,43 \text{ В} > 0.$$

Як бачимо, зберігати розчин FeCl_3 в мідній тарі не можна.

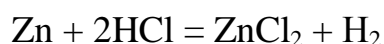
Приклад 20.7. Чи можлива реакція цинку з розчином хлориду алюмінію?

Розв'язання. Здавалося б, така реакція неможлива. Цинк не витискає алюміній з його солі, як випливає з положення цих металів у ряді напруг ($\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1,66 \text{ В}$, $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$).

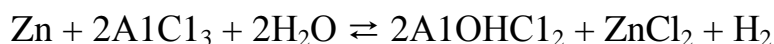
Але все ж таки цинк в розчині AlCl_3 розчиняється. Річ у тому, що він взаємодіє не з катіонами Al^{3+} , а з соляною кислотою – продуктом гідролізу хлориду алюмінію



Цинк взаємодіє за рівнянням



Сумарне рівняння процесу розчинення цинку

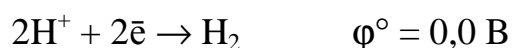


(Чи може в результаті такої взаємодії утворитися гідроксид алюмінію? Напишіть відповідні рівняння реакцій.)

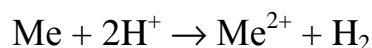
Контрольне питання. Поясніть, чому алюміній взаємодіє з розчином соди Na_2CO_3 ? Складіть рівняння реакцій, що перебігають.

Приклад 20.8. Як залежить стійкість кадмію і цинку у водних розчинах від величини рН?

Розв'язання. У кислому середовищі ($\text{pH} < 7$) обидва метали знаходяться у водному розчині у вигляді катіонів Cd^{2+} і Zn^{2+} . Рівняння напівреакцій їх взаємодій мають вигляд

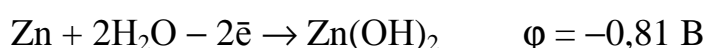
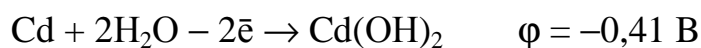


Як видно, і для кадмію, і для цинку термодинамічно можлива взаємодія з іонами H^+



Швидкість цієї гетерогенної реакції пропорційна концентрації катіонів Гідрогену, а вона тим нижче, чим більше рН розчину. Тому в кислому середовищі обидва метали нестійкі, але із зростанням рН швидкість їх розчинення зменшується.

В області рН, близького до 7, окисненою формою даних металів є гідроксиди $\text{Cd}(\text{OH})_2$ і $\text{Zn}(\text{OH})_2$. З урахуванням цього рівняння напівреакцій приймають вигляд:



Як видно, потенціали і металів, і води знижуються в нейтральному середовищі в порівнянні з кислим. Обидві реакції термодинамічно можливі, але їх перебіг гальмується унаслідок утворення на поверхні металів нерозчинних продуктів. Тому і цинк, і кадмій практично не взаємодіють з водними розчинами при $\text{pH} \approx 7$.

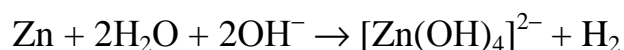
У лужних розчинах ($\text{pH} > 7$) окисненою формою Кадмію є, як і в нейтральному середовищі, гідроксид $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Останній не розчиняється у воді і не взаємодіє з розчином лугу. Тому нерозчинний продукт забезпечує стійкість кадмію як у воді, так і у розчині лугу.

Цього не можна сказати про цинк, гідроксид якого амфотерний. Тому окиснена форма цинку в лужному розчині є розчинним гідроксокомплексом $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. З урахуванням цього рівняння напівреакцій мають вигляд



Як видно, потенціал цинку в лужному середовищі, в порівнянні з нейтральним і, тим більше, кислим різко знижується і, хоча потенціал окисника теж знижується, реакція між цинком і розчином лугу термодинамічно можлива. Реакція перебігає до кінця, оскільки розчинний гідроксокомплекс лужного металу, що утворюється на поверхні цинку, не перешкоджає її перебігу.

Сумарне рівняння реакції має вигляд:



Швидкість цього процесу, як видно з рівняння, пропорційна концентрації іонів OH^- у розчині. Тому стійкість цинку в сильнолужних розчинах знижується із збільшенням рН.

Таким чином, стійкість кадмію у водних розчинах підвищується із зростанням рН, досягаючи граничного значення в області $\text{pH} \approx 7$, а стійкість цинку спочатку підвищується із зростанням рН до ≈ 7 , а при $\text{pH} > 7$ – знижується (рис.20.1).

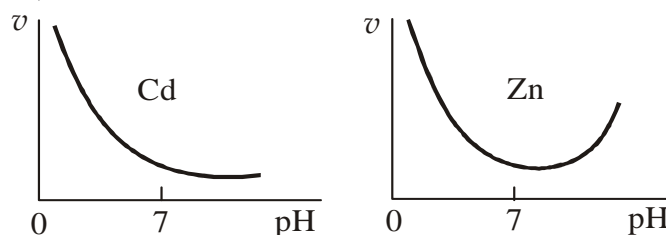


Рис.20.1. Залежність швидкості розчинення кадмію і цинку від рН водного розчину

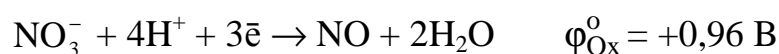
Приклад 20.9. Чому золото не розчиняється в азотній і соляній кислотах, але розчиняється в царській горілці?

Розв'язання. Царська горілка – це суміш концентрованих азотної і соляної кислот у співвідношенні 1:3. У кожному з цих реагентів, узятих окремо, золото стійке: потенціал азотної кислоти ($+0,8 \div 1,2 \text{ В}$) і, тим більше, соляної ($\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,0 \text{ В}$) не достатній для окиснення золота.

У присутності соляної кислоти катіони Au^{3+} утворюють комплексний аніон $[\text{AuCl}_4]^-$. За рахунок цього ОВ-потенціал золота різко знижується:



і стає близьким до потенціалу окисника NO_3^-



Хоча стандартна ерс сумарної реакції



дещо менше нуля ($E^\circ = 0,96 - 1,00 = -0,04 \text{ В}$), у реальних умовах (висока концентрація кислоти) ОВ-потенціал окисника підвищується і розчинення золота перебігає з достатньою швидкістю.

Як видно, в цьому випадку соляна кислота грає роль не окисника, а постачальника лігандів (Cl^-), що створюють з катіоном Au^{3+} міцний комплекс. В результаті цього відновна активність золота підвищується і стає достатньою для реакції з сильним окисником – азотною кислотою. Аналогічно в царській горілці розчиняються і деякі інші благородні метали, наприклад, платина.

Слід звернути увагу на те, що деякі метали «не вписуються» в розглянуті вище загальні закономірності. Так, активні метали алюміній і хром практично не взаємодіють з азотною кислотою, особливо концентрованою. Залізо стійке за звичайних умов в концентрованій сірчаній кислоті. В цих реагентах дані метали пасивуються, що обумовлене утворенням на їх поверхні стійких захисних плівок.

Знання загальних хімічних властивостей металів необхідно для вирозв'язання важливих технічних завдань: вибору конструкційних матеріалів, матеріалів для ремонту, захисту від корозії, визначення сумісності матеріалів і продуктів та інше.

21. КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ

Основні поняття: корозія, корозійне середовище, механізми корозії, корозія хімічна і електрохімічна, корозійний гальванічний елемент, катодний, анодний і змішаний контроль корозії, перенапруження виділення продуктів корозії, деполяризатори, пасивація металів, анодні і катодні покриття, електрохімічний захист – протекторний і катодний.

Перелік умінь: класифікувати процеси корозії за їх видами, записувати електронні рівняння електродних процесів і сумарне рівняння корозії, складати схему корозійного гальванічного елемента, складати схеми захисту металу від корозії.

Корозія – самочинне руйнування металів в результаті їх окисно-відновної взаємодії з навколишнім середовищем.

У процесах корозії відновником виступає метал, а окисником – одна чи кілька речовин з навколишнього середовища. Корозія є гетерогенним процесом, що перебігає на поверхні металу.

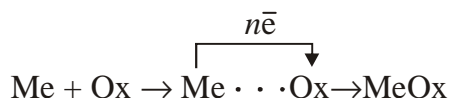
Процеси корозії класифікують за різними ознаками:

а) за геометричною картиною руйнування металу: *рівномірна, плямиста, точкова, пітинг, міжкристалітна, розтрісківаюча;*

б) за зовнішніми умовами перебігу: *корозія в сухих газах, атмосферна, ґрунтова, морська, корозія під дією блукаючих струмів;*

в) за фізико-хімічним механізмом: *хімічна і електрохімічна.*

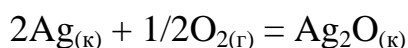
Хімічна корозія – процес, в якому напівреакції окиснення металу і відновлення окисника, як і в звичайній окисно-відновній реакції, відбуваються одночасно (при перескоку кожного окремого електрона від Red до Ox) і просторово не розділені. Схематично це можна показати таким чином



Корозія такого типу перебігає, наприклад, в сухих газах, в яких найбільш поширеними агресивними агентами є O_2 , Cl_2 , SO_2 і SO_3 , NO і NO_2 , H_2S та інші. Рушійною силою процесу корозії – як і будь-якої хімічної реакції при постійних P і T – є зменшення енергії Гіббса: $\Delta G < 0$. Так, енергії Гіббса утворення оксидів більшості металів значно менше нуля. Це означає, що метали термодинамічно нестійкі в кисневмісних середовищах, і корозія з утворенням оксидів перебігає самочинно.

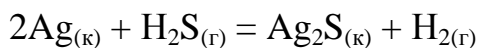
Приклад 21.1. Який процес наймовірніше перебігатиме при хімічній корозії срібла, якщо в корозійному середовищі одночасно присутні кисень і сірководень?

Розв'язання. Перш за все запишемо рівняння можливих взаємодій срібла з окисниками і розрахуємо для цих реакцій зміни енергії Гіббса. Взаємодія з киснем



$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta G_{298}^{\circ}(Ag_2O) = -11,20 \text{ кДж}$$

Взаємодія срібла з сірководнем



$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta G_{298}^{\circ}(Ag_2S) - \Delta G_{298}^{\circ}(H_2S) = -40,42 - (-33,80) = -6,62 \text{ кДж}$$

Крім того, можлива і взаємодія одночасно з киснем і сірководнем за реакцією



для якої

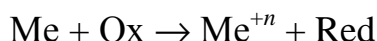
$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^{\circ} &= \Delta G_{298}^{\circ}(Ag_2S) + \Delta G_{298}^{\circ}(H_2O) - \Delta G_{298}^{\circ}(H_2S) = \\ &= -40,42 - 228,8 + 33,80 = -235,42 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Останній процес характеризується найбільшим зменшенням G° з трьох розглянутих, і тому саме він є термодинамічно найбільш вірогідним.

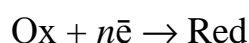
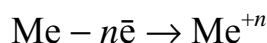
Швидкість хімічної корозії залежить від температури, концентрації окисника і швидкості його дифузії до поверхні металу. Останній фактор часто є визначальним, хоча в початковий момент при заданій температурі швидкість може визначатися концентрацією окисника. В результаті взаємодії металів з багатьма агресивними агентами на поверхні утворюються плівки продуктів реакції (оксиди, сульфідні і так далі), щільність, густина і товщина

яких лімітує дифузію окисників до поверхні металу, а отже, і швидкість корозії в цілому. Саме цим обумовлена висока стійкість на повітрі таких металів як Al, Ti, Ni, Co, Cr і багато інших. З іншого боку, у разі заліза оксидні плівки рихлі і процес його корозії триває до повного руйнування металу.

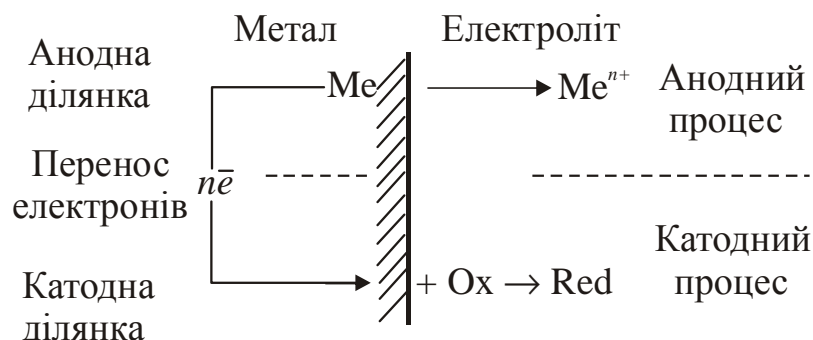
Електрохімічна корозія відрізняється тим, що при її перебігу



напівреакції окиснення металу і відновлення окисника



просторово розділені. Електрохімічна корозія перебігає в результаті роботи безлічі корозійних мікрогальванічних елементів, що виникають на поверхні металу, який контактує з електролітом, унаслідок різного роду неоднорідностей. Анодний і катодний процеси йдуть на різних ділянках поверхні металу, а електрони переносяться по металу від анодних ділянок до катодних.



Основними причинами неоднорідності металевих виробів і появи анодних і катодних ділянок є:

- контакт деталей, що виготовлені з різних металів;
- внутрішня хімічна неоднорідність металів і сплавів, що виявляється в наявності в них кристалітів (зерен) різного складу, виділень різних фаз на межах кристалітів та ін.;
- неоднорідність окремих кристалітів за складом;
- нерівномірна деформація деталей і конструкцій;
- неоднорідність корозійного середовища;
- температурні градієнти;
- електричні, магнітні поля і так далі.

Як правило окисно-відновний (ОВ) потенціал хімічних сполук металу з неметалом вищий, ніж металу, але нижчий, ніж у неметала. Наприклад, для заліза, що містить домішки вуглецю і цементиту Fe_3C :

$$\varphi_{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}} < \varphi_{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}_3\text{C}} < \varphi_{\text{CO}/\text{C}}$$

В умовах атмосферної корозії найважливішими окисниками є іони водню і молекулярний кисень, ОВ-потенціали яких, як відомо, залежать від рН середовища:

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot \text{pH}$$

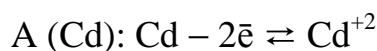
$$\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 - 0,059 \cdot \text{pH}$$

З наведених рівнянь випливає, що сильнішим окисником є кисень, але в кислому середовищі ($\text{pH} < 3$) окисником найчастіше є іони H^+ за рахунок їх високої концентрації.

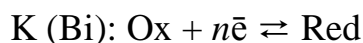
Приклад 21.2. Складіть схеми мікрогальванічних елементів, що виникають при атмосферній корозії: а) сплаву $\text{Cd}-\text{Bi}$ у кислому середовищі; б) вуглецевої сталі в нейтральному середовищі.

Розв'язання. Для розв'язання завдання необхідно проаналізувати фазовий склад кородуючого матеріалу, з чим дуже часто пов'язана його неоднорідність, визначити анодні і катодні ділянки і вказати окисник, що відновлюється на катоді.

а) Кадмій і вісмут не утворюють твердих розчинів (інформацію про це зазвичай знаходять в довідниках із фазових діаграм). Тому їх сплави складаються з окремих кристалітів (зерен) Bi і Cd , з яких і утворюються корозійні гальванічні пари. Зерна кадмію як активнішого металу в порівнянні з вісмутом ($\varphi_{\text{Cd}^{+2}/\text{Cd}}^0 < \varphi_{\text{Bi}^{+3}/\text{Bi}}^0$) грають роль анодів



а зерна вісмуту – катодів



Окисником (Ox) в кислому середовищі виступають іони H^+

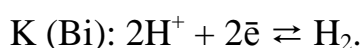
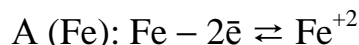


Схема корозійного гальванічного елементу, що утворюється:



де пунктиром символічно показано відстань між анодною і катодною ділянками.

б) Вуглецева сталь зазвичай складається з кристалітів заліза і цементита – карбїду заліза Fe_3C . В цьому випадку анодні ділянки виникнуть на зернах заліза ($\varphi_{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}} < \varphi_{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}_3\text{C}}$):



а катодні – на цементиті. У нейтральному середовищі окисником є молекулярний кисень

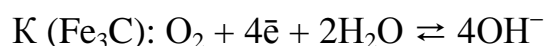


Схема корозійного гальванічного елементу:



Рушійною силою процесу електрохімічної корозії, як і хімічної, є зменшення енергії Гіббса ($\Delta G < 0$, що еквівалентно умові: $\varphi_{\text{Ox}} > \varphi_{\text{Red}}$). Слід мати на увазі, що ОВ-потенціали металів залежать не тільки від рН середовища, але і від інших факторів, зокрема від природи окисника. У кисневій атмосфері на поверхні металу утворюються оксидні плівки, відбувається адсорбція молекул кисню, що може істотно змінити потенціали металів в порівнянні з табличними. Наприклад, в розведеному водному розчині NaCl у присутності молекулярного кисню ОВ-потенціали металів істотно відрізняються від тих, що приймаються зазвичай (табл.21.1).

Таблиця 21.1

ОВ-потенціали ряду металів в аерованому 3%-ому розчині NaCl

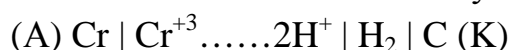
Me	Mg	Zn	Al	Fe	Co	Sn	Ni	Cu	Ag	Cr
$\varphi, \text{В}$	-1,4	-0,8	-0,6	-0,5	-0,4	-0,2	-0,0	+0,0	+0,2	+0,2
	5	3	3	0	5	5	2	5	0	3

Приклад 21.3. Складіть електронні рівняння анодного і катодного процесів, напишіть рівняння хімічних реакцій, що перебігають при атмосферній корозії сірого чавуну, що знаходиться у контакті з хромом: а) у кислому середовищі; б) у нейтральному середовищі.

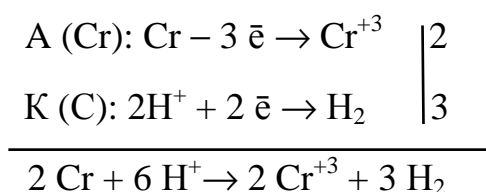
Розв'язання. Сірий чавун складається з кристалітів заліза (фериту) і вуглецю. Як електроди корозійних гальванічних елементів можуть виступати залізо, вуглець і хром. Найбільший внесок до процесу корозії вносять

мікрогальванічні елементи з максимальною різницею електродних потенціалів. У цих елементах катодом буде вуглець, у якого, як у неметала, ОВ-потенціал вищий, ніж у заліза і хрому, а анодом – один з металів, потенціал якого менший.

а) У кислому середовищі ОВ-потенціал хрому ($\Phi_{\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}}^{\circ} = -0,74 \text{ В}$) нижчий, ніж у заліза ($\Phi_{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}}^{\circ} = -0,44 \text{ В}$), тому хром, як більш активний відновник, виступає в ролі анода. Окисником на катоді в кислому середовищі є іони H^+ . Схема корозійного гальванічного елемента має вигляд



Електродні процеси і сумарне рівняння хімічної реакції:

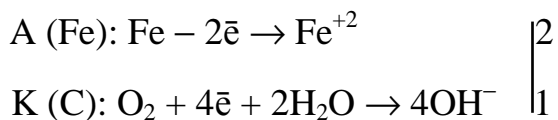


В результаті корозії відбувається розчинення хрому на анодних ділянках і виділення газоподібного водню на катодних (на кристалітах вуглецю).

б) У нейтральному середовищі при атмосферній корозії окисником є кисень, у присутності якого ОВ-потенціали металів приймають такі значення: для заліза $-0,50 \text{ В}$ і для хрому $+0,23 \text{ В}$ (табл.1). Отже, анодом в цьому випадку є залізо і схема ГЕ має вигляд



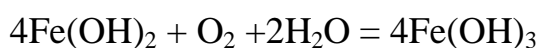
Електронні рівняння анодного і катодного процесів:



і сумарне рівняння виглядає так:



У цьому випадку руйнуються кристаліти заліза, що входять до складу чавуну, з утворенням нерозчинного гідроксиду феруму(II). Зазвичай процес окиснення заліза киснем продовжується до утворення гідроксиду феруму(III):



який і є однією із складових частин іржі.

Мірою швидкості електрохімічної корозії є густина струму, що перебігає в колі корозійних гальванічних елементів $i_{\text{кор}}$, А/см². Застосовуючи закон Фарадея, величину $i_{\text{кор}}$ легко перерахувати в інші одиниці швидкості корозії, наприклад, в масовий показник Δm , г/(см²·с), що показує втрату маси металу, що кородує, або масу продуктів корозії, що утворюються, на одиницю поверхні металу за одиницю часу:

$$\Delta m = \frac{i_{\text{кор}} \cdot M}{nF}$$

де M – молярна маса металу (або продукту корозії), г/моль.

Оскільки омичний опір зовнішнього і внутрішнього кола корозійного гальванічного осередку зазвичай невеликий, то струм корозії наближається до максимальної величини – струму короткозамкнутого елемента: $i_{\text{кор}} \rightarrow i_{\text{max}}$.

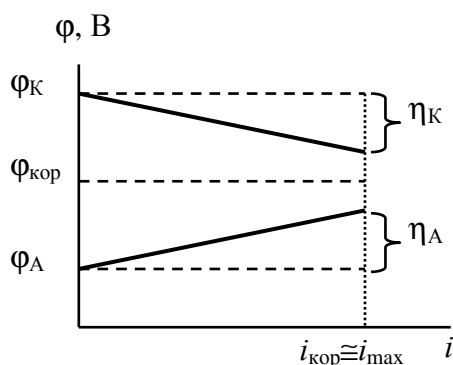


Рис.21.1. Поларизаційна діаграма корозійного гальванічного елемента

У цих умовах поляризації анодних і катодних ділянок (η_A і η_K) будуть максимально можливими, а потенціали анода і катода стають близькими і відповідають потенціалу кородуючого металу $\phi_{\text{кор}}$ (рис.21.1).

З рис.21.1 видно, що величина i_{max} , а отже, і швидкість корозії визначається значеннями ОВ-потенціалів анодних і катодних ділянок (ϕ_A і ϕ_K) і їх поляризацією (η_A і η_K). Рис. 21.2 ілюструє

можливий характер впливу цих величин на швидкість процесу і різні випадки корозії, що виникають у зв'язку з цим. Цифрами 1 і 2 на рисунку позначені стани до і після зміни параметру, що обговорюється.

а) Швидкість корозії зростає з підвищенням катодного потенціалу ϕ_K (рис.21.2 а).

б) Швидкість корозії зростає зі зниженням анодного потенціалу ϕ_A (рис.21.2 б).

в) Якщо переважно поляризується катод, то говорять про *корозію з катодним контролем* (рис.21.2 в). Чим більше поляризація ($z_K^{(2)} > z_K^{(1)}$), тим менше швидкість корозії.

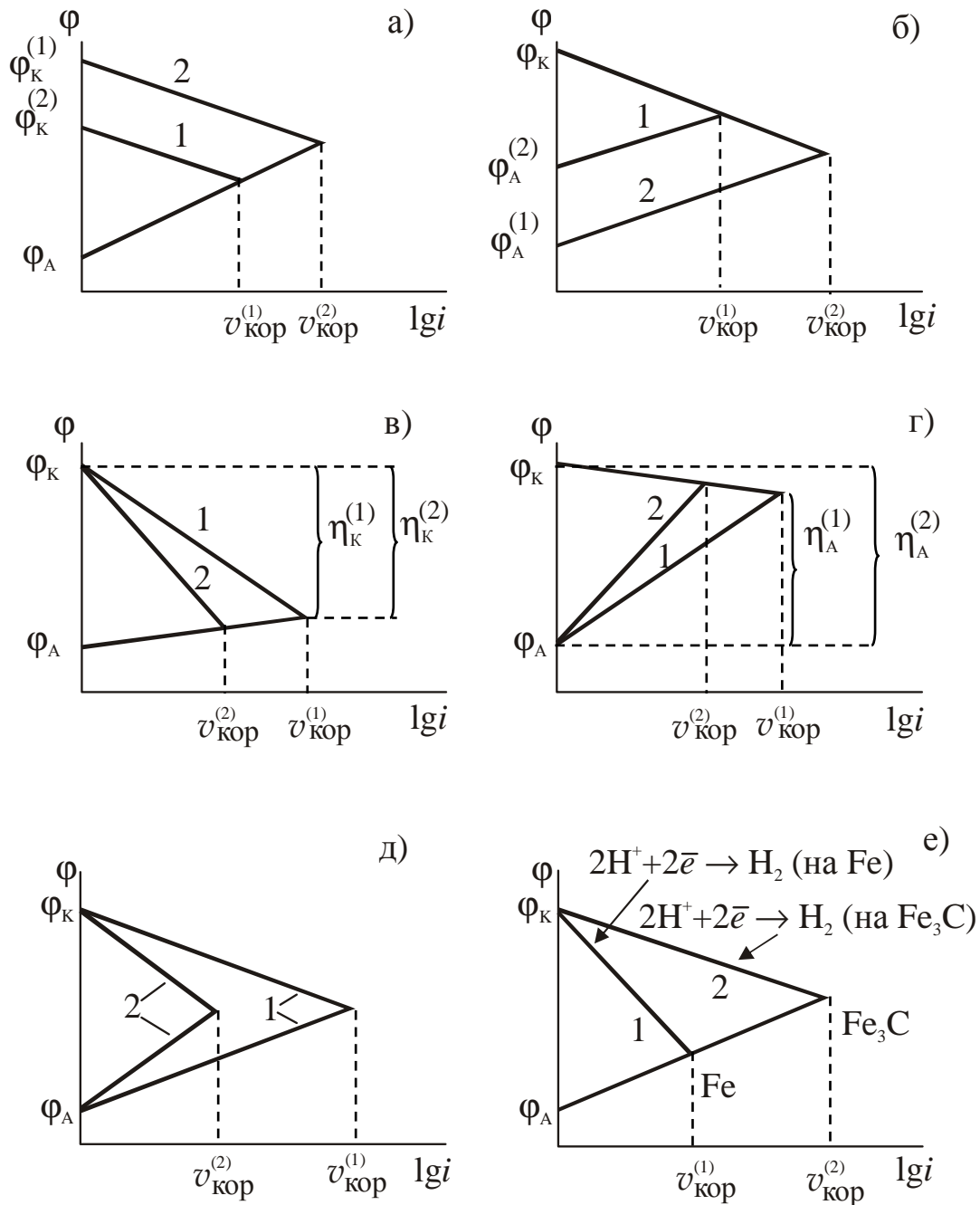


Рис.21.2. Поляризаційні діаграми для різних варіантів перебігу корозійного процесу

г) Якщо переважно поляризується анод, то говорять про *корозію з анодним контролем* (рис.21.2 г). В цьому випадку з підвищенням поляризації ($z_A^{(2)} > z_A^{(1)}$), швидкість корозії зменшується.

д) У разі приблизно однакової поляризації катода і анода реалізується *змішаний контроль корозії* (рис.21.2 д). Підсилення поляризації зменшує швидкість корозії.

е) Істотний вплив на швидкість корозії надає *перенапруження виділення продуктів електродних процесів*, особливо водню і кисню. Наприклад, перенапруження виділення водню на цементиті зазвичай нижче,

ніж на фериті (рис.21.2 е). Тому швидкість корозії у присутності Fe_3C зростає, що є важливим фактором при корозії вуглецевої сталі. У табл. 21.2 наведені значення перенапруження виділення водню, кисню і деяких катіонів на різних металах.

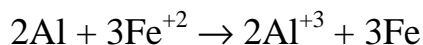
Таблиця 21.2

**Величини перенапружень η при виділенні на електродах
водню, кисню і деяких металів**

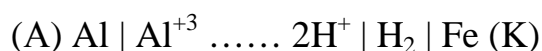
Електрод	Електроліт	η , В
Перенапруження виділення водню		
Pt (з рівною поверхнею)	1 н. HCl	0,00
Au	1 н. HCl	0,15
Ag	0,1 н. HCl	0,30
Ni	0,1 н. HCl	0,31
Fe	1 н. HCl	0,45
Cu	0,1 н. HCl	0,44
Al	2 н. H_2SO_4	0,70
Be	1 н. HCl	0,72
Sn	1 н. HCl	0,75
Cd	1 н. HCl	0,80
Zn	1 н. H_2SO_4	0,94
Hg	0,1 н. HCl	1,10
Pb	0,01 н.–8 н. HCl	1,16
Перенапруження виділення кисню в нейтральному середовищі		
Ni		0,06
Fe		0,25
Pb		0,31
Ag		0,41
Cd		0,43
Au		0,47
Pt (гладка)		0,81
Перенапруження виділення металів		
Zn	1 моль $\text{ZnSO}_4/\text{кг H}_2\text{O}$	0,20
Cu	1 моль $\text{CuSO}_4/\text{кг H}_2\text{O}$	0,20
Fe	1 моль $\text{FeSO}_4/\text{кг H}_2\text{O}$	0,60
Ni	1 моль $\text{NiSO}_4/\text{кг H}_2\text{O}$	0,68

Приклад 21.4. Чому не рекомендується застосовувати алюмінієві труби для питного або технічного водопостачання?

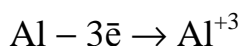
Розв'язання. Природні і технічні води, як правило, містять іони важких металів – заліза, міді та ін. В результаті реакції



на поверхні алюмінію утворюються ділянки, що складаються з цих важких металів, і виникають корозійні гальванічні елементи, анодом в яких буде активніший метал – алюміній, наприклад



Робота цього гальванічного елемента супроводжується анодним розчиненням алюмінію



Водень тепер виділяється на залізі зі значно меншим перенапруженням, ніж на алюмінії (табл.21.2), що приводить до збільшення швидкості катодного процесу і, отже, швидкості корозії в цілому. Тому алюміній і його сплави нестійкі в середовищах, що містять навіть сліди іонів важких металів. Аналогічно поведуться берилій, магній і їх сплави.

Окисники, що відновлюються на катоді, називають також **деполяризаторами**. В рамках такої термінології розрізняють, залежно від природи окисника, процеси корозії з *водневою, кисневою і окисно-відновною деполяризацією*.

Під впливом агресивних агентів з навколишнього середовища в деяких випадках спостерігається значне зниження швидкості корозії в результаті **пасивації металу**. Основною причиною пасивації є утворення на поверхні металу захисних плівок. Вони підвищують потенціал анодних ділянок ϕ_A (рис.21.2 б), уповільнюють дифузію іонів металу від його поверхні, що також збільшує ϕ_A , і обмежують доступ агресивних агентів до поверхні металу. Метал в такому стані називають пасивним.

У зв'язку з величезним збитком, що наноситься корозією, розроблені численні методи боротьби з цим явищем. До найбільш поширених методів захисту від корозії можна віднести наступні.

Легування – введення в метали компонентів, що сприяють утворенню на їх поверхні захисних плівок, які збільшують перенапруження виділення водню, кисню і інших деполяризаторів, підвищують потенціал анодних і знижують потенціал катодних ділянок (рис.21.2 а, б).

Обробка корозійного середовища: зменшення концентрації деполяризатора (нейтралізація розчину, видалення кисню), додавання антиоксидантів і інгібіторів (сповільнювачів) корозії, введення речовин, що сприяють утворенню захисних плівок на поверхні металу.

Одним з методів боротьби з корозією є розглянута вище **пасивація металів**.

Прикладами штучної пасивації є обробка виробів із заліза фосфорною, концентрованою сірчаною і азотною кислотами, розчином біхромату калію та ін.

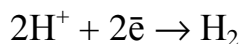
Захисні покриття застосовують для оберігання поверхні металу від дії агресивних середовищ. Покриття можуть бути органічними (лаки, фарби), неорганічними (емалі, кераміка) і металевими. Розрізняють два типи металевих покриттів – анодні і катодні.

а) **Анодні покриття** – вироб покривають металом з меншим електродним потенціалом, ніж у металу, що захищають. В цьому випадку при порушенні цілісності покриття в гальванічній парі, що утворюється, анодом буде метал покриття, який і кородує, а метал, що захищають, стає катодом і не руйнується. Прикладом анодного покриття є оцинковане залізо.

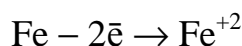
б) **Катодні покриття** – метал покриття має більший електродний потенціал, ніж у метала, що захищають. В цьому випадку при порушенні цілісності покриття у виникаючому гальванічному елементі метал покриття буде катодом, а анодом виступає метал, що захищають, який і кородує. Тому вироб з таким покриттям вимагають дбайливого відношення – при порушенні цілісності покриття вони не тільки перестають захищати, але можуть навіть прискорити корозію виробу, який захищають. Прикладом катодного покриття може служити нікельоване залізо.

Приклад 21.5. До якого типу покриття слід віднести луджене (покрите оловом) залізо: а) у кислому; б) у нейтральному; в) у лужному середовищі? Які продукти корозії утворюються в кожному випадку?

Розв'язання. а) У кислому середовищі окисниками будуть іони H^+ , які відновлюються на катодних ділянках



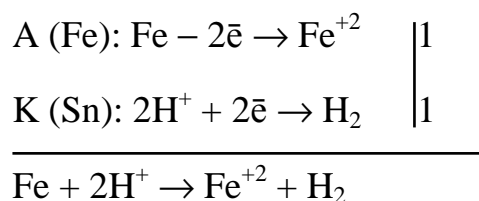
Відповідно до положення заліза і олова в електрохімічному ряду напруг ($\varphi_{Fe^{+2}/Fe}^0 = -0,44$ В, $\varphi_{Sn^{+2}/Sn}^0 = -0,14$ В) анодні ділянки виникнуть на залізі



а катодом стане олово. Отже, покриття в даному випадку є катодним. Схема корозійного гальванічного елементу:

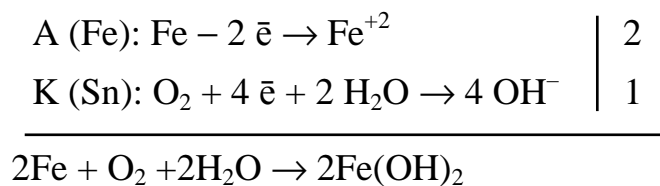


Електродні процеси і сумарне рівняння реакції

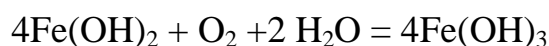


У результаті корозії утворюються іони заліза Fe^{+2} , що переходять в розчин, і виділяється молекулярний водень.

б) У нейтральному середовищі окисником виступає молекулярний кисень, у присутності якого потенціали металів мають такі значення (табл.21.1): $\varphi_{Fe^{+2}/Fe}^0 = -0,5$ В і $\varphi_{Sn^{+2}/Sn}^0 = -0,25$ В. Отже, як і в кислому середовищі, анодом є залізо, а катодом – олово, а покриття є катодним



Кінцевим продуктом корозії є гідроксид феруму(III):

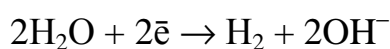


в) У сильнолужному середовищі електродні потенціали заліза і олова приймають такі значення (при рН = 14): $\varphi_{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}} = -0,88 \text{ В}$ і $\varphi_{\text{Sn}^{+2}/\text{Sn}} = -0,91 \text{ В}$ (розділ 20, табл.20.3). Анодом буде олово, а катодом – залізо. Тому покриття стає анодним.

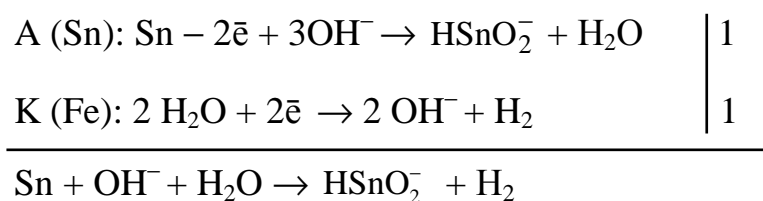
При таких значеннях потенціалів даних металів в лужному середовищі окисником може бути не тільки кисень, але й молекули води

$$\varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+} = -0,83 \text{ В} > \varphi_{\text{A}} = \varphi_{\text{HSnO}_2^-/\text{Sn}} = -0,91 \text{ В}.$$

Унаслідок значно більшої концентрації H_2O в порівнянні з O_2 на катоді переважно відновлюється вода



Електродні процеси і сумарне рівняння реакції:



Як продукти корозії утворюються розчинний у воді станіт і газоподібний водень.

Електрохімічний захист полягає в подачі на металеву конструкцію надлишку електронів. У результаті потенціал металу знижується настільки, що він перестає грати роль анода і не руйнується. Залежно від способу подачі електронів розрізняють два типи електрохімічного захисту: протекторний і катодний.

Протекторний захист характеризується самочинним переходом електронів від активнішого металу (протектора) до виробу, що захищають (рис.21.3).

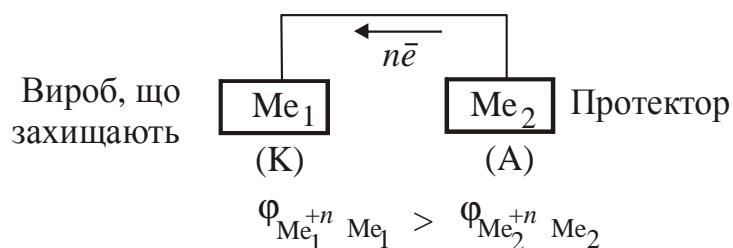


Рис.21.3. Схема протекторного захисту

Катодний захист характеризується примусовою подачею електронів на метал, який захищають, під дією зовнішнього джерела постійної напруги (рис.21.4).

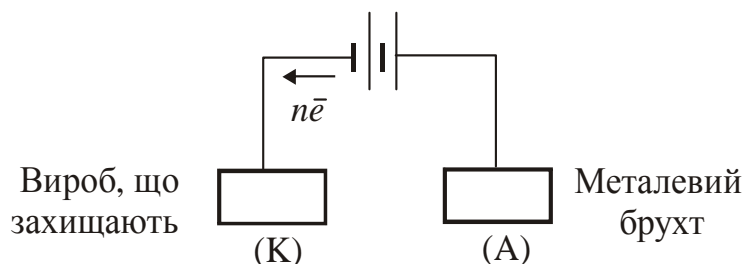
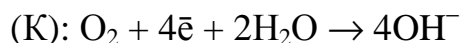


Рис.21.4. Схема катодного захисту

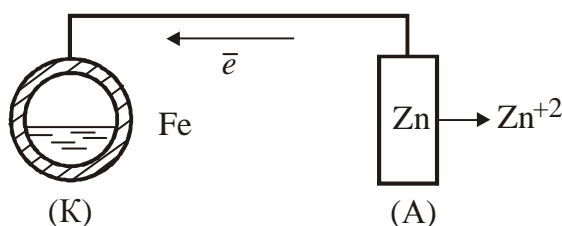
Приклад 21.6. Приведіть схеми протекторного і катодного захисту сталевій трубі від ґрунтової корозії. Напишіть електронні рівняння катодних і анодних процесів.

Розв'язання. У реальних умовах рН ґрунтових вод може змінюватися від 4 до 10. В цьому випадку основним деполіаризатором буде молекулярний кисень.

Рівняння катодного процесу:

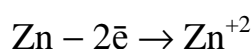


а) **Протекторний захист.** Активним компонентом в сталевій трубі є залізо. Як протектор-анод можна узяти, наприклад, цинк, який активніший за залізо. Схема захисту:

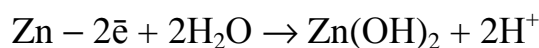


Залежно від рН середовища продуктами окиснення цинку є:

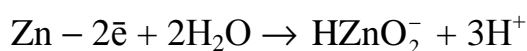
– при рН = 4–6 переважно іони Zn^{+2} :



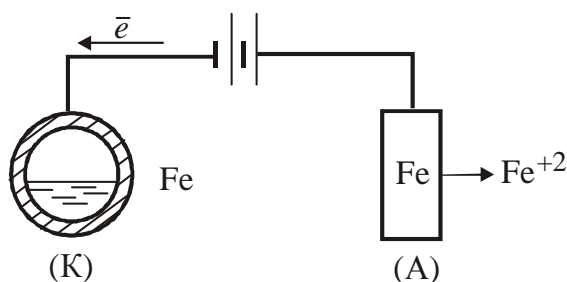
– при рН = 6–9 переважно гідроксид $Zn(OH)_2$:



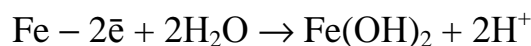
– при рН > 9 утворюються розчинні у воді цинкати:



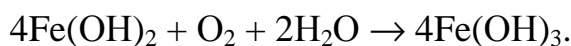
б) *Катодний захист*. Оскільки в цьому випадку здійснюється примусове перенесення електронів, то як анод можна узяти такий же метал, як і той, що захищають, наприклад, сталевий металобрухт. Схема захисту:



Матеріал анода – залізо окиснюється у вказаному інтервалі рН до гідроксиду феруму(II):



а надалі – до гідроксиду феруму(III):



22. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЕЛЕМЕНТІВ І ЇХ СПОЛУК

Перелік умінь: давати характеристику властивостей хімічних елементів і їх сполук за положенням елементу в періодичній системі; складати формули основних класів сполук елементів і рівняння реакцій за їх участю.

22.1. Сімейства елементів, електронні формули їх атомів

Залежно від того, який підрівень атомів заповнюється електронами в останню чергу (тобто електронами з найбільшою енергією), всі хімічні елементи підрозділяються на чотири **електронні сімейства**: *s*, *p*, *d* і *f*. Як розташовуються елементи різних сімейств в періодичній системі? До *s*-елементів відносяться перші два елементи кожного періоду. Вони складають головні підгрупи перших двох груп періодичної системи елементів (IA і IIA). *s*-Елемент першого періоду Гелій розміщують у підгрупі VIIA. Коротка електронна формула *s*-елементів має вигляд: ns^1 або ns^2 , де *n* – головне квантове число зовнішнього електронного шару, співпадаючого з номером періоду.

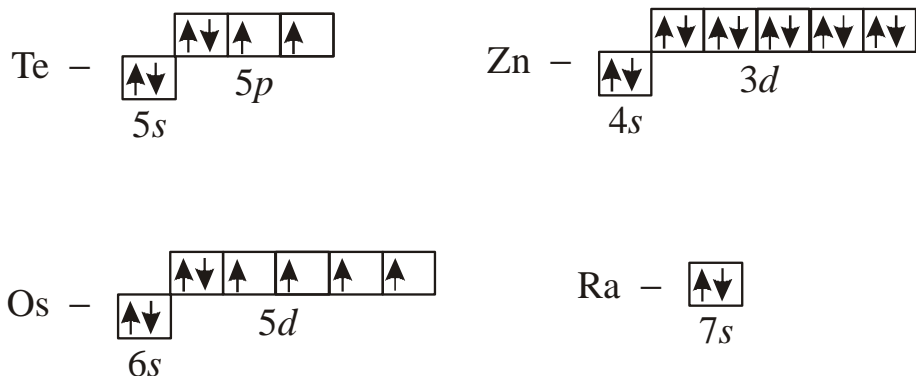
До p -елементів відносяться останні шість елементів кожного періоду, починаючи з другого. Вони складають головні підгрупи III-VIII груп. Коротка електронна формула p -елементів має вигляд ns^2np^{1-6} .

До d -елементів відносяться елементи великих періодів, які розташовані між s - і p -елементами (у VI і VII періодах за першими d -елементами – La і Ac – розташовані 14 f -елементів). d -Елементи складають всі побічні підгрупи, зокрема тріади елементів підгрупи VIIIВ. Коротка електронна формула їх атомів має вигляд $ns^2(n-1)d^{1-10}$. Зверніть увагу, що заповнення електронами підрівнів $(n-1)d$ починається у елементів IIIВ підгрупи.

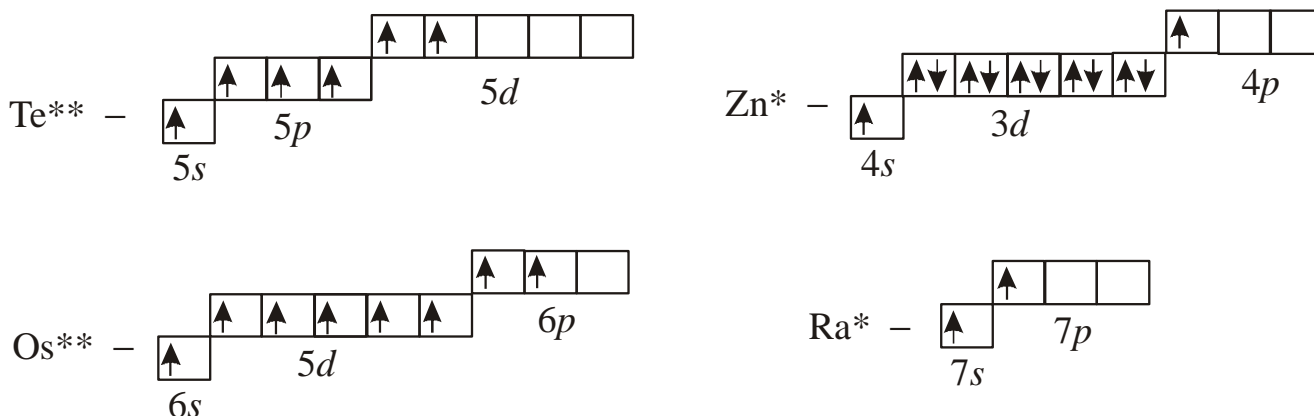
До f -елементів відносяться лантаноїди і актиноїди. Вони схожі за властивостями між собою і з іншими елементами підгрупи IIIВ.

Приклад 22.1. Складіть короткі електронні формули атомів Телуру Те, Цинку Zn, Осмію Os і Радію Ra. Покажіть розподіл валентних електронів за атомними орбіталями в нормальному і збудженому станах.

Розв'язання. Щоб написати короткі електронні формули треба спочатку визначити, до яких сімейств відносяться ці елементи. Відповідно до положення даних елементів в періодичній системі неважко встановити, що Те – p -елемент, Zn і Os – d -елементи, а Ra – s -елемент. Встановивши це, записуємо їх електронні формули: Те – $5s^25p^4$; Zn – $4s^23d^{10}$; Os – $6s^25d^6$; Ra – $7s^2$. Тепер показуємо розподіл валентних електронів за квантовими комірками у нормальному стані атомів:



Оскільки у Те є вакантні орбіталі $5d$, у Zn – $4p$, у Os – $6p$, у Ra – $7p$, то у збудженому стані розподіл валентних електронів за квантовими комірками буде таким:

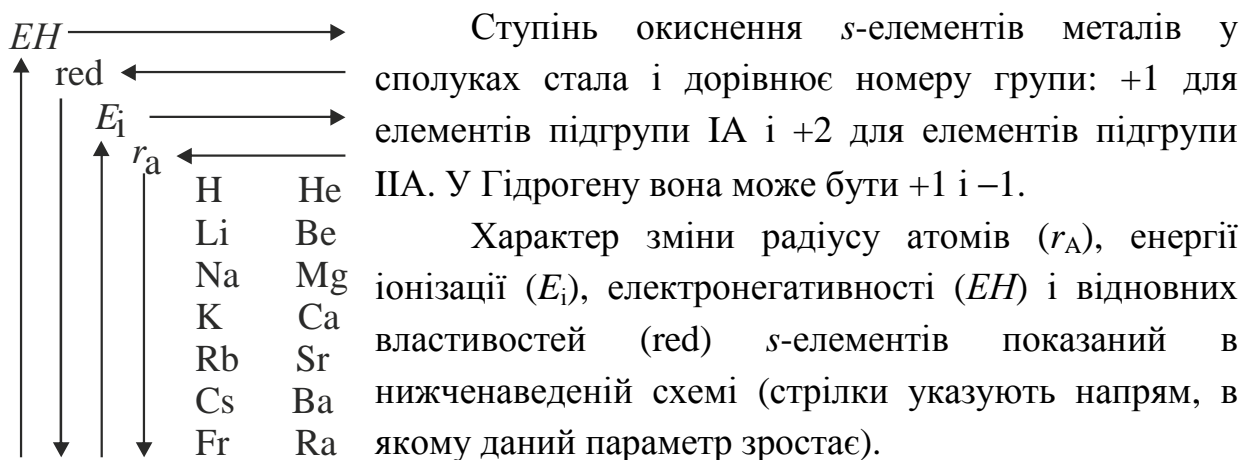


22.2. s-Елементи і їх сполуки

Властивості елементів. s-Елементи розташовані на початку відповідних періодів. Їх атоми мають найбільші радіуси і мінімальну кількість електронів в зовнішньому шарі (один або два). Вони можуть легко віддавати свої валентні електрони і виявляють сильні відновні властивості.

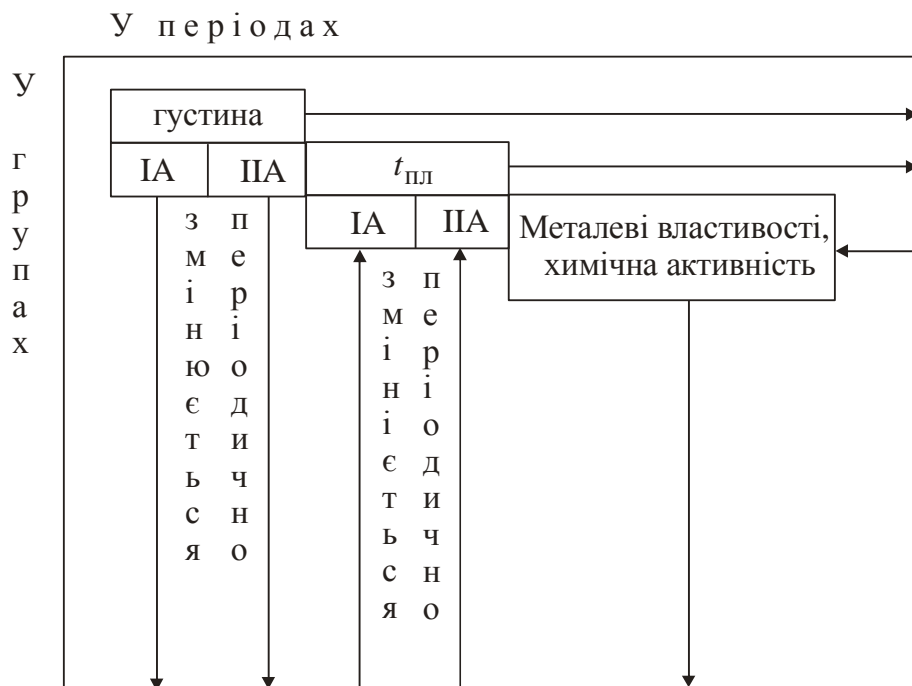
Атоми Гідрогену, на відміну від інших s-елементів, можуть не тільки віддавати, але й приєднувати електрон, утворюючи гідрид-іони H^- . Тому водень проявляє як відновні, так і окисні властивості. За здатністю утворювати аніони H^- Гідроген схожий на галогени. Тому його іноді розташовують в VIIA групі періодичної системи елементів. Проте окисні властивості Гідрогену виражені значно слабше, ніж у галогенів.

Атоми Гелію, маючи повністю заповнений рівень $1s^2$, не можуть ні віддавати, ні приєднувати електрони і тому хімічно інертні. Для Гелію невідомі сполуки з іншими елементами.



Зважаючи на високу хімічну активність всі s-елементи (окрім водню і гелію) у природі знаходяться тільки у вигляді сполук.

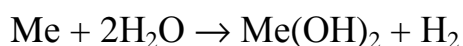
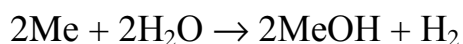
Властивості простих речовин. За звичайних умов водень і гелій – дуже легкі безбарвні гази, а всі інші *s*-елементи – кристалічні речовини. Li, Na, K, Rb, Cs і Fr називають лужними металами, а Ca, Sr, Ba і Ra – лужноземельними. Всі *s*-метали легкі, м'які і легкоплавкі. Вони мають яскраво виражені металеві властивості і високу хімічну активність. Характер зміни деяких властивостей *s*-металів за періодами і групами показано нижче.



Серед лужних металів літій займає особливе положення, що обумовлене найбільшим значенням енергії іонізації і найменшим радіусом його атомів. Тому літій помітно відрізняється за властивостями від решти лужних металів і виявляє схожість з магнієм (діагональна схожість в періодичній системі).

Слід зазначити і особливості у властивостях берилію, що відрізняють його від решти елементів ІІА групи. Це також пояснюється вищим значенням енергії іонізації і малим розміром атомів і, особливо, іонів цього металу. Радіус іона Be^{2+} в два рази менший, ніж у Mg^{2+} і Li^+ . Тому навіть в таких сполуках як BeF_2 і BeO зв'язок переважно ковалентний, а не іонний. У берилію металеві властивості виражені значно слабкіше, ніж у літію і магнію. Берилій за рядом властивостей схожий на алюміній – ще один приклад діагональної схожості в періодичній системі. Катіони Be^{2+} є комплексоутворювачами і для берилію відомі численні комплексні сполуки. Для решти *s*-елементів комплексоутворення не характерне.

Лужні і лужноземельні метали розкладають воду з утворенням луку і виділенням водню



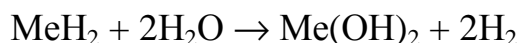
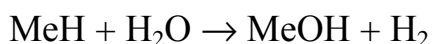
Зважаючи на високу хімічну активність лужні і лужноземельні метали зберігають під шаром гасу в герметичних судинах.

Коротка характеристика сполук. Метали ІА і ІІА підгруп утворюють різноманітні бінарні сполуки з неметалами: оксиди, галіди, гідриди, сульфідні, нітриди, карбіди та інші. У цих сполуках утворюється переважно іонний зв'язок. З них галіди і сульфідні відносяться до класу солей.

Галіди утворюються при безпосередній взаємодії металів з галогенами або галогеноводневими кислотами. Вони є тугоплавкими кристалічними речовинами з переважно іонним зв'язком.

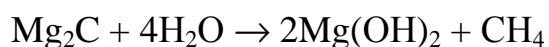
Галіди лужних металів, окрім LiF, добре розчиняються у воді. Фториди лужно-земельних елементів погано розчиняються у воді і не утворюють кристалогідратів, а хлориди, бромідні і йодидні розчинні і з водних розчинів виділяються у вигляді кристалогідратів. Найбільше практичне значення з галідів має хлорид натрію NaCl (кам'яна сіль).

Всі s-елементи утворюють сполуки з воднем – гідриди MeH або MeH₂. Гідриди берилію і магнію менш стійкі в порівнянні з гідридами решти s-елементів. Гідриди лужних і лужно-земельних металів є іонними сполуками. У розплавах вони дисоціюють на катіони металу і аніони Гідрогену H⁻. Гідриди легко розкладаються водою з виділенням водню

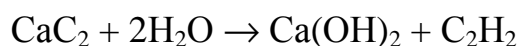


Сульфідні Me₂S або MeS можна отримати при безпосередній взаємодії s-елементів з сіркою або сірководнем. Вони є стійкими сполуками, добре розчинними у воді. Розчини сульфідів лужних і лужноземельних металів в результаті гідролізу мають лужне середовище.

При безпосередній взаємодії з вуглецем або з деякими вуглеводнями утворюються карбіди металів, наприклад Na₄C, Mg₂C та інші. Карбіди s-металів розкладаються водою з виділенням метану, наприклад

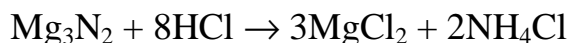
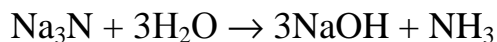


Кальцій і деякі інші s-елементи з вуглецем утворюють ацетиленіди (CaC₂, Li₂C₂), які розкладаються водою з виділенням ацетилену:



Ця реакція використовується для отримання ацетилену при різанні і зварюванні металів.

При нагріванні металів в атмосфері азоту можуть бути отримані нітриди складу Me_3N або Me_3N_2 , які легко розкладаються водою і кислотами



При безпосередній взаємодії з киснем за звичайних умов оксид утворює тільки літій Li_2O . Інші лужні метали в цьому випадку утворюють головним чином пероксиди і інші сполуки з киснем, наприклад: Na_2O_2 , K_2O_2 , Rb_2O_2 , Cs_2O_2 , K_2O_4 , KO_3 .

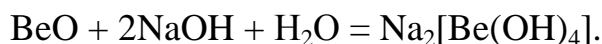
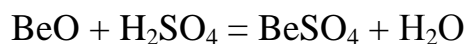
Оксиди елементів ІІА підгрупи утворюються при згорянні цих металів в кисні. Зменшення енергії Гіббса в реакціях утворення оксидів *s*-елементів дуже значне (табл. 22.1), що свідчить про їх стійкість.

Таблиця 22.1

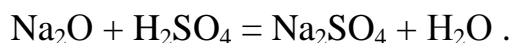
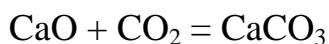
Енергії Гіббса утворення оксидів *s*-елементів

Оксиди	$\Delta G^\circ, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	Оксиди	$\Delta G^\circ, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
$\text{H}_2\text{O}_{(р)}$	-237,3	BeO	-582,0
Li_2O	-562,1	MgO	-569,6
Na_2O	-376,1	CaO	-603,6
K_2O	-323,1	SrO	-573,5
Rb_2O	-292,9	BaO	-525,4
Cs_2O	-274,5		

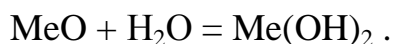
Оксид і гідроксид берилію амфотерні, а оксиди і гідроксиди решти *s*-металів мають яскраво виражені основні властивості. Тому оксид берилію може взаємодіяти і з кислотами, і з основами (або з кислотними і основними оксидами)



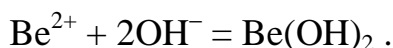
Оксиди решти *s*-металів взаємодіють з кислотами або з кислотними оксидами, наприклад



Оксиди *s*-металів безпосередньо реагують з водою, утворюючи гідроксиди



Гідроксид берилію можна отримати за реакцією обміну його розчинних солей з розчинами лугів за скороченим іонним рівнянням



При розчиненні $\text{Be}(\text{OH})_2$ у лугах утворюються гідроксоберилати



а при сплавленні BeO або $\text{Be}(\text{OH})_2$, наприклад, з NaOH утворюється берилат Na_2BeO_2 . Такий же берилат утворюється при зневодненні $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$ (аналогічно поведуться і інші амфотерні оксиди і гідроксиди).

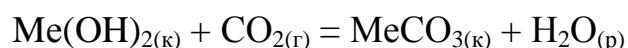
Гідроксиди лужних і лужноземельних елементів добре розчинні у воді і їх розчини є лугами. Розчинність гідроксидів і лужні властивості їх розчинів посилюються в підгрупах зверху вниз (табл. 22.2).

Таблиця 22.2

Розчинність гідроксидів *s*-елементів у воді при 18°C

Гідроксид	Розчинність в г на 100 г H_2O	Гідроксид	Розчинність в г на 100 г H_2O
LiOH	12,04	$\text{Be}(\text{OH})_2$	$2 \cdot 10^{-4}$
NaOH	116,4	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$1 \cdot 10^{-3}$
KOH	142,9	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0,17
RbOH	180 (при 15°C)	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	0,77
CsOH	387 (при 15°C)	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	3,70

Про напрям посилення основних властивостей гідроксидів можна також судити, наприклад, за значеннями ΔG реакції



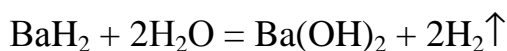
	BeCO_3	MgCO_3	CaCO_3	SrCO_3	BaCO_3
$\Delta G_{298}^{\circ}, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	25,1	-38,1	-74,9	-110,0	-128,0

Із гідроксидів *s*-елементів найбільше практичне застосування знаходять NaOH – каустична сода і Ca(OH)₂ – гашене вапно.

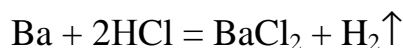
Нітрати, сульфати і карбонати лужних металів, окрім Li₂CO₃, добре розчинні у воді. Нітрати лужноземельних елементів також добре розчинні у воді, а сульфати і карбонати – малорозчинні. Катіони Ca²⁺ і Mg²⁺, що містяться в природній воді найчастіше у вигляді хлоридів, сульфатів і гідрокарбонатів, надають їй *жорсткість*.

Приклад 22.2. Дайте коротку характеристику Барію і його сполук з Гідрогеном і Оксигеном.

Розв'язання. Оскільки Барій в таблиці Менделєєва розташовується у ІІА підгрупі, він відноситься до *s*-сімейства. Коротка електронна формула його атомів $6s^2$ у нормальному стані і $6s^16p^1$ – у збудженому. Він відноситься до лужноземельних елементів, в сполуках проявляє постійний ступінь окиснення +2. Барій – легкий і легкоплавкий, хімічно активний метал. З воднем утворює гідрид ВаН₂. При взаємодії гідриду барію з водою виділяється водень і утворюється гідроксид барію

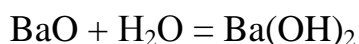


Металевий барій розчиняється у воді і в кислотах з виділенням водню



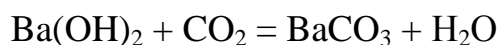
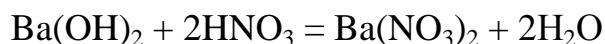
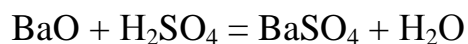
З киснем барій реагує безпосередньо, утворюючи оксид ВаО або пероксид ВаО₂. Оксид барію ВаО має основні властивості, а ВаО₂ є сіллю пероксиду гідрогену Н₂О₂.

Оксид барію енергійно взаємодіє з водою, утворюючи гідроксид



Гідроксид барію добре розчиняється у воді. Отриманий розчин (баритова вода) має сильні лужні властивості. Оскільки Барій в підгрупі ІІ розташовується нижче за Кальцій, лужні властивості Ва(OH)₂ виражені сильніше, ніж у Са(OH)₂.

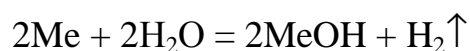
Оксид і гідроксид барію можуть взаємодіяти з кислотами і кислотними оксидами, наприклад



Приклад 22.3. Дайте порівняльну характеристику Натрію і Цезію.

Розв'язання. Оскільки Na і Cs розташовані в підгрупі IA періодичної системи елементів, вони відносяться до *s*-сімейства. Короткі електронні формули цих елементів: $3s^1(\text{Na})$ і $6s^1(\text{Cs})$. У своїх сполуках вони мають постійний ступінь окиснення +1.

Це лужні метали, м'які, легкі і легкоплавкі. Мають високу хімічну активність; безпосередньо реагують з воднем, утворюючи гідриди NaH і CsH. З киснем утворюють оксиди Na_2O і Cs_2O , а також пероксиди Na_2O_2 і Cs_2O_2 . Енергійно розкладають воду з виділенням водню



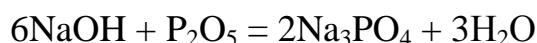
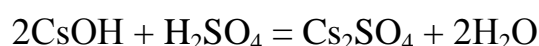
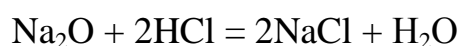
Розчиняються в кислотах:



де z – основність кислоти.

Оскільки Цезій в підгрупі розташований нижче за Натрій, можна зробити висновок, що атомний радіус Cs більший, а енергія іонізації менша, ніж у атома Na. Хімічна активність і металеві властивості цезію виражені сильніше, ніж у натрію.

Оксиди Na_2O , Cs_2O і гідроксиди NaOH, CsOH мають яскраво виражені основні властивості, причому ці властивості посилюються при переході від Na до Cs. Розчини NaOH і CsOH – сильні луги. Розчинність у воді CsOH вище, ніж у NaOH. Оксиди і гідроксиди Na і Cs енергійно реагують з кислотами і кислотними оксидами:



22.3. *p*-Елементи і їх сполуки

Властивості елементів. У *p*-елементів валентними є електрони і орбіталі зовнішніх *ns* і *np* підрівнів. Загальне число валентних електронів у цих елементів завжди дорівнює номеру групи.

Відповідно до правила Клечковського, валентні оболонки атомів *p*-елементів заповнюються електронами в періодах в такій послідовності

Групи	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
Електронна конфігурація валентної оболонки	ns^2np^1	ns^2np^2	ns^2np^3	ns^2np^4	ns^2np^5	ns^2np^6

Деякі властивості *p*-елементів як в періодах, так і в підгрупах змінюються нерівномірно (вторинна періодичність), що пов'язано з особливостями будови електронних рівнів і підрівнів. Підвищеною стійкістю відрізняються повністю заповнені підрівні s^2 і p^6 , а також *p*-підрівні, заповнені наполовину (p^3). З цієї причини у елементів підгруп IIА і VA енергія іонізації вища, а енергія спорідненості значно нижча, ніж у їх сусідів зліва і справа по періоду. Зважаючи на стійкість конфігурації ns^2 у елементів підгрупи IIIA спостерігається тенденція віддавати електрон з підрівня np^1 і проявляти у сполуках ступінь окиснення +1, що найбільш характерно для Талія і Індія.

На властивості елементів і їх сполук істотний вплив мають як поява нових підрівнів на тому ж рівні, так і заповнення внутрішніх підрівнів $(n-1)d$ і $(n-2)f$. Елементи другого періоду, що містять тільки підрівні $2s$ і $2p$, помітно відрізняються за своїми властивостями від аналогів, що розташовані нижче. Поява вільного від електронів підрівня $3d$ у елементів III-го періоду, на який можуть переходити при збудженні електрони з підрівнів $3s$ і $3p$, є причиною того, що Фосфор, Сульфур і Хлор можуть проявляти значно більшу ковалентність у сполуках, ніж Нітроген, Оксиген і Флуор.

У *p*-елементів IV–VI періодів з'являються повністю заповнені підрівні $(n-1)d^{10}$, а в VI періоді і $(n-2)f^{14}$, що також впливає на їх властивості і обумовлює відмінність елементів цих періодів від їх аналогів у II і III періодах.

Радіуси атомів в підгрупах зверху вниз, як правило, збільшуються. Проте при переході від III періоду до IV унаслідок появи заповненого $3d$ -підрівня, а при переході від V періоду до VI внаслідок появи заповнених $5d$ - і

4*f*-підрівней атомні радіуси зростають значно менше, чим при переході від II до III періоду. З цієї ж причини перші енергії іонізації атомів *p*-елементів різко знижуються при переході по підгрупі від II до III періоду, а при подальшому переході від III до VI періоду змінюються не так значно.

Оскільки в періодах зліва направо енергія іонізації E_i в цілому зростає, то металеві властивості елементів слабшають, а неметалічні посилюються. У підгрупах зверху вниз величина E_i у переважної більшості *p*-елементів зменшується, а тому посилюються їх металеві властивості. Отже, в періодах зліва направо, а в підгрупах від низу до верху посилюються окисні і слабшають відновні властивості елементів.

Здавна була помічена і така особливість. У підгрупах найбільшу схожість між собою проявляють з одного боку елементи парних періодів, а з іншого – непарних, тоді як між сусідніми елементами парних і непарних періодів спостерігається помітніша відмінність у властивостях. Наприклад, в підгрупі VA Фосфор і Сурма (елементи III і V періодів) схожі між собою і помітно відрізняються від Арсену і Бісмуту (елементів IV і VI періодів), які також більш схожі між собою. Те ж можна сказати про властивості S і Te, O і Se, F і Br, Cl і I, відповідно розташованих в однакових за парністю періодах.

При визначенні ступенів окиснення *p*-елементів можна керуватися наступними правилами.

а) Вищий ступінь окиснення (BCO) позитивний і дорівнює номеру групи, за винятком Оксигену (BCO = +2), Флуору (у сполуках як найбільш електронегативний елемент має тільки негативний ступінь окиснення -1) і Криптоні (BCO = +4). Для Гелію, Неону і Аргону сполуки невідомі.

б) Нижчий ступінь окиснення (НСО) неметалічних *p*-елементів IV–VIII груп негативний і дорівнює ($N_{гр} - 8$), де $N_{гр}$ — номер групи. У елементів IIIA підгрупи можливий НСО = +1 (найбільш характерний для Талія), хоча В і Al проявляють у сполуках практично постійний ступінь окиснення CO = +3.

в) Елементи парних груп мають переважно парні ступені окиснення, а непарних груп – непарні. Важливим виключенням є Нітроген, для якого відомі CO +2 і +4.

г) У періодах зліва направо, а в підгрупах зверху вниз зменшується стійкість вищого ступеня окиснення.

Таким чином, для p -елементів характерні такі ступені окиснення (табл. 22.3).

Таблиця 22.3

Характерні ступені окиснення p -елементів

Групи					
IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
+3	+4	+5	+6	+7	+6 (Xe і Rn)
+1 (Tl)	+2	+3	+4	+5	+4
	-4	-3	-2	+3	+2
				+1	
				-1	

Відповідно до теорії валентних зв'язків максимальна ковалентність елементів II періоду дорівнює чотирьом, тобто числу атомних орбіталей у валентній оболонці: одна $2s$ і три $2p$. Для елементів III періоду максимальна ковалентність дорівнює шести. У її утворенні беруть участь одна $3s$ -, три $3p$ - і дві $3d$ -орбіталі.

Контрольне питання. На підставі електронних формул атомів Нітрогену і Фосфору у нормальному і збудженому станах поясніть, чому існує пентахлорид фосфору PCl_5 і невідома сполука NCl_5 ?

Властивості простих речовин. Всі p -елементи (окрім інертних газів) здатні утворювати двоатомні молекули типу R_2 . Найбільш стійкі із них N_2 , O_2 , Cl_2 , F_2 . У періодах при переході від IIIA групи до VA групи стійкість молекул R_2 зростає, а потім, при подальшому переміщенні по періоду, зменшується. У підгрупах зверху вниз міцність двохатомних молекул, як правило, зменшується.

Фізичні властивості простих речовин, утворених p -елементами, дуже різноманітні. Більшість з них є неметалами. До металів відносяться: Al, Ga, In, Sn, Pb, Bi, Po. За звичайних умов N_2 , O_2 , Cl_2 , F_2 і елементи VIIIA групи – гази, Br_2 – рідина, а решта – тверді речовини.

У підгрупах IIIA, IVA і VA температура плавлення простих речовин змінюється немонотонно. У решті підгруп температура плавлення

підвищується зверху вниз із збільшенням розмірів атомів, що обумовлене посиленням міжмолекулярної взаємодії в кристалах. Найбільш високі температури плавлення мають тверді неметали з ковалентним зв'язком: бор, вуглець, кремній.

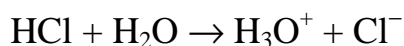
Коротка характеристика сполук. *p*-Елементи утворюють численні сполуки між собою, а також з елементами інших сімейств. Розглянемо їх сполуки з Гідрогеном і Оксигеном.

Всі *p*-елементи за винятком інертних газів утворюють сполуки з Гідрогеном, наприклад: HCl, H₂S, NH₃, CH₄. Гідриди елементів III групи легко полімеризуються, утворюючи полімери (RH₃)_n, де ступінь полімеризації *n* змінюється в широких межах (так, у бороводнях (BH₃)_n, *n* може змінюватися від 2 до 20). Ступінь окиснення *p*-елементів у водневих сполуках може бути як позитивною (у металів), так і негативною (у неметалів). Багато гідридів є сильними відновниками.

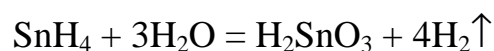
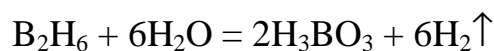
Водневі сполуки *p*-елементів можна розділити на наступні три групи.

а) Сполуки неметалів, що розчиняються у воді без гідролітичного розкладення: HF, HCl, HBr, HI, HAt, H₂S, H₂Se, H₂Te, H₂Po, NH₃.

При розчиненні цих сполук у воді утворюються кислоти або основи, наприклад



б) Гідриди, що розкладаються водою: гідриди металів, гідриди бору (борани), кремнію (силани), германію (германи) та інші. При взаємодії цих гідридів з водою вони розкладаються з виділенням вільного водню, наприклад



в) Сполуки, що не взаємодіють з водою – вуглеводні і гідриди фосфору: PH₃, P₂H₄, P₁₂H₆.

p-Елементи утворюють безліч різноманітних оксидів. З них CO, NO і N₂O – несолетворні (байдужі), а решта – солетворні. Основні властивості мають оксиди талія (Tl₂O і Tl₂O₃), а оксиди решти елементів – кислотні або амфотерні. У періодах зліва направо і в підгрупах знизу угору посилюються кислотні і слабшають основні властивості оксидів (табл. 22.4).

Таблиця 22.4

Вищі оксиди *p*-елементів і їх кислотно-основні властивості (КОВ)

Періоди	Підгрупи					
	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
II	B ₂ O ₃	CO ₂	N ₂ O ₅	–	–	–
III	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇	–
IV	Ga ₂ O ₃	GeO ₂	As ₂ O ₅	SeO ₃	–	–
V	In ₂ O ₃	SnO ₂	Sb ₂ O ₅	TeO ₃	I ₂ O ₇	XeO ₄
VI	Tl ₂ O ₃	PbO ₂	–	–	–	RnO ₄
КОВ:	основні амфотерні		кислотні			

У оксидів і гідроксидів із зростанням ступеня окиснення елемента посилюються кислотні властивості. Наприклад, кислотні властивості $S^{+6}O_3$ сильніше, ніж у $S^{+4}O_2$, кислотні властивості $H^{+5}NO_3$ сильніше, ніж у $H^{+3}NO_2$ і так далі.

Таблиця 22.5

Гідроксиди *p*-елементів у вищому ступені окиснення

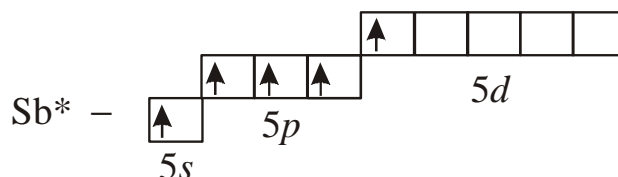
Періоди	Підгрупи					
	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
II	HBO ₂ , H ₃ BO ₃	H ₂ CO ₃	HNO ₃	–	–	–
III	R(OH) ₃	H ₂ SiO ₃	HRO ₃	H ₂ RO ₄	HClO ₄	–
IV		R(OH) ₄			HBrO ₄	–
V	H ₃ RO ₃	H ₄ RO ₄	H ₃ RO ₄		H ₅ IO ₆	H ₂ RO ₅
VI	Tl(OH) ₃	H ₂ RO ₃			–	
КОВ:	основні	амфотерні	кислотні			

Приклад 22.4. Дайте порівняльну характеристику Стибію і Телура:
 а) напишіть їх короткі електронні формули і покажіть розподіл валентних електронів за орбіталями в нормальному і збудженому станах; б) вкажіть можливі ступені окиснення; в) зіставте r_a , E_i і EH цих елементів, зробіть висновки щодо властивостей утворюваних ними простих речовин.

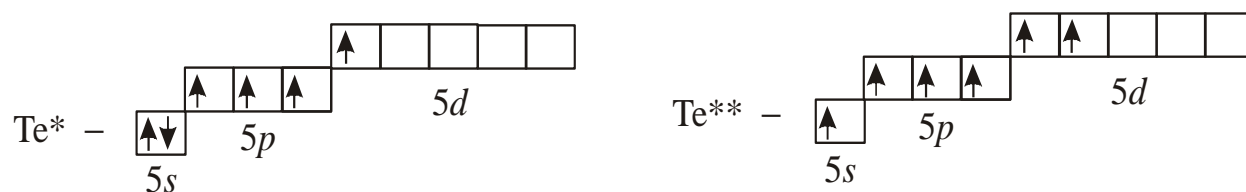
Розв'язання. Оскільки ці елементи знаходяться в головних підгрупах V і VI груп, вони відносяться до p -сімейства. Короткі електронні формули атомів в незбудженому стані: Sb – $5s^25p^3$; Te – $5s^25p^4$. У графічній формі



Атоми Стибію у нормальному стані мають три неспарені електрони, а атоми Телуру – два. У зовнішньому шарі цих елементів є вакантні d -орбіталі, тому можливе розпаровування електронних пар і перехід атома у збуджений стан. У Sb може бути тільки один збуджений стан:



а у Телура – два:



У збудженому стані в атомі Стибію є п'ять неспарених електронів, а в атомі Телуру – чотири або шість.

Отже, Стибій як елемент непарної групи і Телур як елемент парної групи можуть проявляти такі ступені окиснення

Sb: +5, +3, +1 (мало характерна), –3

Te: +6, +4, +2 (мало характерна), –2

Оскільки Телур в періоді розташований правіше за Стийбій, атомний радіус Те менший, ніж у Sb, а енергія іонізації і електронегативність – більші. Тому, хоча обидва елементи проявляють переважно неметалічні властивості, у Телуру вони виражені сильніше, ніж у Стийбію. Отже, у Телуру сильніше виражені окисні і слабкіше відновні властивості.

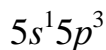
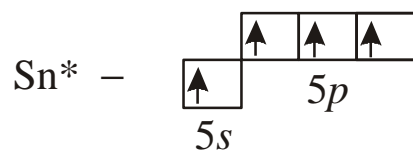
Сурма і телур є твердими речовинами, неметалами.

Приклад 22.5. Напишіть короткі електронні формули Стануму і Бром у нормальному і збудженому станах, вкажіть їх можливі ступені окиснення і охарактеризуйте водневі і кисневі сполуки цих елементів.

Розв'язання. Оскільки Станум і Бром знаходяться в головних підгрупах IV і VII груп, то вони є *p*-елементами. Їх короткі електронні формули у нормальному стані Sn – $5s^25p^2$; Br – $4s^24p^5$ або в графічній формі

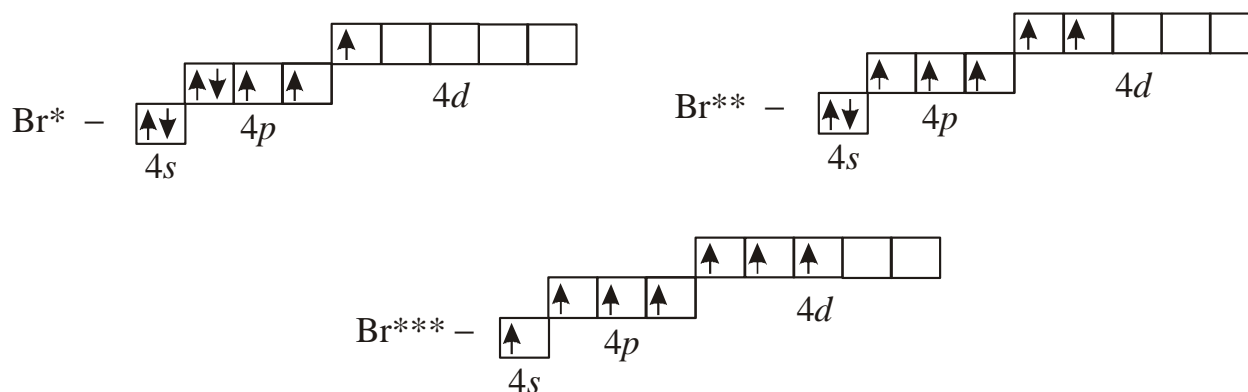


У атома Sn є вільна орбіталь на підрівні $5p$. Тому можливий перехід одного електрона з $5s$ на $5p$ і електронна формула атома у збудженому стані



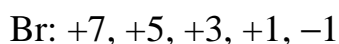
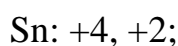
Отже, у нормальному стані атома Sn два неспарених електрона, а в збудженому – чотири.

У Бром у зовнішньому шарі є вільні $4d$ -орбіталі, на які можливий перехід електронів при збудженні з підрівнів $4p$ і $4s$. З огляду на те, що у Br три електронні пари, можливі три збуджені стани: $\text{Br}^* - 4s^24p^44d^1$, $\text{Br}^{**} - 4s^24p^34d^2$ і $\text{Br}^{***} - 4s^14p^34d^3$. У графічній формі:



Таким чином, у нормальному стані в атомі Br один неспарений електрон, а в збуджених станах може бути три, п'ять і сім.

У Sn як металу парної групи і у Br як неметалу непарної групи можливі такі характерні ступені окиснення



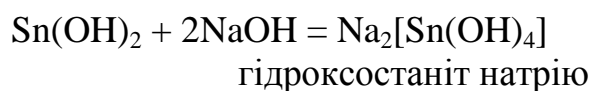
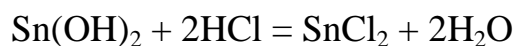
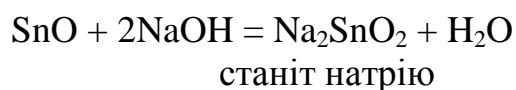
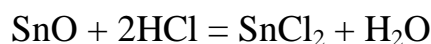
З воднем олово утворює малостійкий газоподібний гідрид SnH_4 , в якому зв'язки між атомами Стануму і Гідрогену ковалентні.

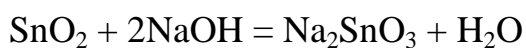
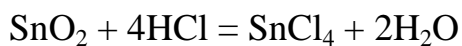
Бромоводень HBr – газоподібна речовина, розчинна у воді. Його водний розчин є сильною бромоводневою кислотою.

Для Sn характерні два оксиди – SnO і SnO_2 . Обидва амфотерні, але у SnO_2 кислотні властивості виражені сильніше, ніж у SnO , оскільки в першому оксиді ступінь окиснення Sn вищий. Формули амфотерних гідроксидів Sn можна записати як у вигляді основ, так і кислот:

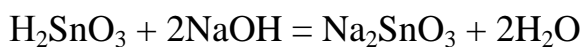


Амфотерність оксидів і гідроксидів Стануму можна підтвердити рівняннями реакцій їх взаємодій з кислотами і лугами, наприклад:

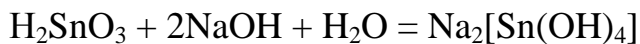




станат натрію



або



Ступінь окиснення +4 для Sn стійкіша, ніж +2. Тому сполуки Sn^{+2} є хорошими відновниками.

Кисневі сполуки бромів мало стійкі. Оскільки бром відноситься до активних неметалів – галогенів, його оксиди і гідроксиди мають тільки кислотні властивості. З оксидів відомі нестійкі Br_2O , Br_2O_3 і BrO_2 . Останній оксид є димером Br_2O_4 , у якому Бром п'ятивалентний, а ступінь окиснення +4 реалізується зважаючи на наявність зв'язку Br-Br. Кисневімісні кислоти бромів: HBrO (бромноватиста кислота), HBrO_2 (бромиста кислота), HBrO_3 (бромнувата кислота) і HBrO_4 (бромна кислота).

Сполуки Бромів в позитивних ступенях окиснення проявляють окисні властивості, причому чим вище ступінь окиснення, тим ці властивості виражені сильніше.

22.4. d-Елементи і їх сполуки

Властивості елементів. d-Елементи розташовані у великих періодах таблиці Д.І.Менделєєва між s- і p-елементами. Тому їх називають перехідними.

Електронна конфігурація валентної оболонки незбуджених атомів цих елементів найчастіше $ns^2(n-1)d^{1-10}$. Заповнення d-підрівня починається у атомів елементів підгрупи ІІВ (Sc, Y, La). У d-елементів валентними є енергетично близькі орбіталі: одна ns, три np і п'ять $(n-1)d$.

d-Підрівні, що заповнені електронами симетрично – наполовину (d^5) або повністю (d^{10}), відрізняються підвищеною стійкістю. Конфігурацію d^5 мають атоми елементів VІВ підгрупи (Mn, Tc, Re), а конфігурацію d^{10} – атоми елементів ІІВ підгрупи (Zn, Cd, Hg).

Прагнення до формування стійкіших електронних конфігурацій виявляється у ряді d-елементів у явищі «провалу електрона» – в переході ns-електрона на $(n-1)d$ підрівень. Наприклад, у Cr і Mo електронна формула не $ns^2(n-1)d^4$, а $ns^1(n-1)d^5$. У d-елементів І групи (Cu, Ag, Au) унаслідок провалу

електрона конфігурація валентної оболонки у нормальному стані $ns^1(n-1)d^{10}$. У Паладія Pd на підрівень $4d$ провалюються обидва $5s$ електрони і його коротка формула $5s^04d^{10}$. Це єдиний елемент періодичної системи, в атомах якого в основному стані немає електронів з головним квантовим числом, що дорівнює номеру періоду. Провали електронів відбуваються і у деяких інших d -елементів.

Радіуси атомів даних елементів у міру заповнення $(n-1)d$ -підрівня електронами спочатку зменшуються (мінімум доводиться на VIII підгрупу), а потім збільшуються (табл. 22.6). У підгрупах зверху вниз при переході від IV до V періоду спостерігається помітне збільшення атомних радіусів, а потім при переході до VI періоду, в якому з'являються f -елементи, радіуси атомів мало змінюються. Це обумовлено явищем *лантаноїдного стиснення* – зниженням атомних радіусів у ряді лантаноїдів Ce-Lu у зв'язку із заповненням у них $4f$ -підрівня і зростанням ефективного заряду ядер, що відбувається при цьому.

Таблиця 22.6

Атомні радіуси d -елементів (Å)

Періоди	Групи									
	III	IV	V	VI	VII	VIII			I	II
IV	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	1,64	1,46	1,34	1,27	1,29	1,26	1,25	1,24	1,28	1,39
V	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
	1,81	1,60	1,45	1,39	1,36	1,34	1,34	1,37	1,44	1,56
VI	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
	1,87	1,59	1,46	1,40	1,37	1,35	1,35	1,39	1,44	1,60

Енергія іонізації d -елементів у періодах в цілому збільшується зліва направо, але змінюється вона немонотонно (табл. 22.7). Так, наприклад, в IV періоді при переході від Sc до Cr енергія іонізації змінюється мало, потім зростає при переході до Mn і тріади заліза, і особливо різко збільшується при переході від Cu до Zn. Це пов'язано з тим, що у Zn всі орбіталі $3d$ і $4s$ повністю заповнені електронами і тому мають підвищену стійкість.

На відміну від s - і p -елементів у більшості d -елементів енергія іонізації в підгрупах зверху вниз збільшується і, отже, слабшають металеві властивості. Виняток становить підгрупа IIIВ, в якій енергія іонізації змінюється так само, як у s - і p -елементів, тобто зверху вниз зменшується.

Таблиця 22.7

Перші енергії іонізації атомів *d*-елементів (eВ)

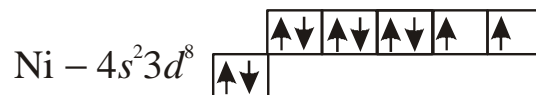
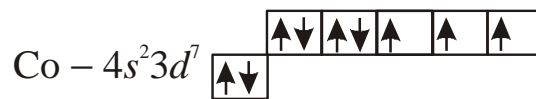
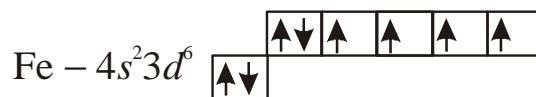
Період и	Групи									
	III	IV	V	VI	VII	VIII			I	II
IV	Sc 6,56	Ti 6,83	V 6,74	Cr 6,76	Mn 7,43	Fe 7,89	Co 7,86	Ni 7,63	Cu 7,72	Zn 9,39
V	Y 6,38	Zr 6,84	Nb 6,88	Mo 7,13	Tc 7,23	Ru 7,36	Rh 7,46	Pd 8,33	Ag 7,57	Cd 8,99
VI	La 5,61	Hf 5,5	Ta 7,76	W 7,98	Re 7,87	Os 8,70	Ir 9,20	Pt 8,96	Au 9,22	Hg 10,43

У зв'язку з тим, що у більшості *d*-елементів на зовнішньому енергетичному рівні міститься однакове число електронів (ns^2), для них характерна схожість властивостей не тільки в підгрупах, але і в горизонтальних рядах – періодах. У ряді випадків схожість між сусідніми елементами по періоду (Fe, Co, Ni) більша, ніж по підгрупі (Fe, Ru, Os). Схожість по періодах виявляється і в тому, що багато *d*-елементів утворюють однотипні сполуки. Наприклад, для більшості *d*-елементів IV-го періоду (від Mn до Zn) характерні однотипні сульфати: $MnSO_4$, $FeSO_4$, $CoSO_4$, $NiSO_4$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$; хлориди: $MnCl_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$, $ZnCl_2$ і інші сполуки. Властивості *d*-елементів у періодах змінюються значно повільніше, ніж властивості *s*- і *p*-елементів.

Скандій та його аналоги по підгрупі IIIВ нагадують сусідні *s*-елементи підгрупи IIА. Вони є немов перехідними між *s*- і *d*-елементами великих періодів.

d-Елементи відрізняються від решти елементів різноманіттям ступенів окиснення. При переході від IIIВ до VIIIВ підгрупи в IV періоді або до VIIIВ підгрупи в V і VI періодах вищий ступінь окиснення підвищується до +7 або +8, а потім зменшується в IB і IIB підгрупах. Це обумовлено тим, що участь *d*-електронів в утворенні хімічних зв'язків залежить від ступеня заповненості $(n-1)d$ -підрівня. Поки цей підрівень заповнюється неспареними електронами, вони всі можуть брати участь в утворенні зв'язків. З появою спарених електронів число неспарених електронів і, відповідно, ступінь окиснення елементів знижується.

Наприклад, в атомах Fe, Co і Ni число неспарених електронів у нормальному стані зменшується від 4 до 2:



У цих елементів вищий ступінь окиснення не дорівнює номеру групи, а найчастіше +2 або +3 (у Феруму можливий +6). Те ж саме спостерігається у більшості інших *d*-елементів VIII групи. Тільки Ru і Os мають вищий ступінь окиснення +8.

Характерні ступені окиснення *d*-елементів представлені в табл. 22.8.

Таблиця 22.8

**Ступені окиснення *d*-елементів у сполуках
(найбільш стійкі підкреслені)**

Групи	Елементи	Ступені окиснення
III	Sc, Y, La	<u>+3</u>
IV	Ti	+2, +3, <u>+4</u>
	Zr, Hf	+3, <u>+4</u>
V	V	+2, +3, <u>+4</u> , <u>+5</u>
	Nb, Ta	+2, +3, +4, <u>+5</u>
VI	Cr	+2, <u>+3</u> , +4, +6
	Mo, W	+2, +3, +4, +5, <u>+6</u>
VII	Mn	+2, +3, <u>+4</u> , +6, <u>+7</u>
	Tc, Re	+2, +3, +4, +6, <u>+7</u>
VIII	Fe	+2, <u>+3</u> , +6
	Co, Ni	<u>+2</u> , +3
	Rh, Ir	+2, <u>+3</u> , +4, +6
	Pd	<u>+2</u> , +4
	Pt	+2, <u>+4</u> , +6
	Os, Ru	+2, +3, <u>+4</u> , +6, +8
I	Cu	+1, <u>+2</u> , +3
	Ag	<u>+1</u> , +2, +3
	Au	+1, <u>+3</u>
II	Zn, Cd	<u>+2</u>
	Hg	+1, <u>+2</u>

У d -елементів II–VII груп вищий ступінь окиснення дорівнює номеру групи, причому елементи підгруп ІВ і ІІВ мають постійний ступінь окиснення (+2 і +3 відповідно). У елементів ІВ підгрупи вищий ступінь окиснення +3, а нижчий +1. НСО d -елементів решти всіх підгруп (окрім ІВ і ІІВ) дорівнює +2.

У підгрупах d -елементів, на відміну від s - і p -елементів, зверху вниз зростає стійкість сполук у вищому ступені окиснення і, отже, слабшають їх окисні властивості.

Для хімії d -елементів характерна помітна відмінність властивостей легких d -елементів ($3d$ -елементів IV періода) і важких d -елементів ($4d$ - і $5d$ -елементів в V і VI періодах відповідно).

Легкі d -елементи проявляють високу здібність до змінної валентності. Тому для них типові окисно-відновні реакції. Більшість легких d -елементів утворюють оксиди і галогеніди, відповідні всім ступеням окиснення. Для них дуже характерні сполуки в нижчих ступенях окиснення елементу. У вищих ступенях окиснення їх властивості близькі до властивостей p -елементів у тих же групах ($\text{Na}_2\text{CrO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{HMnO}_4 - \text{HClO}_4$, $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} - \text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Для легких d -елементів дуже характерні реакції у водних розчинах.

Важкі d -елементи менш активні хімічно в порівнянні з легкими $3d$ -елементами. Для них низькі ступені окиснення нехарактерні і зустрічаються лише в деяких комплексних сполуках. У зв'язку з цим оксиди і гідроксиди важких d -елементів у НСО найчастіше не утворюються. Найважливішими з бінарних сполук є хлориди і фториди, а також оксохлориди і оксофториди (наприклад ZrOCl_2 , NbOF_3). Реакції у водних розчинах для важких d -елементів нехарактерні.

Властивості простих речовин. Всі d -елементи є металами. За звичайних умов вони є твердими кристалічними речовинами за винятком рідкої ртуті. Вони добре проводять тепло і електричний струм. Найвищу електропровідність серед всіх металів мають d -метали I групи – мідь, срібло, золото.

Всі d -метали, окрім скандію, ітрію і титану, важкі (густина більша 5 г/см^3). Уздовж періодів зліва направо густина спочатку зростає, досягаючи максимуму в IV періоді у $\text{Co} - \text{Cu}$, а в V і VI періодах – у $\text{Ru} - \text{Rh}$ і $\text{Os} - \text{Ir}$, а

потім до кінця періоду знижується. У підгрупах зверху вниз густина, як правило, збільшується. Найбільшу густину мають метали VI періоду. Найважчим є осмій.

Більшість *d*-металів тугоплавкі ($t_{\text{пл}} > 1000^{\circ}\text{C}$). Найбільш тугоплавким є вольфрам ($t_{\text{пл}} = 3380^{\circ}\text{C}$). Уздовж періодів температури плавлення змінюються немонотонно: спочатку зростають, досягаючи максимального значення в VIB групі, а потім знижуються. У підгрупах зверху вниз температури плавлення металів збільшуються.

За магнітними властивостями *d*-метали підрозділяються на три групи: а) феромагнітні – Fe, Co, Ni; б) діамагнітні – метали IB і IIB підгруп і Zr; б) парамагнітні – всі інші.

Більшість *d*-металів у дисперсному стані мають високу каталітичну активність і використовуються як каталізатори. Найяскравіше каталітична здатність виражена у платинових металів Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt.

Катіони всіх *d*-металів у невисоких ступенях окиснення (+1, +2, +3, +4) є хорошими комплексоутворювачами.

Більшість легких *3d*-металів мають негативні, а більшість важких – позитивні значення електродних потенціалів. Перші із вказаних двох груп металів можуть розчинятися в сильних кислотах, якщо ці процеси не ускладнюються утворенням на їх поверхні нерозчинних продуктів взаємодії. Практично всі *d*-метали не розчиняються у воді внаслідок утворення на їх поверхні щільних оксидних плівок.

Такі метали як мідь, залізо, золото і срібло були відомі ще в глибокій старовині і не втратили свого значення до теперішнього часу. Відвіку в техніці використовують Zn, Ni, Co, Mn, Cr і W. За останні десятиріччя знайшли застосування Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, Re і платинові метали.

d-Метали утворюють між собою і з металами інших сімейств різноманітні за властивостями сплави: надтверді, жароміцні, корозійностійкі, тугоплавкі, легкоплавкі, з високим електричним опором та інші (табл. 22.9). Такі сплави широко застосовуються в різних галузях народного господарства. Найбільш масове застосування знаходять сплави заліза – чавуни і сталі. Світове виробництво чорних металів – сплавів на основі заліза – у декілька разів перевищує об'єм здобичі або виробництва решти всіх металів разом узятих.

Таблиця 22.9

Склад деяких сплавів, що містять *d*-елементи

№	Назва	Склад (мас.%)
1	Неіржавіюча сталь (X17)	80–85% Fe; 16–18% Cr, Mn, Si, C і ін.
2	Жароміцна сталь (1X24H12M2T)	61% Fe; 24% Cr; 12% Ni; 2% Mo; 1% Ti
3	Інструментальна сталь (XB5)	~90% Fe; 4–5% W; 0,15–0,30% V; 0,15–0,30% Ni; 0,4–0,7% Cr і ін.
4	Кобальтовий сплав (постійні магніти)	50% Fe; 24% Co; 14% Ni; 9% Al; 3% Cu
5	Ніхром (електронагрівачі)	62% Ni; 18% Fe; 17% Cr; 3% Mn
6	Константан	54% Cu; 46% Ni
7	Манганін	86% Cu; 12% Mn; 2% Ni
8	Нейзильбер	60% Cu; 20% Ni; 20% Zn
9	Нікелін	67% Cu; 30–31% Ni; 2–3% Mn
10	Сплав Вуда ($t_{пл} = 65–70^{\circ}\text{C}$)	50% Bi; 25% Pb; 12,5% Sn; 12,5% Cd
11	Дюраль (Д–1)	94–95% Al; 3,8–4% Cu; 0,4–0,8% Mn; 0,4–0,8% Mg
12	Бронза (А–5)	95% Cu; 5% Al
13	Бронза (звичайна)	90% Cu; 10% Sn
14	Латунь (звичайна)	60% Cu; 40% Zn

Коротка характеристика сполук *d*-елементів. Всі *d*-елементи утворюють з іншими елементами величезну кількість різноманітних сполук в різних ступенях окиснення.

Більшість перехідних металів здатні поглинати водень. В результаті цього утворюються металоподібні гідриди, які не мають постійного складу, тобто є бертолідами. Їх склад може змінюватися в широких межах залежно від температури і тиску водню.

Кислотно-основні властивості (КОВ) оксидів і гідроксидів *d*-елементів залежать від їх ступеня окиснення.

Ступінь окиснення	КОВ оксидів і гідроксидів
+1, +2	основні (окрім амфотерних CuO і ZnO)
+3	основні (окрім амфотерних Cr ₂ O ₃ , Cu ₂ O ₃ , Au ₂ O ₃)
+4	амфотерні
+5, +6, +7, +8	кислотні

Оксиди і гідроксиди в нижчих ступенях окиснення (+1, +2, +3) проявляють зазвичай основні властивості, у вищих ступенях окиснення (+5,+6,+7,+8) – кислотні, а у проміжних – амфотерні.

Стандартні енергії Гіббса утворення більшості оксидів негативні, що говорить про можливість безпосередньої взаємодії *d*-елементів з киснем. Проте при звичайних температурах більшість *d*-металів не окиснюються киснем повітря, оскільки на їх поверхні утворюються щільні оксидні плівки.

У табл. 22.10 наведені значення ΔG_{298}° утворення вищих оксидів *d*-елементів IV–VII і II груп. Як видно, у перших чотирьох групах, що наведені в таблиці, стійкість вищих оксидів зверху вниз зростає, а в II групі – зменшується.

Таблиця 22.10

Енергії Гіббса утворення вищих оксидів деяких *d*-елементів (кДж/моль)

Групи				
IV	V	VI	VII	II
TiO ₂ –889	V ₂ O ₅ –1427	CrO ₃ –506	Mn ₂ O ₇ –543,4	ZnO –318
ZrO ₂ –1025	Nb ₂ O ₅ –1776	MoO ₃ –677	Tc ₂ O ₇ –936,3	CdO –226
HfO ₂ –1054	Ta ₂ O ₅ –1908	WO ₃ –763	Re ₂ O ₇ –1165,9	HgO –58,5

Більшість *d*-елементів утворюють при безпосередній взаємодії з азотом – нітриди, з вуглецем – карбіди, з кремнієм — силіциди, з бором — бориди. Це фази змінного складу (бертоліди). Велика кількість з них має високу твердість, жаростійкість, корозійну стійкість.

При взаємодії *d*-елементів з азотом часто утворюється нітрид типу MeN (наприклад, TiN, VN, CrN) або Me₂N (наприклад, Nb₂N, Cr₂N, Mo₂N). Вони мають високу твердість і тугоплавкість. Наприклад:

	TiN	ZrN	HfN	VN	NbN	TaN
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	3220	2950	2982	2050	2573	3090

Більшість нітридів *d*-елементів відрізняються хімічною стійкістю. Вони не розкладаються водою і розчинами кислот, стійкі до корозії. Тому їх використовують як високоміцні і корозійностійкі матеріали в різних галузях машинобудування.

З карбідів найбільш характерні речовини, склад яких виражається формулами MeC (наприклад, TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC), Me₂C (наприклад, Mo₂C, W₂C) або Me₃C (наприклад, Mn₃C, Fe₃C, Co₃C). Ці карбіди відрізняються високою електропровідністю, твердістю, жароміцністю. Як приклад нижче приведені температури плавлення деяких карбідів.

	TiC	ZrC	HfC	VC	NbC	TaC	Mo ₂ C	W ₂ C	Fe ₃ C	Mn ₃ C
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	3150	3580	3670	2800	3800	3880	2610	2800	1650	1520

Карбіди складу Me₃C термічно і хімічно менш стійкі, чим карбіди типу MeC і Me₂C.

Великою різноманітністю за складом відрізняються бориди металів. Залежно від умов може утворитися борид типу MeB, Me₂B, MeB₂, MeB₆, Me₄B, Me₃B₄. Наприклад, для ніобію і хрому відомі бориди NbB, Nb₂B, NbB₂, Nb₃B₂, Nb₃B₄; CrB, Cr₂B, CrB₂, Cr₄B, Cr₃B₄. Більшість боридів мають високі твердість і жаростійкість.

Силіциди *d*-елементів також мають складний склад, наприклад Mo₃Si, Mo₅Si₃, MoSi, MoSi₂. Силіциди з високим вмістом кремнію стійкі до дії кислот і жаростійкі.

Оскільки d -елементи є хорошими комплексоутворювачами, для них характерні різноманітні комплексні сполуки.

Приклад 22.6. Дайте порівняльну характеристику Хрому і Вольфраму, а також їх сполук.

Розв'язання. Оскільки Хром і Вольфрам є d -елементами VI групи відповідно IV і VI періодів, їх електронні формули у нормальному стані такі (з урахуванням провалу електрона у Cr)



або в графічній формі



В атомах Cr всі валентні електрони неспарені. У атомі W є вільна орбіталь $5d$. Електронна конфігурація, що виникає при його збудженні, аналогічна конфігурації незбудженого атома Cr: $\text{W}^* - 6s^1 5d^5$ або



За загальними правилами нижчий ступінь окиснення обох елементів $\text{HCO} = +2$, а вищий дорівнює номеру групи $\text{BCO} = +6$. Діапазон можливих ступенів окиснення включає практично всі проміжні значення між HCO і BCO (табл. 22.8). Характерні ступені окиснення Cr включають $+3$ (найбільш стійкий) і $+6$. Для W, як важкого d -елемента, низькі ступені окиснення нехарактерні, стійкою є вища $\text{CO} +6$.

У вільному стані обидва елементи є тугоплавкими металами. Знаючи характер зміни властивостей в підгрупах, слід чекати, що W має значно вищу густину і температуру плавлення, чим Cr. Вольфрам є найбільш тугоплавким зі всіх металів. Обидва метали мають парамагнітні властивості. У дисперсному стані проявляють каталітичні властивості.

Вольфрам значно менш активний хімічно, чим хром.

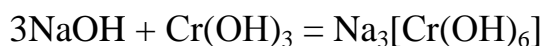
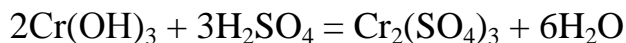
Для хрому можливі такі оксиди і гідроксиди: $\text{Cr}(\text{OH})_2$, Cr_2O_3 і $\text{Cr}(\text{OH})_3$, CrO_2 , CrO_3 і H_2CrO_4 , з яких $\text{Cr}(\text{OH})_2$ і CrO_2 мало стійкі. Вольфрам як важкий d -елемент не утворює оксиди і гідроксиди в низьких ступенях окиснення.

Стійкими кисневими сполуками W є WO_3 і H_2WO_4 . Для W характерне утворення оксогалогенідів: WOCl_4 , WO_2Cl_2 .

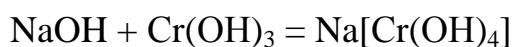
За відомою залежністю кислотно-основних властивостей від ступеня окиснення елементу, слід чекати, що CrO і Cr(OH)_2 мають основні властивості; Cr_2O_3 і Cr(OH)_3 – амфотерні; CrO_3 і H_2CrO_4 , а також WO_3 і H_2WO_4 – кислотні.

Оскільки стійкість сполук *d*-елементів в BCO у підгрупах зверху вниз зростає WO_3 і H_2WO_4 стійкіші, ніж CrO_3 і H_2CrO_4 . Тому хромовий ангідрид CrO_3 і хромова кислота H_2CrO_4 повинні проявляти сильні окисні властивості.

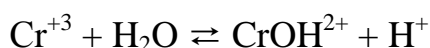
Для хрому, як легкого *d*-елементу, характерні реакції в розчинах. Наприклад, реакції амфотерного гідроксиду хрому(III)



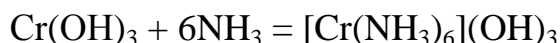
або



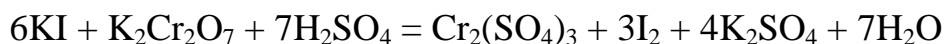
Катіони Cr^{+3} піддаються гідролізу



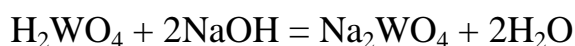
Приклад реакції комплексоутворення Cr(III):



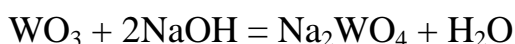
Приклад окисно-відновної реакції за участю сполуки хрому(VI):



Для вольфраму і його сполук реакції в розчинах не характерні. Розчинні у воді вольфраматиди дають тільки Na і K



Оксид вольфраму(VI) не розчиняється у водних розчинах лугів. Його взаємодія з лугами перебігає при сплавленні



сплавлення

ДОДАТКИ

Додаток 1

Основні фізико-хімічні константи

Швидкість світла	c	$2,997925 \cdot 10^8$ м/с
Стала Планка	h	$6,6262 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
Атомна одиниця маси	$a.o.m.$	$1,6606 \cdot 10^{-27}$ кг
Маса спокою електрона	m_e	$9,1095 \cdot 10^{-31}$ кг
Маса спокою протона	m_p	$1,6726 \cdot 10^{-27}$ кг
Маса спокою нейтрона	m_n	$1,6750 \cdot 10^{-27}$ кг
Заряд електрона	e	$1,60219 \cdot 10^{-19}$ Кл
Число Авогадро	N_A	$6,022 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Газова стала	R	8,3144 Дж/(К·моль)
Стала Больцмана	k	$1,3807 \cdot 10^{-23}$ Дж/К ($k = R/N_A$)
Стала Фарадея	F	96485 Кл/моль ($F = e \cdot N_A$)
Молярний об'єм ідеального газу при нормальних умовах	V_M	$2,2414 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{моль}$ (22,4 л/моль)
Абсолютний нуль температури	0 K	$-273,15^\circ\text{C}$

Співвідношення між одиницями фізичних величин

Одиниці довжини:

$$1 \text{ (ангстрем)} = 10^{-10} \text{ м}$$

$$1 \text{ мкм (мікрон)} = 10^{-6} \text{ м}$$

Одиниці сили:

$$1 \text{ кгс (кілограм-сила)} = 9,8066 \text{ Н}$$

$$1 \text{ дин (дина)} = 10^{-5} \text{ Н}$$

Одиниці дипольного моменту:

$$1 \text{ Д (дебай)} = 3,3356 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$$

Одиниці тиску:

$$1 \text{ атм (фізична атмосфера)} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

$$1 \text{ кгс/м}^2 = 9,8066 \text{ Па}$$

$$1 \text{ Торр} = 1 \text{ мм рт. ст.} = 133,32 \text{ Па}$$

$$1 \text{ мм вод. ст.} = 9,8066 \text{ Па}$$

$$1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт. ст.}$$

$$1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$$

Одиниці енергії:

$$1 \text{ кал}_{\text{T/Х}} \text{ (термохімічна калорія)} = 4,1840 \text{ Дж}$$

$$1 \text{ кал}_{\text{М/Н}} \text{ (міжнародна калорія)} = 4,1868 \text{ Дж}$$

$$1 \text{ ерг} = 10^{-7} \text{ Дж}$$

$$1 \text{ ев (електрон-вольт)} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

$$1 \text{ кГМ} = 9,8066 \text{ Дж}$$

$$1 \text{ кВт} \cdot \text{ч} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ Дж}$$

$$1 \text{ л} \cdot \text{атм} = 1,01325 \cdot 10^2 \text{ Дж}$$

Періодична система елементів Д.І. Менделєєва

Період	Г р у п а															
	1 а	2 а	3 б	4 б	5 б	6 б	7 б	8 б	1 б	2 б	3 а	4 а	5 а	6 а	7 а	8 а
I	H 1 1,008 Водень															He 2 4,00 Гелій
	Li 3 6,94 Літій	Be 4 9,01 Берилій									B 5 10,81 Бор	C 6 12,01 Вуглець	N 7 14,01 Азот	O 8 16,00 Кисень	F 9 19,00 Фтор	Ne 10 20,18 Неон
II	Na 11 22,99 Натрій	Mg 12 24,30 Магній									Al 13 26,98 Алюміній	Si 14 28,08 Силіцій	P 15 30,97 Фосфор	S 16 32,07 Сірка	Cl 17 35,45 Хлор	Ar 18 39,95 Аргон
	K 19 39,10 Калій	Ca 20 40,08 Кальцій	Sc 21 44,96 Скандій	Ti 22 47,88 Титан	V 23 50,94 Ванадій	Cr 24 52,00 Хром	Mn 25 54,94 Манган	Fe 26 55,85 Залізо	Co 27 58,93 Кобальт	Ni 28 58,69 Нікель	Zn 30 65,39 Цинк	Ga 31 69,72 Галій	Ge 32 72,59 Германій	As 33 74,92 Арсен	Se 34 78,96 Селен	Br 35 79,90 Бром
III	Rb 37 85,47 Рубідій	Sr 38 87,62 Стронцій	Y 39 88,91 Ітрій	Zr 40 91,22 Цирконій	Nb 41 92,91 Ніобій	Mo 42 95,94 Молибден	Tc 43 97,91 Технецій	Ru 44 101,07 Рутеній	Rh 45 102,90 Родій	Pd 46 106,42 Паладій	Cd 48 112,41 Кадмій	In 49 114,82 Індій	Sn 50 118,71 Олово	Sb 51 121,75 Стибій	Te 52 127,60 Телур	Xe 54 131,29 Ксенон
	Cs 55 132,90 Цезій	Ba 56 137,33 Барій	La 57* 138,91 Лантан	Hf 72 178,49 Гафній	Ta 73 180,95 Тантал	W 74 183,85 Вольфрам	Re 75 186,21 Реній	Os 76 190,2 Осмій	Ir 77 192,22 Іридій	Pt 78 195,08 Платина	Hg 80 200,59 Ртуть	Tl 81 204,38 Талій	Pb 82 207,2 Свинець	Bi 83 208,98 Бісмут	Po 84 208,98 Полоній	At 85 209,99 Астат
VII	Fr 87 223,02 Францій	Ra 88 226,02 Радій	Ac 89** 227,03 Актиній	Db 104 [261] Дубній	Lr 105 [262] Джоліотій	Rf 106 [263] Резерфорд	Bh 107 [262] Борій	Hn 108 [263] Ганій	Mt 109 [265] Майтнерій							
Лантаноїди *	Ce 58 140,12 Церій	Pr 59 140,91 Празеодим	Nd 60 144,24 Неодим	Pm 61 144,91 Прометій	Sm 62 150,36 Самарій	Eu 63 151,96 Європій	Gd 64 127,25 Гадоліній	Tb 65 158,92 Тербій	Dy 66 162,50 Диспрозій	Ho 67 164,93 Гольмій	Er 68 167,26 Ербій	Tm 69 168,93 Тулій	Yb 70 173,04 Ітербій	Lu 71 174,97 Лютецій		
	Th 90 232,04 Торій	Pa 91 231,04 Протактиній	U 92 238,03 Уран	Np 93 237,05 Нептуній	Pu 94 244,06 Плутоній	Am 95 243,06 Америцій	Cm 96 247,07 Кюрій	Bk 97 247,07 Берклій	Cf 98 251,08 Калифорній	Es 99 252,08 Эйнштейній	Fm 100 257,10 Фермій	Md 101 258,10 Менделєєвій	No 102 259,10 Нобелій	Lr 103 260,10 Лоуренсій		

Додаток 5

ЕЛЕКТРОННІ СТРУКТУРИ АТОМІВ

1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8b			1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	8a
H 1s ¹																	He 1s ¹
Li 2s ²	Be 2s ²											B 2s ² 2p ¹	C 2s ² 2p ²	N 2s ² 2p ³	O 2s ² 2p ⁴	F 2s ² 2p ⁵	Ne 2s ² 2p ⁶
Na 3s ¹	Mg 3s ²											Al 3s ² 3p ¹	Si 3s ² 3p ²	P 3s ² 3p ³	S 3s ² 3p ⁴	Cl 3s ² 3p ⁵	Ar 3s ² 3p ⁶
K 4s ¹	Ca 4s ²	Sc 4s ² 3d ¹	Ti 4s ² 3d ²	V 4s ² 3d ³	Cr 4s ¹ 3d ⁵	Mn 4s ² 3d ⁵	Fe 4s ² 3d ⁶	Co 4s ² 3d ⁷	Ni 4s ² 3d ⁸	Cu 4s ¹ 3d ¹⁰	Zn 4s ² 3d ¹⁰	Ga 4s ² 4p ¹	Ge 4s ² 4p ²	As 4s ² 4p ³	Se 4s ² 4p ⁴	Br 4s ² 4p ⁵	Kr 4s ² 4p ⁶
Rb 5s ¹	Sr 5s ²	Y 5s ² 4d ¹	Zr 5s ² 4d ²	Nb 5s ² 4d ³	Mo 5s ¹ 4d ⁵	Tc 5s ¹ 4d ⁶	Ru 5s ¹ 4d ⁷	Rh 5s ¹ 4d ⁸	Pd 5s ⁰ 4d ¹⁰	Ag 5s ¹ 4d ¹⁰	Cd 5s ² 4d ¹⁰	In 5s ² 5p ¹	Sn 5s ² 5p ²	Sb 5s ² 5p ³	Te 5s ² 5p ⁴	I 5s ² 5p ⁵	Xe 5s ² 5p ⁶
Cs 6s ¹	Ba 6s ²	La* 6s ² 5d ¹	Hf 6s ² 5d ²	Ta 6s ² 5d ³	W 6s ² 5d ⁴	Re 6s ² 5d ⁵	Os 6s ² 5d ⁶	Ir 6s ² 5d ⁷	Pt 6s ¹ 5d ⁹	Au 6s ¹ 5d ¹⁰	Hg 6s ² 5d ¹⁰	Tl 6s ² 6p ¹	Pb 6s ² 6p ²	Bi 6s ² 6p ³	Po 6s ² 6p ⁴	At 6s ² 6p ⁵	Rn 6s ² 6p ⁶
Fr 7s ¹	Ra 7s ²	Ac** 7s ² 6d ¹	Rf 7s ² 6d ²	Db 7s ² 6d ³	Sg 7s ² 6d ⁴	Bh 7s ² 6d ⁵	Hn 7s ² 6d ⁶	Mt 7s ² 6d ⁷	Uun 7s ¹ 6d ⁹								

*Лантаноїди	Ce 6s ² 4f ²	Pr 6s ² 4f ³	Nd 6s ² 4f ⁴	Pm	Sm 6s ² 4f ⁶	Eu 6s ² 4f ⁷	Gd 6s ² 5d ¹ 4f ⁷	Tb 6s ² 4f ⁹	Dy 6s ² 4f ¹⁰	Ho 6s ² 4f ¹¹	Er 6s ² 4f ¹²	Tm 6s ² 4f ¹³	Yb 6s ² 4f ¹⁴	Lu 6s ² 4f ¹⁴
**Актиноїди	Th 7s ² 6d ²	Pa 7s ² 6d ¹ 5f ²	U 7s ² 6d ¹ 5f ³	Np 7s ² 6d ¹ 5f ⁴	Pu 7s ² 5f ⁶	Am 7s ² 5f ⁷	Cm 7s ² 6d ¹ 5f ⁷	Bk 7s ² 6d ¹ 5f ⁸	Cf 7s ² 5f ¹⁰	Es 7s ² 5f ¹¹	Fm 7s ² 5f ¹²	Md 7s ² 5f ¹³	No 7s ² 5f ¹⁴	Lr 7s ² 6d ¹ 5f ¹⁴

ЕНЕРГІЇ ІОНІЗАЦІЇ АТОМІВ (eВ)

1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8b		1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	8a
H 13,6																He 24,58
Li 5,39	Be 9,32										B 8,30	C 11,26	N 14,54	O 13,61	F 17,42	Ne 21,56
Na 5,14	Mg 7,64										Al 5,98	Si 8,15	P 10,55	S 10,36	Cl 13,01	Ar 15,75
K 4,40	Ca 6,11	Sc 6,56	Ti 6,83	V 6,74	Cr 6,76	Mn 7,43	Fe 7,90	Co 7,86	Cu 7,72	Zn 9,39	Ga 6,00	Ge 7,88	As 9,81	Se 9,75	Br 11,84	Kr 14,00
Rb 4,18	Sr 5,69	Y 6,38	Zr 6,84	Nb 6,88	Mo 7,13	Tc 7,23	Ru 7,36	Rh 7,46	Ag 7,57	Cd 8,99	In 5,78	Sn 7,33	Sb 8,64	Te 9,01	I 10,44	Xe 12,13
Cs 3,89	Ba 5,81	La* 5,61	Hf 5,50	Ta 7,70	W 7,98	Re 7,87	Os 8,70	Ir 9,20	Au 9,22	Hg 10,43	Tl 6,11	Pb 7,42	Bi 7,29	Po 8,43	At 9,50	Rn 10,74
Fr 3,98	Ra 5,28	Ac** 6,89	Rf -	Db -	Sg -	Bh -	Hn -	Mt -	Uun -							

*Лантанойди	Ce 6,91	Pr 5,76	Nd 6,31	Pm -	Sm 5,60	Eu 5,67	Gd 6,16	Tb 6,74	Dy 6,82	Ho -	Er 6,08	Tm 5,81	Yb 6,20	Lu 6,15
**Актиноїди	Th 6,95	Pa -	U 6,08	Np -	Pu 5,80	Am 6,00	Cm -	Bk -	Cf -	Es -	Fm -	Md -	No -	Lr -

ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНОСТІ ЕЛЕМЕНТІВ (за Л.Полінгом)

1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8b		1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	8a
H 2,1																He -
Li 1,0	Be 1,5										B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	Ne -
Na 0,9	Mg 1,2										Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	Ar -
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,8	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8	Kr -
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5	Xe -
Cs 0,7	Ba 0,9	La* 1,1	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2	Rn -
Fr 0,7	Ra 0,9	Ac** 1,1	Rf -	Db -	Sg -	Bh -	Hn -	Mt -								

*Лантаніди	Ce (1,15)	Pr (1,15)	Nd (1,15)	Pm (1,15)	Sm (1,15)	Eu (1,15)	Gd (1,15)	Tb (1,15)	Dy (1,15)	Ho (1,15)	Er (1,15)	Tm (1,15)	Yb (1,15)	Lu (1,15)
**Актиноїди	Th 1,3	Pa 1,4	U 1,4	Np (1,3)	Pu (1,3)	Am (1,3)	Cm (1,3)	Bk (1,3)	Cf (1,3)	Es (1,3)	Fm (1,3)	Md (1,3)	No (1,3)	Lr (1,3)

ІОННІ РАДІУСИ (Å)

1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8b	1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	8a
H 1 ⁺ 0,00 1 ⁻ 1,36															He 0 1,22
Li 1 ⁺ 0,68	Be 2 ⁺ 0,34									B 3 ⁺ 0,21	C 4 ⁺ 0,20 4 ⁻ 2,60	N 5 ⁺ 0,15 3 ⁻ 1,48	O 6 ⁺ 0,09 2 ⁻ 1,32	F 7 ⁺ 0,07 1 ⁻ 1,33	Ne 0 1,00
Na 1 ⁺ 0,98	Mg 2 ⁺ 0,74									Al 3 ⁺ 0,57	Si 4 ⁺ 0,30	P 5 ⁺ 0,35 3 ⁻ 1,86	S 6 ⁺ 0,34 2 ⁻ 1,34	Cl 7 ⁺ 0,26 1 ⁻ 1,81	Ar 0 1,92
K 1 ⁺ 1,33	Ca 2 ⁺ 1,04	Sc 3 ⁺ 0,83	Ti 2 ⁺ 0,87 4 ⁺ 0,64	V 2 ⁺ 0,72 5 ⁺ 0,4	Cr 2 ⁺ 0,83 5 ⁺ 0,35	Mn 2 ⁺ 0,91 7 ⁺ 0,46	Fe 2 ⁺ 0,80 3 ⁺ 0,67	Ni 2 ⁺ 0,74 3 ⁺ 0,72	Cu 1 ⁺ 0,98 2 ⁺ 0,80	Ga 3 ⁺ 0,62	Ge 2 ⁺ 0,65 4 ⁺ 0,44	As 5 ⁺ 0,47 3 ⁻ 1,91	Se 6 ⁺ 0,35 2 ⁻ 1,91	Br 7 ⁺ 0,39 1 ⁻ 1,96	Kr 0 1,98
Rb 1 ⁺ 1,49	Sr 2 ⁺ 1,20	Y 3 ⁺ 0,97	Zr 4 ⁺ 0,82	Nb 4 ⁺ 0,6 5 ⁺ 0,66	Mo 4 ⁺ 0,68 6 ⁺ 0,65	Tc 7 ⁺ 0,56	Ru 2 ⁺ 0,85 4 ⁺ 0,71	Pd 2 ⁺ 0,88 4 ⁺ 0,73	Cd 2 ⁺ 0,99	In 1 ⁺ 1,30 3 ⁺ 0,92	Sn 2 ⁺ 1,02 4 ⁺ 0,67	Sb 5 ⁺ 0,62 3 ⁻ 2,08	Te 6 ⁺ 0,56 2 ⁻ 2,22	I 7 ⁺ 0,50 1 ⁻ 1,33	Xe 0 2,18
Cs 1 ⁺ 1,65	Ba 2 ⁺ 1,38	La* 3 ⁺ 1,04	Hf 4 ⁺ 0,82	Ta 5 ⁺ 0,66	W 4 ⁺ 0,68 6 ⁺ 0,65	Re 4 ⁺ 0,72 7 ⁺ 0,56	Os 2 ⁺ 0,89 4 ⁺ 0,75	Pt 2 ⁺ 0,90 4 ⁺ 0,76	Hg 2 ⁺ 1,12	Tl 1 ⁺ 1,36 3 ⁺ 1,05	Pb 2 ⁺ 1,26 4 ⁺ 0,76	Bi 3 ⁺ 1,20 5 ⁺ 0,74	Po —	At 7 ⁺ 0,62	Rn
Fr 1 ⁺ 1,75	Ra 2 ⁺ 1,44	Ac** 3 ⁺ 1,11	Rf —	Db —	Sg —	Bh —	Hn —	Uun —							

*Лантаніди	Ce 3 ⁺ 1,00 4 ⁺ 0,93	Pr 3 ⁺ 1,00 4 ⁺ 0,92	Nd 3 ⁺ 0,99 4 ⁺ 0,90	Pm 3 ⁺ 0,98	Sm 2 ⁺ 1,11 3 ⁺ 0,97	Eu 2 ⁺ 1,09 3 ⁺ 0,96	Gd 3 ⁺ 0,94	Tb 3 ⁺ 0,92 4 ⁺ 0,84	Dy 3 ⁺ 0,91	Ho 3 ⁺ 0,89	Er 3 ⁺ 0,87	Tm 3 ⁺ 0,86	Yb 3 ⁺ 0,85	Lu 3 ⁺ 0,84
**Актиноіди	Th 3 ⁺ 1,08 4 ⁺ 0,99	Pa 3 ⁺ 1,05 5 ⁺ 0,90	U 3 ⁺ 1,03 4 ⁺ 0,93 6 ⁺ 0,83	Np 3 ⁺ 1,01 4 ⁺ 0,92 6 ⁺ 0,82	Pu 3 ⁺ 1,00 4 ⁺ 0,90 6 ⁺ 0,81	Am 3 ⁺ 0,99 4 ⁺ 0,89 6 ⁺ 0,80	Cm —	Bk —	Cf —	Es —	Fm —	Md —	No —	Lr —

**Термодинамічні властивості речовин
у стандартному стані при 298,15 К**

Речовина	$\Delta H_{298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$	$S_{298}^0, \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{К}}$	$\Delta G_{298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$
Ag (к)	0	42,71	0
AgCl (к)	-127,04	96,11	-109,72
Al (к)	0	28,3	0
AlCl ₃ (к)	-695,3	167,4	-631,18
Al ₂ O ₃ (корунд)	-1676,0	50,9	-1582,0
BaO (к)	-582,0	70,3	-552,0
BaCO ₃ (вітерит)	-1235,0	112,0	-1136,0
C (графіт)	0	5,7	0
C (алмаз)	0	2,44	0
CCl ₄ (г)	-106,7	309,41	-64,0
CCl ₄ (р)	-135,4	214,4	-64,6
CH ₄ (г)	-74,9	186,2	-50,8
C ₂ H ₂ (г)	226,8	200,8	209,2
C ₂ H ₄ (г)	52,3	219,4	68,1
C ₂ H ₆ (г)	-89,7	229,5	-32,9
C ₃ H ₈ (г)	-103,9	269,9	-107,2
C ₆ H ₆ (ж)	49,03	172,8	124,5
C ₂ H ₅ OH (р)	-277,6	160,7	-174,8
C ₆ H ₁₂ O ₆ (глюкоза)	-1273,0	-	-919,5
CO (г)	-110,5	197,5	-137,1
CO ₂ (г)	-393,5	213,7	-394,4
Ca (к)	0	41,63	0
CaCO ₃ (к)	-1207,0	92,8	-1128,7
CaO (к)	-635,6	39,7	-604,2
Ca(OH) ₂ (к)	-986,6	76,1	-896,8
Cl ₂ (г)	0	222,9	0
Cr (к)	0	23,8	0
Cr ₂ O ₃ (к)	-1440,6	81,2	-1050,0
Cu (к)	0	33,3	0
CuO (к)	-162,0	46,2	-129,9

Речовина	$\Delta H_{298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$	$S_{298}^0, \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{К}}$	$\Delta G_{298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$
Cu₂S (к)	-79,5	120,0	-86,1
CuSO₄ (к)	-771,2	113,3	-681,9
F₂ (г)	0	202,9	0
Fe (к)	0	27,52	0
FeO (к)	-266,5	54,0	-244,3
Fe₂O₃ (к)	-822,2	87,4	-740,3
Fe₃O₄ (к)	-1117,1	146,2	-1014,2
H₂ (г)	0	130,6	0
HBr (г)	-36,24	198,6	-53,3
HCN (г)	135,0	113,1	125,5
HCl (г)	-92,3	186,8	-95,2
HF (г)	-270,7	178,7	-272,8
HI (г)	26,6	206,5	1,8
H₂O (г)	-241,8	188,7	-228,6
H₂O (р)	-285,8	70,1	-237,3
H₂S (г)	-21,0	205,7	-33,8
I₂ (г)	62,24	260,5	19,37
I₂ (к)	0	116,7	0
Mg (к)	0	32,51	0
MgCO₃ (к)	-894,96	85,7	-817,5
MgCl₂ (к)	-641,1	89,9	-591,6
MgO (к)	-601,8	26,9	-569,6
N₂ (г)	0	191,5	0
NH₃ (г)	-46,2	192,6	-16,7
NH₄NO₃ (к)	-385,4	151,0	-183,8
N₂O (г)	82,0	219,9	104,1
NO (г)	90,3	210,6	86,6
N₂O₃ (г)	83,3	307,0	140,5
NO₂ (г)	33,5	240,46	51,5
N₂O₄ (г)	9,6	304,3	98,4
N₂O₅ (г)	-42,7	178,0	114,1
Ni (к)	0	30,12	0
NiO (к)	-239,7	38,0	-211,6

Речовина	$\Delta H_{298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$	$S_{298}^0, \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{К}}$	$\Delta G_{298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$
O (г)	247,52	160,95	230,1
O₂ (г)	0	205,0	0
O₃ (г)	142,3	237,6	163,43
PCl₃ (г)	-306,35	311,66	-286,27
PCl₅ (г)	-398,94	352,71	-324,63
P₂O₅ (к)	-1492,0	114,5	-1348,8
Pb (к)	0	64,9	0
PbO (к)	-219,3	66,1	-189,1
PbO₂ (к)	-276,6	74,9	-218,3
S (ромбіч.)	0	31,9	0
SO₂ (г)	-296,9	248,1	-300,2
SO₃ (г)	-395,2	256,2	-370,4
Si (к)	0	18,7	0
SiF₆ (г)	-1506,2	284,5	-1468,6
SiO₂ (кварц)	-910,9	41,8	-856,7
Sn (к)	0	51,5	0
SnO (к)	-286,0	56,5	-256,9
SnO₂ (к)	-580,8	52,3	-519,3
Sr (к)	0	54,4	0
SrO (к)	-604,0	55,6	-575,0
SrCO₃ (к)	-1176,0	98,3	-1138,0
Ti (к)	0	30,6	0
TiCl₄ (к)	-804,2	252,4	-737,4
TiO₂ (к)	-943,9	50,3	-888,6
Zn (к)	0	41,63	0
ZnCO₃ (к)	-812,6	82,4	-731,4
ZnO (к)	-350,6	43,6	-320,7
ZnSO₄ (к)	-978,2	124,6	-871,2

Тривіальні назви деяких речовин

Назва	Хімічна формула
Бертолетова сіль	KClO_3
Гіпосульфїт	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Глауберова сіль	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Глінозем	Al_2O_3
Їдкий барїт	$\text{Ba}(\text{OH})_2$
Їдкий натр (каустична сода)	NaOH
Їдке калї	KOH
Палена магнезія	MgO
Вапно	
негашене	CaO
гашене	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Кальцинована сода	Na_2CO_3
Карборунд	SiC
Галуни	
алюмокалієві	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
залїзоамонїїні	$(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
хромокалієві	$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Купорос	
залїзний	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
мїдний	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Нашатирний спирт	Конц.розчин NH_3 у водї
Нашатир	NH_4Cl
Питна сода	NaHCO_3
Поташ	K_2CO_3
Селїтра	
амонїйна	NH_4NO_3
вапняна (норвезька)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
їндїйська	KNO_3
чїлїйська	NaNO_3
Синильна кислота	HCN
Соляна кислота	HCl
Сулема	HgCl_2
Сухий лїд	CO_2 (ТВ.)
Чадний газ	CO
Цементит	Fe_3C

Назви найважливіших кислот і їхніх солей

Формула	Назва	
	Кислота	Сіль
HAlO_2	Метаалюмінієва	Метаалюмінат
H_3AlO_3	Ортоалюмінієва	Ортоалюмінат
H_3BO_3	Ортоборна	Ортоборат
HBr	Бромоводнева	Бромід
HCOOH	Мурашина	Форміат
CH_3COOH	Оцтова	Ацетат
HCN	Ціановоднева	Ціанід
H_2CO_3	Вугільна	Карбонат
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Дихромова	Дихромат
H_2CrO_4	Хромова	Хромат
HI	Йодоводнева	Йодид
HMnO_4	Марганцева	Перманганат
HNO_2	Азотиста	Нітрит
HNO_3	Азотна	Нітрат
H_3PO_4	Ортофосфорна	Ортофосфат
HPO_3	Метафосфорна	Метафосфат
H_3PO_3	Фосфориста	Фосфіт
H_2S	Сірководнева	Сульфід
H_2SO_3	Сірчиста	Сульфит
H_2SO_4	Сірчана	Сульфат
H_2SiO_3	Метасилікатна	Метасилікат
H_4SiO_4	Ортосилікатна	Ортосилікат

Загальні назви бінарних сполук

Назва	Сполука	Приклад
Антимоніди	Сурма + метал	Mg_3Sb_2
Арсеніди	Миш'як + метал	Mg_3As_2
Бориди	Бор + метал	Mg_3B_2
Вісмутиди	Вісмут + метал	Mg_3Bi_2
Галогеніди	Галоген + елемент	$CdI_2, SbCl_3$
Гідриди	Водень + елемент	LiH, SiH_4
Карбіди	Вуглець + метал	CaC_2, Al_4C_3
Нітриди	Азот + метал	Mg_3N_2, Li_3N
Оксиди	Кисень + елемент	K_2O, Al_2O_3, SO_3
Пероксиди	Кисень + метал	Na_2O_2, BaO_2
Селеніди	Селен + елемент	Al_2Se_3, Cu_2Se
Силани	Кремній + водень	SiH_4, Si_2H_6
Силіциди	Кремній + метал	Mg_2Si
Сульфіди	Сірка + елемент	BaS, Sb_2S_3
Телуриди	Телур + елемент	Al_2Te_3
Фосфіди	Фосфор + метал	Ca_3P_2

Кінетичні константи гомогенних реакцій

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

Реакція	A, c^{-1}	$E_A, \text{кДж/моль}$
$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + 0,5O_2$	$4,6 \cdot 10^{13}$	104
$N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$	$1,0 \cdot 10^{16}$	54
$2O_3 \rightarrow 3O_2 (\text{г})$	$6,0 \cdot 10^{12}$	119
$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$	$4,0 \cdot 10^9$	53
$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$	$1,6 \cdot 10^{14}$	166
$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	$9,0 \cdot 10^{13}$	186
$2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$	$9,4 \cdot 10^{13}$	113
$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$	$1,5 \cdot 10^{10}$	48
$2NO + Br_2 \rightarrow 2NOBr$	$3,0 \cdot 10^{10}$	5
$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$	$5,0 \cdot 10^{10}$	16
$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$	$5,0 \cdot 10^{10}$	-1

РОЗЧИННІСТЬ СОЛЕЙ І ГІДРОКСИДІВ У ВОДІ

(Р – розчинна речовина; М – малорозчинна речовина; Н – практично нерозчинна речовина; прочерк означає, що речовина або не існує, або розкладається водою)

Аніони	К а т і о н и																			
	Li ⁺	Na ⁺ K ⁺	NH ₄ ⁺	Cu ⁺²	Ag ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²	Sr ⁺²	Ba ⁺²	Zn ⁺²	Hg ⁺²	Al ⁺³	Sn ⁺²	Pb ⁺²	Bi ⁺³	Cr ⁺³	Mn ⁺²	Fe ⁺²	Fe ⁺³	
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	-	Р	Р	Р	Р	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	М	-	Р	Р	Р	Р	Р
I ⁻	Р	Р	Р	-	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Н	-	Р	Н	Р	Р	-
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	Р	Р	Р	-	Р	Р	Р
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	Р	-	-	Р	Р	Р	-
S ²⁻	Р	Р	Р	Н	Н	-	Р	Р	Р	Н	Н	-	Н	Н	Н	-	Н	Н	Н	-
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	Н	Н	-	Н	Н	Н	-
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	М	Р	М	Н	Н	Р	-	Р	Р	Н	-	Р	Р	Р	Р	Р
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	-	Н	Н	-	Н	Н	Н	-
SiO ₃ ²⁻	Р	Р	-	-	-	Н	Н	Н	Н	Н	-	Н	-	Н	-	-	Н	Н	Н	Н
CrO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Н	Н	Р	М	М	Н	Н	Н	-	-	Н	Н	Р	Н	-	-	-
PO ₄ ³⁻	Н	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
OH ⁻	Р	Р	Р	Н	-	Н	М	М	Р	Н	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н

Густина розчинів деяких неорганічних кислот та лугів у воді при 20°C

Густина, г/см ³	Концентрація, масова частка, %				
	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	KOH	NaOH
1,000	0,360	2,164	0,261	0,197	0,159
1,010	2,364	3,982	1,731	1,295	1,04
1,020	4,388	5,784	3,242	2,38	1,94
1,030	6,433	7,530	4,746	3,48	2,84
1,040	8,490	9,259	6,237	4,58	3,74
1,050	10,50	10,97	7,704	5,66	4,65
1,060	12,51	12,65	9,129	6,74	5,56
1,070	14,50	14,31	10,56	7,82	6,47
1,080	16,47	15,95	11,96	8,89	7,38
1,090	18,43	17,58	13,36	9,96	8,28
1,100	20,39	19,19	14,73	11,03	9,19
1,110	22,33	20,79	16,08	12,08	10,10
1,120	24,25	22,38	17,43	13,14	11,01
1,130	26,20	23,94	19,76	14,19	11,92
1,140	28,18	25,48	(20,13)	15,22	12,83
1,150	30,14	27,00	(21,38)	16,26	13,73
1,160	32,14	28,51	(22,62)	17,29	14,64
1,170	34,18	30,00	23,95	18,32	15,54
1,180	36,23	31,47	25,21	19,35	16,44
1,190	38,32	32,94	26,47	20,37	17,34
1,200	–	40,58	27,72	21,38	18,25
1,250	–	48,42	33,82	26,34	22,82
1,300	–	56,95	39,68	31,15	27,41
1,350	–	66,97	45,26	35,82	32,10
1,400	–	79,43	50,50	40,37	36,99
1,450	–	96,73	55,45	44,79	42,07
1,500	–	–	60,17	49,10	47,33
1,600	–	–	69,09	–	–
1,700	–	–	77,63	–	–
1,800	–	–	87,69	–	–

Додаток 18

Константи дисоціації деяких слабких електролітів

Електроліт	Константа дисоціації	Електроліт	Константа дисоціації
Кислоти		H ₂ CO ₃ , I ступень	4,31 · 10 ⁻⁷
HNO ₂	4 · 10 ⁻⁴	II ступень	5,61 · 10 ⁻¹¹
H ₃ BO ₃ , I ступень	5,70 · 10 ⁻¹⁰	H ₂ CrO ₄ , I ступень	1,8 · 10 ⁻¹
H ₂ O	1,8 · 10 ⁻¹⁶	II ступень	3,2 · 10 ⁻⁷
H ₂ SiO ₃ , I ступень	1,0 · 10 ⁻¹⁰	HCOOH	1,77 · 10 ⁻⁴
II ступень	1,0 · 10 ⁻¹²	CH ₃ COOH	1,86 · 10 ⁻⁵
H ₃ AsO ₄ , I ступень	3,62 · 10 ⁻³	HClO	3,0 · 10 ⁻⁸
II ступень	1,70 · 10 ⁻⁷	Основи	
III ступень	2,95 · 10 ⁻¹²	Al(OH) ₃ , I ступень	4,0 · 10 ⁻¹³
H ₃ AsO ₃ , I ступень	5,8 · 10 ⁻¹⁰	NH ₄ OH	1,79 · 10 ⁻⁵
II ступень	3 · 10 ⁻¹⁴	Ba(OH) ₂ , II ступень	2,3 · 10 ⁻¹
H ₃ PO ₄ , I ступень	7,51 · 10 ⁻³	Be(OH) ₂ , II ступень	3,3 · 10 ⁻⁸
II ступень	6,23 · 10 ⁻⁸	H ₂ O	1,8 · 10 ⁻¹⁶
III ступень	2,2 · 10 ⁻¹³	Ca(OH) ₂ , II ступень	5,0 · 10 ⁻²
HF	7,4 · 10 ⁻³	Cu(OH) ₂ , II ступень	3,4 · 10 ⁻⁷
H ₂ SO ₃ , I ступень	1,3 · 10 ⁻²	Sn(OH) ₂ , II ступень	5,0 · 10 ⁻¹³
II ступень	5 · 10 ⁻⁶	Pb(OH) ₂ , I ступень	9,6 · 10 ⁻⁴
H ₂ S, I ступень	5,7 · 10 ⁻⁸	II ступень	6,0 · 10 ⁻⁷
II ступень	1,2 · 10 ⁻¹⁵	AgOH	1,1 · 10 ⁻⁴
H ₂ CN	7,2 · 10 ⁻¹⁰	Zn(OH) ₂ , II ступень	4,0 · 10 ⁻⁵

Добуток розчинності малорозчинних речовин у воді при 25°C

Речовина	ДР	pДР = -lgДР
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	12,28
AgCN	$1,4 \cdot 10^{-16}$	15,84
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	9,75
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,95
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10,00
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	16,08
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	19,89
Ag ₂ S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	49,20
Al(OH) ₃	$1,0 \cdot 10^{-32}$	32,00
AlPO ₄	$5,75 \cdot 10^{-19}$	18,24
AuCl ₃	$3,2 \cdot 10^{-25}$	24,50
AuI ₃	$1,0 \cdot 10^{-46}$	46,00
BaCO ₃	$5,1 \cdot 10^{-9}$	8,29
BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$	9,93
BaF ₂	$1,1 \cdot 10^{-6}$	5,98
BaMnO ₄	$2,5 \cdot 10^{-10}$	9,60
Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6,03 \cdot 10^{-39}$	38,22
BaSO ₃	$8,0 \cdot 10^{-7}$	6,10
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,97
Be(OH) ₂	$6,3 \cdot 10^{-22}$	21,30
Bi ₂ S ₃	$1,0 \cdot 10^{-97}$	97,00
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	8,32
CaCrO ₄	$7,1 \cdot 10^{-4}$	3,15
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$	10,40
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$	28,70
CaSO ₃	$1,3 \cdot 10^{-8}$	7,89
CaSO ₄	$9,1 \cdot 10^{-6}$	5,04
Cd(CN) ₂	$1,0 \cdot 10^{-8}$	8,00
Cd(OH) ₂ (свіжоосадж.)	$2,2 \cdot 10^{-14}$	13,66
Cd(OH) ₂ (постарівш.)	$5,9 \cdot 10^{-15}$	14,23
CdS	$7,9 \cdot 10^{-27}$	26,10
Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$	19,66
(CuOH) ₂ CO ₃	$1,7 \cdot 10^{-34}$	33,78
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	35,20
Cu ₂ S	$2,5 \cdot 10^{-48}$	47,60
Fe(OH) ₂	$1,0 \cdot 10^{-15}$	15,00
Fe(OH) ₃	$3,2 \cdot 10^{-38}$	37,50

Продовження додатку 19

Речовина	ДР	pДР = -lgДР
FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$	17,30
GeS	$3,0 \cdot 10^{-35}$	34,50
HgS (чорний)	$1,6 \cdot 10^{-52}$	51,80
HgS (червоний)	$4,0 \cdot 10^{-53}$	52,40
K ₃ [AlF ₆]	$1,6 \cdot 10^{-9}$	8,80
KClO ₄	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,97
K ₃ [Co(NO ₂) ₆]	$4,3 \cdot 10^{-10}$	9,37
Li ₂ CO ₃	$3,98 \cdot 10^{-3}$	2,40
MgCO ₃	$2,1 \cdot 10^{-5}$	4,67
MgF ₂	$6,5 \cdot 10^{-9}$	8,19
Mg(OH) ₂	$6,0 \cdot 10^{-13}$	12,60
Mg ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-13}$	13,00
Mn(OH) ₂	$1,9 \cdot 10^{-13}$	12,72
MnS (тілесний)	$2,5 \cdot 10^{-10}$	9,60
Na ₃ AlF ₆	$4,1 \cdot 10^{-10}$	9,39
Ni(CN) ₂	$3,0 \cdot 10^{-28}$	22,50
Ni(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-15}$	14,70
NiS	$1,0 \cdot 10^{-24}$	24,00
PbCO ₃	$7,49 \cdot 10^{-14}$	13,13
PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,79
PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$	13,75
PbF ₂	$2,7 \cdot 10^{-8}$	7,57
PbI ₂	$1,1 \cdot 10^{-10}$	8,98
Pb(OH) ₂	$1,1 \cdot 10^{-20}$	19,96
PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$	26,60
PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$	7,80
PtCl ₄	$8,0 \cdot 10^{-29}$	28,10
Sb ₂ S ₃	$1,6 \cdot 10^{-93}$	92,80
Sn(OH) ₂	$6,3 \cdot 10^{-27}$	26,20
SnS	$1,0 \cdot 10^{-25}$	25,00
SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,96
SrCrO ₄	$3,6 \cdot 10^{-5}$	4,44
SrF ₂	$2,5 \cdot 10^{-9}$	8,61
Zn(CN) ₂	$2,6 \cdot 10^{-13}$	12,59
Zn(OH) ₂	$7,1 \cdot 10^{-18}$	17,15
α-ZnS (сфалерит)	$1,6 \cdot 10^{-24}$	23,80
β-ZnS (вюртцит)	$2,5 \cdot 10^{-22}$	21,60

Додаток 20

Ступінь гідролізу деяких солей в 0,1М розчинах при 25 °С

Речовина	Ступінь гідролізу h , %	Речовина	Ступінь гідролізу h , %
NH_4Cl	0,07	NaH_2PO_4	0,0004
$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	0,5	Na_2CO_3	4,0
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	99,0	NaHCO_3	0,005
NH_4HS	7,0	Na_2S	9,9
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	0,5	NaHS	0,10
Na_2SO_3	0,13	NaClO	0,18
NaHSO_3	0,0002	KCN	1,2
CH_3COONa	0,007	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	3,5
Na_3PO_4	3,4	$\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	40,0
Na_2HPO_4	0,13	$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	32,0

Додаток 21

Кріоскопічна (K_K) и ебуліоскопічна (K_E) константи розчинників

Розчинник	K_K	K_E	$t_{\text{пл}} \text{ } ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}} \text{ } ^\circ\text{C}$
Ацетон - $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	2,4	1,48	-94,6	56,0
Бензол - C_6H_6	5,1	2,57	5,4	80,2
Вода - H_2O	1,86	0,516	0	100
Діетиловий ефір - $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	1,73	2,02	-	34,5
Хлороформ - CHCl_3	4,9	3,88	-63,2	61,2
Чотирихлористий вуглець - CCl_4	2,90	5,3	-23	76,7
Етиловий спирт - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-	1,16	-114,15	78,39

Додаток 22

Константи нестійкості деяких комплексних іонів у водних розчинах
k - константа нестійкості для першої ступені, *K* - загальна константа нестійкості

Комплексний іон	<i>k</i>	<i>K</i>	Комплексний іон	<i>k</i>	<i>K</i>
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	1,48·10 ⁻⁴	9,31·10 ⁻⁸	[HgJ ₄] ²⁻	5,9·10 ⁻³	1,48·10 ⁻³⁰
[Cd(NH ₃) ₄] ²⁺	0,17	7,56·10 ⁻⁸	[PbJ ₄] ²⁻	6,3	1,42·10 ⁻⁴
[Co(NH ₃) ₄] ²⁺	0,173	2,80·10 ⁻⁶	[ZnJ ₄] ²⁻	3,9	220
[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	7,40·10 ⁻³	2,14·10 ⁻¹³	[Au(CN) ₄] ⁻	-	5·10 ⁻³⁹
[Hg(NH ₃) ₄] ²⁺	0,166	5,30·10 ⁻²⁰	[Cd(CN) ₄] ²⁻	2,8·10 ⁻⁴	1·10 ⁻²⁴
[Mg(NH ₃) ₄] ²⁺	5,00	10,9	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	-	1·10 ⁻²⁴
[Ni(NH ₃) ₄] ²⁺	6,45·10 ⁻²	1,12·10 ⁻⁸	[Fe(CN) ₆] ³⁻	-	1·10 ⁻³¹
[Zn(NH ₃) ₄] ²⁺	7,10·10 ⁻³	3,46·10 ⁻¹⁰	[Hg(CN) ₄] ²⁻	-	4·10 ⁻⁴²
[AlF ₆] ³⁻	0,34	1,44·10 ⁻²⁰	[Ni(CN) ₄] ²⁻	-	1,8·10 ⁻¹⁴
[BeF ₃] ⁻	1,1·10 ⁻³	1,5·10 ⁻¹⁵	[Zn(CN) ₄] ²⁻	-	1,3·10 ⁻¹⁷
[CrF ₂] ⁺	4,0·10 ⁻⁴	1,5·10 ⁻⁸	[Ag(OH) ₂] ⁻	-	-
[FeF ₂] ⁺	9,5·10 ⁻⁵	5,0·10 ⁻¹⁰	[BaOH] ⁺	0,23	0,23
[MgF] ⁺	5,0·10 ⁻²	5,0·10 ⁻²	[BeOH] ⁺	3,3·10 ⁻⁸	3,3·10 ⁻⁸
[NiF] ⁺	0,22	0,22	[CaOH] ⁺	5,0·10 ⁻²	5,0·10 ⁻²
[AgCl ₂] ⁻	8,7·10 ⁻³	1,76·10 ⁻⁵	[CdOH] ⁺	1,0·10 ⁻⁵	1,0·10 ⁻⁵
[CdCl ₄] ²⁻	-	9,3·10 ⁻³	[CoOH] ⁺	4·10 ⁻⁵	4·10 ⁻⁵
[CrCl ₂] ⁺	-	1,26·10 ⁻²	[CrOH] ²⁺	1,02·10 ⁻¹⁰	1,02·10 ⁻¹⁰
[CuCl] ⁺	0,77	0,77	[CuOH] ⁺	3,4·10 ⁻⁷	3,4·10 ⁻⁷
[FeCl ₂] ⁺	0,22	7,4·10 ⁻³	[FeOH] ⁺	1,3·10 ⁻⁴	1,3·10 ⁻⁴
[HgCl ₄] ²⁻	0,1	8,5·10 ⁻¹⁶	[FeOH] ²⁺	1,55·10 ⁻¹²	1,55·10 ⁻¹²
[PbCl ₄] ²⁻	0,85	7,1·10 ⁻³	[Fe(OH) ₂] ⁺	1,82·10 ⁻¹¹	2,04·10 ⁻²²
[SnCl ₃] ⁻	1,05	2,1·10 ⁻²	[HgOH] ⁺	5,0·10 ⁻¹¹	5,0·10 ⁻¹¹
[ZnCl ₃] ⁻	0,18	0,71	[In(OH) ₄] ⁻	-	2,5·10 ⁻³⁰
[AgBr ₂] ⁻	1,1·10 ⁻³	7,8·10 ⁻⁸	[MgOH] ⁺	2,5·10 ⁻³	2,5·10 ⁻³
[CdBr ₄] ²⁻	0,42	2·10 ⁻⁴	[MnOH] ⁺	5,0·10 ⁻⁴	5,0·10 ⁻⁴
[HgBr ₄] ²⁻	5,5·10 ⁻²	1,0·10 ⁻²¹	[NiOH] ⁺	2,5·10 ⁻⁵	2,5·10 ⁻⁵
[PbBr ₄] ²⁻	-	1,0·10 ⁻³	[PbOH] ⁺	6,0·10 ⁻⁷	6,0·10 ⁻⁷
[AgJ ₄] ³⁻	-	1,8·10 ⁻¹⁴	[SnOH] ⁺	5,0·10 ⁻¹³	5,0·10 ⁻¹³
[CdJ ₄] ²⁻	7,9·10 ⁻²	8·10 ⁻⁷	[ZnOH] ⁺	4,0·10 ⁻⁵	4,0·10 ⁻⁵
[Zn(OH) ₄] ²⁻	-	3,6·10 ⁻¹⁶	[Ag(SCN) ₂] ⁻	-	2,7·10 ⁻⁸
[AgSO ₄] ⁻	0,59	0,59	[Cd(SCN) ₄] ²⁻	0,10	1,67·10 ⁻²
[CaSO ₄]	4,9·10 ⁻³	4,9·10 ⁻³	[CoSCN] ⁺	2,9·10 ⁻²	2,9·10 ⁻²
[CdSO ₄]	0,141	0,141	[CrSCN] ²⁺	1,35·10 ⁻²	1,35·10 ⁻²
[CuSO ₄]	4,5·10 ⁻³	4,5·10 ⁻³	[FeSCN] ⁺	4,7·10 ⁻²	4,7·10 ⁻²
[FeSO ₄]	5·10 ⁻³	5·10 ⁻³	[FeSCN] ²⁺	1,12·10 ⁻³	1,12·10 ⁻³
[FeSO ₄] ⁺	6,8·10 ⁻⁵	6,8·10 ⁻⁵	[Hg(SCN) ₄] ²⁻	-	5,9·10 ⁻²²
[HgSO ₄]	4,6·10 ⁻²	4,6·10 ⁻²	[NiSCN] ⁺	6,7·10 ⁻²	6,7·10 ⁻²
[MgSO ₄]	4,4·10 ⁻³	4,4·10 ⁻³	[ZnSCN] ⁺	2,4·10 ⁻²	2,4·10 ⁻²
[NiSO ₄]	4,0·10 ⁻³	4,0·10 ⁻³			
[ZnSO ₄]	4,9·10 ⁻³	4,9·10 ⁻³			

**Стандартні окисно-відновні потенціали
за відношенням до водневого електроду при 25°C**

Елемент	Електродний процес $ox + n\bar{e} \rightleftharpoons red$	φ°, V
Ag	$Ag^+ + \bar{e} \rightleftharpoons Ag$	+0,80
Al	$[Al(OH)_4]^- + 3\bar{e} \rightleftharpoons Al + 4OH^-$ $Al^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons Al$	-2,35 -1,66
Au	$Au^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons Au$ $Au^+ + \bar{e} \rightleftharpoons Au$	+1,50 +1,69
Ba	$Ba^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Ba$	-2,90
Be	$[Be(OH)_4]^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Be + 4OH^-$ $Be^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Be$	-2,62 -1,85
Br	$2BrO_3^- + 6H_2O + 10\bar{e} \rightleftharpoons Br_2 + 12OH^-$ $Br_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2Br^-$ $2BrO_3^- + 12H^+ + 10\bar{e} \rightleftharpoons Br_2 + 6H_2O$ $2HBrO + 2H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons Br_2 + 2H_2O$	+0,50 +1,09 +1,52 +1,59
Ca	$Ca^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Ca$	-2,87
Cd	$Cd^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Cd$	-0,40
Cl	$2ClO^- + 2H_2O + 2\bar{e} \rightleftharpoons Cl_2 + 4OH^-$ $ClO_4^- + 4H_2O + 8\bar{e} \rightleftharpoons Cl^- + 8OH^-$ $ClO_3^- + 3H_2O + 6\bar{e} \rightleftharpoons Cl^- + 6OH^-$ $ClO_2^- + H_2O + 2\bar{e} \rightleftharpoons Cl^- + 2OH^-$ $Cl_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2Cl^-$ $2ClO_4^- + 16H^+ + 14\bar{e} \rightleftharpoons Cl_2 + 8H_2O$ $2ClO_3^- + 12H^+ + 10\bar{e} \rightleftharpoons Cl_2 + 6H_2O$ $2HOCl + 2H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons Cl_2 + 2H_2O$	+0,40 +0,56 +0,63 +0,66 +1,36 +1,39 +1,47 +1,63
Co	$Co^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Co$ $Co^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons Co$ $Co^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons Co^{2+}$	-0,28 +0,33 +1,84
Cr	$Cr^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons Cr$ $Cr^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons Cr^{2+}$ $CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3\bar{e} \rightleftharpoons Cr(OH)_3 + 5OH^-$ $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e} \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	-0,74 -0,41 -0,13 +1,33

Элемент	Электродный процесс ox + nē ⇌ red	φ°, В
Cs	$\text{Cs}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cs}$	-2,91
Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$ $\text{Cu}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,34 +0,52
F	$\text{F}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+2,85
Fe	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$ $\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$ $\text{Fe}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$ $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	-0,56 -0,44 -0,04 +0,77
Ge	$\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ge}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ge} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,36 -0,13
H	$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (розчин лугу, pH>7) $2\text{H}^+ (10^{-7} \text{ моль/л}) + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$ (нейтральне серед., pH=7) $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$ (кисле середовище, pH=7)	-0,83 -0,41 0,00
Hg	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg}$ $\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg}$ $2\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	+0,79 +0,85 +0,91
I	$2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\bar{e} \rightleftharpoons \text{I}_2 + 12\text{OH}^-$ $\text{I}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{I}^-$ $2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} \rightleftharpoons \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $2\text{HIO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,21 +0,53 +1,19 +1,45
K	$\text{K}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{K}$	-2,93
La	$\text{La}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{La}$	-2,52
Li	$\text{Li}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,04
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,36
Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}$ $\text{MnO}_4^- + \bar{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$ (розчин лугу, pH>7) $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$ $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	-1,18 +0,56 +0,60 +1,23 +1,51

Элемент	Электродный процесс ox + nē ⇌ red	φ°, В
N	$N_2 + 4H_2O + 4\bar{e} \rightleftharpoons N_2H_4 + 4OH^-$	-1,16
	$NO_3^- + H_2O + \bar{e} \rightleftharpoons NO_2 + 2OH^-$	-0,86
	$NO_2^- + H_2O + \bar{e} \rightleftharpoons NO + 2OH^-$	-0,46
	$NO_3^- + 2H_2O + 3\bar{e} \rightleftharpoons NO + 4OH^-$	-0,14
	$NO_3^- + 7H_2O + 8\bar{e} \rightleftharpoons NH_4OH + 9OH^-$	-0,12
	$NO_3^- + H_2O + 2\bar{e} \rightleftharpoons NO_2^- + 2OH^-$	+0,01
	$NO_3^- + 2H^+ + \bar{e} \rightleftharpoons NO_2 + H_2O$	+0,80
	$NO_3^- + 10H^+ + 8\bar{e} \rightleftharpoons NH_4^+ + 3H_2O$	+0,87
	$NO_3^- + 3H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	+0,94
	$2NO_3^- + 10H^+ + 8\bar{e} \rightleftharpoons N_2O + 5H_2O$	+1,12
	$2NO_3^- + 12H^+ + 10\bar{e} \rightleftharpoons N_2 + 6H_2O$	+1,25
	$NO_3^- + 4H^+ + 3\bar{e} \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	+0,96
	$HNO_2 + H^+ + \bar{e} \rightleftharpoons NO + H_2O$	+1,00
	Na	$Na^+ + \bar{e} \rightleftharpoons Na$
Ni	$Ni^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Ni$	-0,25
O	$O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \rightleftharpoons 4OH^-$ (розчин луѓу, pH>7)	+0,41
	$O_2 + 4H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons H_2O_2$	+0,68
	$O_2 + 4H^+(10^{-7} \text{ моль/л}) + 4\bar{e} \rightleftharpoons 2H_2O$	+0,82
	$O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,23
	$O_3 + H_2O + 2\bar{e} \rightleftharpoons O_2 + 2OH^-$	+1,24
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,78
	$O_3 + 2H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons O_2 + 2H_2O$	+2,08
P	$P + 3H_2O + 3\bar{e} \rightleftharpoons PH_3 + 3OH^-$	-0,89
	$H_3PO_4 + 2H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons H_3PO_3 + H_2O$	-0,28
	$P + 3H^+ + 3\bar{e} \rightleftharpoons PH_3$	+0,06
Pb	$[Pb(OH)_4]^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Pb + 4OH^-$	-0,54
	$Pb^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Pb$	-0,13
	$Pb^{4+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Pb^{2+}$	+1,80
Pt	$Pt^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Pt$	+1,19
Rb	$Rb^+ + \bar{e} \rightleftharpoons Rb$	-2,93

Элемент	Электродный процесс $ox + n\bar{e} \rightleftharpoons red$	φ°, B
S	$SO_4^{2-} + H_2O + 2\bar{e} \rightleftharpoons SO_3^{2-} + 2OH^-$	-0,93
	$SO_4^{2-} + 4H_2O + 6\bar{e} \rightleftharpoons S + 8OH^-$	-0,75
	$S + 2\bar{e} \rightleftharpoons S^{2-}$	-0,48
	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O$	+0,17
	$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8\bar{e} \rightleftharpoons H_2S + 4H_2O$	+0,15
	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6\bar{e} \rightleftharpoons S + 4H_2O$	+0,36
	$H_2SO_3 + 4H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons S + 3H_2O$	+0,45
	$S_2O_8^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	+2,01
Si	$SiF_6^{2-} + 3H_2O + 4\bar{e} \rightleftharpoons Si + 6OH^-$	-1,70
Sn	$[Sn(OH)_4]^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Sn + 4OH^-$	-0,91
	$Sn^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Sn$	-0,14
	$Sn^{4+} + 4\bar{e} \rightleftharpoons Sn$	+0,01
	$Sn^{4+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0,15
Sr	$Sr^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Sr$	-2,89
Te	$Te + 2\bar{e} \rightleftharpoons Te^{2-}$	-1,14
Ti	$Ti^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Ti$	-1,63
	$TiO_2 + 4H^+ + 4\bar{e} \rightleftharpoons Ti + 2H_2O$	-0,86
	$Sn^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons Sn^{2+}$	-0,37
V	$V^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons V$	-1,18
Zn	$[Zn(OH)_4]^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Zn + 4OH^-$	-1,22
	$Zn^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons Zn$	-0,76

**Стандартні електродні потенціали металів
у водних розчинах (φ° , В)**

$\text{Me}^{n+}/\text{Me}^\circ$	φ° , В	$\text{Me}^{n+}/\text{Me}^\circ$	φ° , В
Li^+/Li	-3,045	Cd^{2+}/Cd	-0,403
Rb^+/Rb	-2,925	In^{3+}/In	-0,338
K^+/K	-2,930	Ti^{3+}/Ti	-0,368
Cs^+/Cs	-2,923	Tl^+/Tl	-0,336
Ra^+/Ra	-2,916	Co^{2+}/Co	-0,277
Ba^{2+}/Ba	-2,905	Ni^{2+}/Ni	-0,250
Sr^{2+}/Sr	-2,888	Mo^{3+}/Mo	-0,200
Ca^{2+}/Ca	-2,864	Sn^{2+}/Sn	-0,136
Na^+/Na	-2,714	Pb^{2+}/Pb	-0,130
Ac^{3+}/Ac	-2,600	Fe^{3+}/Fe	-0,037
La^{3+}/La	-2,522	$2\text{H}^+/\text{H}_2$	0,000
Ce^{3+}/Ce	-2,483	Sn^{4+}/Sn	+0,130
Y^{3+}/Y	-2,372	Sb^{3+}/Sb	+0,200
Mg^{2+}/Mg	-2,363	Re^{3+}/Re	+0,300
Sc^{3+}/Sc	-2,077	Bi^{3+}/Bi	+0,125
Th^{4+}/Th	-1,899	Co^{3+}/Co	+0,330
Be^{2+}/Be	-1,847	Cu^{2+}/Cu	+0,340
U^{3+}/U	-1,798	Tc^{2+}/Tc	+0,400
Hf^{4+}/Hf	-1,700	Ru^{2+}/Ru	+0,450
Al^{3+}/Al	-1,663	Cu^+/Cu	+0,520
Ti^{2+}/Ti	-1,630	$\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}$	+0,790
Ti^{3+}/Ti	-1,208	Ag^+/Ag	+0,799
Mn^{2+}/Mn	-1,180	Rh^{3+}/Rh	+0,800
V^{2+}/V	-1,180	Pb^{4+}/Pb	+0,840
Nb^{3+}/Nb	-1,100	Os^{2+}/Os	+0,850
V^{3+}/V	-0,868	Hg^{2+}/Hg	+0,852
Cr^{2+}/Cr	-0,913	Pd^{2+}/Pd	+0,915
Zn^{2+}/Zn	-0,763	Ir^{3+}/Ir	+1,150
Cr^{3+}/Cr	-0,744	Pt^{2+}/Pt	+1,190
Ga^{3+}/Ga	-0,560	Au^{3+}/Au	+1,498
Fe^{2+}/Fe	-0,440	Au^+/Au	+1,691

ПЕРЕЛІК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1998. – 743 с.
2. Голуб А.М. Загальна та неорганічна хімія. В 2 т. – К.: Вид-во Київ. ун-ту, 1968. – Т.1. – 442 с.
3. Степаненко О.М., Рейтер Л.Г., Ледовських В.М., Іванов С.В. Загальна та неорганічна хімія. Ч. 1. – К.: Педагогічна преса, 2002. – 580 с.
4. Степаненко О.М., Рейтер Л.Г. Загальна та неорганічна хімія. Ч. 2. – К.: Техніка, 2000. – 784 с.
5. Глинка М.Л. Загальна хімія. – К.: Вища школа, 1982. – 608 с.
6. Коровин Н.В. Общая химия. – М.: Высшая школа, 2000. – 559 с.
7. Павлов Н.Н. Теоретические основы общей химии. – М.: Высшая школа, 1978. – 304 с.
8. Соколовская Е.М., Гузей Л.С. Общая химия. М.: МГУ им. М.В.Ломоносова, 1989, 639 с.
9. Эткинс П. Молекулы. – М.: Мир, 1991. – 215 с.
10. Яцимирський К.Б., Яцимирський В. К. Хімічний зв'язок. – Київ: Вища школа, 1993. – 309 с.
11. Фримантл М. Химия в действии. В 2-х ч. – М.: Мир, 1991. – Ч.1. – 528 с. – Ч.2. – 622 с.
12. Рейтер Л.Г. Теоретичні розділи загальної хімії: Навчальний посібник / Рейтер Л.Г., Степаненко О.М., Басов В.П. – К.: Каравела, 2003. – 344 с.
13. Каличак Я.М. Хімія : Навч. посібник. – 2-ге вид., перероб. і доп. / Каличак Я.М., Кінжибало В.В., Котур Б.Я., Миськів М.Г., Сколоздра Р.В. – Львів: Світ, 2001. – 176 с.
14. Приседський В.В. Атоми. Будова. Походження, Зв'язок: Навч. посібник / В.В. Приседський. – Донецьк: Видавництво «Ноулідж», 2011. – 160 с.
15. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: Учебное пособие для вузов / Под ред. В.А.Рабиновича, Х.М.Рубиной. – М.: Интеграл-Пресс, 2005. – 240 с.
16. Неділько С.А., Попель П.П. Загальна й неорганічна хімія. Задачі та вправи. Київ: Либідь, 2001. – 398 с.
17. Задачи и упражнения по общей химии / Под ред. Н.В.Коровина. М.: Высшая школа, 2004. – 253 с.

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

- Аналоги електронні 56
Аніон 146, 164, 165
Анод 221
Анодний процес 232, 235, 240
Атом(и)
 - заряд ядра
 - багатоелектронний
 - розмір (радіус)
 - електронна структура
 - ефективний заряд**Баланс електронний** 201
Валентність 57, 73
Відновник 198
Властивості
 - кислотно-основні 60
 - металеві 58, 60
 - неметалеві 58, 60**Гібридизація** 68, 70
Гідроксид 13
Гідроліз 163
Густина відносна 12
Деполаризатор 275
Диполь 71
Дисоціація 143, 161, 191
 - електролітична 144, 161
 - комплексних сполук 193
 - ступінь 135, 143, 152**Диспропорціонування** 218
Добуток розчинності 156
Еквівалент 28
Електрод водневий 202, 205
Електроліт 15
Електронегативність 58
Електрону «провал» 51
Енергія
 - активації 97
 - внутрішня 77, 79
 - Гіббса 77, 209, 228, 284, 302
 - іонізації 58
 - спорідненості до електрону 58
 - хімічного зв'язку 63**Ентальпія** 77, 79
Ентропія 77, 82
Закон
 - Авогадро 12
 - Бойля-Маріотта 11
 - Гей-Люссака 11
 - Дальтону 12
 - еквівалентів 35, 37
 - електролізу 246
 - об'єднаний газовий 11
 - періодичний Менделєєва 53
 - розбавлення (Оствальда) 143
 - Рауля 129, 133**Зв'язок**
 - іонний 64, 72
 - ковалентний 63, 65
 - металевий 64
 - полярний 71, 144**Інгібітор корозії** 101
Іонний добуток води 162
Іонно-молекулярне рівняння 157
Каталіз 101
Катіон 144, 164
Катод 221
Катодні процеси 220, 233, 269, 275
Квантове число 41, 50, 55
 - головне 41, 55
 - магнітне 41
 - орбітальне 41
 - спінове 41**Ковалентність** 67
Коефіцієнт ізотонічний 129, 132, 148
Комплекс активований 97
Комплексні сполуки 181, 184
Комплексоутворювач 182
Константа
 - гідролізу 166, 167
 - дисоціації 150
 - ебуліоскопічна 132
 - кріоскопічна 132
 - нестійкості 191
 - стійкості 192
 - хімічної рівноваги 104
 - швидкості 92**Концентрація**
 - масова 118
 - моляльна 118
 - молярна 11

- нормальна 119
- процентна 118
- Координати арреніусівські 97
- Координаційна сфера 183
- Кут валентний 67
- Легування 275
- Ліганд 182
- Маса**
 - атомна відносна 8
 - молекулярна відносна 8
 - молярна 9
 - молярна еквівалентів 34
- Метод
 - валентних зв'язків 63
 - молекулярних орбіталей 63
- Множник передекспоненційний 97
- Момент дипольний 71
- Моль 8
 - еквівалентів 34
- Напруга розкладання 234
- Об'єм**
 - молярний 9
 - молярний еквівалентів 35
- Окисник 198
- Оксид 13
- Основа 13
- Пасивація 275**
- Принцип
 - Ле Шательє 113, 145, 156
 - Паулі 42
- Перенапруження 237, 239
- Потенціал
 - іонний 171
 - хімічний 139, 149
- Правило
 - Вант-Гоффа 99, 137
 - Клечковського 42
 - «хреста» 126
 - Хунда 42
- Реакції**
 - диспропорціонування 218
 - окисно-відновні 198
 - порядок 92
 - швидкість 89
- Рівняння**
 - Арреніуса 96
 - кінетичне 92
 - Менделєєва-Клапейрона 12
 - Нернста 203, 238
 - стану ідеального газу 11
 - термохімічне 79
- Розчин 128
 - ідеальний 133
- Сила електрорушійна 209, 223
- Стадія лімітуюча 92
- Стала
 - Авогадро 9
 - газова 11
- Ступінь
 - гідролізу 166
 - дисоціації 144, 152
 - окиснення 57
 - уявний 148
- Температура
 - кипіння 131
 - кристалізації 131
 - стандартна 77
- Тиск
 - насиченої пари 129
 - осмотичний 136
 - парціальний 12
- Умови
 - нормальні 11
 - стандартні 77
- Фактор**
 - Больцмана 97
 - еквівалентності 28
- Функція
 - стану 76
 - термодинамічна 76
 - критеріальна 83
 - хвилева 40
- Частка**
 - масова 10, 118
 - молярна 10, 119
 - об'ємна 10
- Число
 - квантове 41
 - координаційне 182
 - масове 7