

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ЕКОНОМІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**  
**ІМЕНІ СЕМЕНА КУЗНЕЦЯ**

# **ХІМІЯ**

**Навчальний посібник**

**Харків**  
**ХНЕУ ім. С. Кузнеця**  
**2019**

УДК 54(075.034)

X-46

**Авторський колектив:** д-р техн. наук, професор С. М. Логвінков – вступ, розділи 2 – 4; канд. техн. наук, доцент О. М. Борисенко – розділи 6, 9, 10; канд. техн. наук, доцент Є. О. Михайлова – розділи 5, 8, 12; канд. техн. наук, доцент Г. С. Попенко – розділи 1, 7, 11.

Рецензенти: завідувач лабораторії синтезу сцинтиляційних матеріалів Інституту сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України, д-р хім. наук, професор *В. Л. Чергинець*; директор Навчально-наукового інституту хімічних технологій та інженерії Національного технічного університету "ХПІ", д-р техн. наук, професор *І. М. Рищенко*.

**Рекомендовано до видання рішенням вченої ради Харківського національного економічного університету імені Семена Кузнеця.**

Протокол № 5 від 26.12.2018 р.

*Самостійне електронне текстове мережеве видання*

**Хімія [Електронний ресурс] :** навчальний посібник / С. М. Логвінков, О. М. Борисенко, Є. О. Михайлова, Г. С. Попенко. – Харків : ХНЕУ ім. С. Кузнеця, 2019. – 186 с.

ISBN 978-966-676-720-5

Викладено основні поняття та основні закони хімії, загальні закономірності перебігу хімічних реакцій, теорію будови атома, теорії хімічних зв'язків, вчення про розчини, загальні відомості про хімічні елементи та їхні сполуки. Наведено основні положення органічної хімії.

Рекомендовано для слухачів підготовчого відділення.

**УДК 54(075.034)**

© Логвінков С. М., Борисенко О. М.,  
Михайлова Є. О., Попенко Г. С., 2019  
© Харківський національний економічний  
університет імені Семена Кузнеця, 2019

ISBN 978-966-676-720-5

## Вступ

У сучасній системі природничих наук хімія є однією з базових наук, що вивчає сполуки, будову, властивості речовини та закономірності утворення та перетворення одних речовин в інші. Кожна із природничих наук досліджує окрему форму руху матерії. Хімія ставить завдання вивчення хімічної форми руху матерії, механізмів і законів такого руху з метою управління або отримання речовин із заздалегідь спрогнозованими складом, будовою та необхідними властивостями. Характерною ознакою хімічної форми руху матерії є здатність речовин перетворюватися в інші у результаті перерозподілу зв'язків атомів і перебудови електронних оболонок атомів і молекул. Ці процеси підпадають під квантові закони, а квантова хімія є невід'ємною частиною теорії хімічної будови речовини.

Речовина є лише одною із трьох форм існування матерії – об'єктивної реальності всього різноманіття нашого світу. Сучасна наука визнає існування таких форм матерії, як поля та інформація. Речовина проявляє себе у вигляді об'єктів, які мають масу, тобто часток, і комбінацій, що складаються з них. Поля проявляються випромінюванням різних видів енергії (світлової, теплової, електричної, внутрішньоядерної, гравітаційної тощо). Для речовин і полів науці відомі балансові закони (збереження маси, імпульсу й енергії), а також взаємопов'язуючі рівняння А. Ейнштейна. Інформація тільки починає досліджуватися, і багато законів існування такої форми матерії ще тільки належить встановити. Тому в хімії виходять тільки із двоїстої (корпускулярно-хвильової) природи мікрооб'єктів та їх взаємних переходів. У математичній формі дуалізм "хвиля – частка" знайшов своє вираження в універсальному співвідношенні, у якому взаємозалежні маса частки ( $m$ ), що рухається зі швидкістю ( $v$ ), з довжиною випромінюваної хвилі ( $\lambda$ ) через постійну Планка ( $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  Дж · с) :  $\lambda = h / (m \cdot v)$ .

Усі природничі науки тісно взаємопов'язані й інтенсивно розвиваються в ході подальшої еволюції людства. Розвиток хімії в чотирьох основних напрямках (неорганічна, органічна, фізична й аналітична хімія) обумовив виникнення ряду підрозділів – колоїдної, супрамолекулярної, природних сполук, рідких елементів, комплексних сполук та ін. Практичні потреби людини розширюють і розвивають використання хімічних знань у різних областях життєдіяльності. Унаслідок цього виникли біохімія, хімія лікарських рослин і фармацевтичних препаратів, агрохімія, коксо-

хімія, електрохімія, геохімія, термохімія тощо. У свою чергу, розвиток хімії викликав появу інноваційних хімічних технологій, що охоплюють практично всі галузі промисловості. До завдань хімічної технології входить раціоналізація процесів зміни сполук, структури та властивостей речовин, спричинених шляхом проведення хімічних реакцій. У сучасних технологіях раціональність процесів повинна бути системною та охоплювати різні аспекти розвитку. У технічному розрізі важливі адаптовані до реальності проектування та вибір умов, схем і типів технологічних процесів, конструкцій агрегатів і вибір матеріалів для апаратури та машин з необхідним експлуатаційним ресурсом. В економічному сенсі важливі вибір видів сировини, енергії, вихід і якість продукції, інтенсивність ведення технологічних операцій, капітальні витрати на виробництво, собівартість цільового продукту. З позицій безпеки важливо максимально забезпечити не тільки збереження життя та здоров'я працівників, зайнятих у технологічному процесі та супутніх організаційних структурах, але і нешкідливість усіх матеріально-енергетичних чинників для навколишнього середовища. Тому хімія починається з молекули, із прояву атомами такої властивості, як хімічний зв'язок, але продовжується постійно та може закінчитися лише із загибеллю людства.

Мета навчального посібника "Хімія" – допомогти майбутнім студентам в освоєнні основних понять і законів хімії; навчитися застосовувати їх на практиці шляхом проведення розрахунків за рівняннями хімічних реакцій; компетентно визначати реакційну здатність хімічних елементів і сполук з урахуванням їх індивідуальних властивостей, умов взаємодії та механізму протікання.

Для кращого сприйняття матеріалу слухачами – іноземцями підготовчого відділення у табл. А.1 додатка А подано словник хімічних термінів українською, російською, англійською, французькою та арабською мовами.

Методичне прагнення до балансу між простотою викладу та збереженням фундаментальної суворості обговорюваних тем вимагало в деяких випадках факультативно подати певну інформацію, яка буде корисною не тільки абітурієнтам, але також студентам різного профілю навчання й усім тим, хто бажає мати сучасні уявлення та знати про перспективи розвитку хімії.

Автори висловлюють глибоку подяку рецензентам за цінні зауваження та побажання. Будемо вдячні за конструктивну критику та поради читачів.

# Розділ 1. Основні поняття, терміни та закони хімії

У 1860 р. у м. Карлсруе (Німеччина) проходив хімічний з'їзд, що визначив шість базових положень атомно-молекулярного вчення:

1) усі індивідуальні речовини є сукупністю молекул або кристалів, які складаються з атомів;

2) молекула є основним носієм хімічних властивостей речовин (виключенням є фізичні властивості – щільність, температура плавлення, температура кипіння тощо);

3) атом є носієм усіх властивостей елемента та найменшою часткою, яку можна виділити хімічно;

4) хімічні реакції здійснюються з утворенням, розкладанням або обміном між окремими атомами молекул;

5) під час утворення молекул (кристалів) атоми перебувають між собою в строго певних співвідношеннях, які визначаються валентністю;

6) атоми та молекули перебувають у постійному русі та мають масу, причому маса молекул дорівнює сумі мас атомів, що входять до її складу.

Сучасна хімія побудована на засадах сформульованих положень і коректує їхні формулювання відповідно до умов нових знань. Зокрема, положення № 4 вимагає доповнення таким видом хімічних реакцій, як комплексоутворення. Більш суворе формулювання потрібне і для положення № 5 відносно поняття валентність, яке доцільно замінити на "пропорційність їх еквівалентних мас". Безумовно, понятійний апарат хімії буде уточнюватися та коректуватися, але основні поняття збережуть свій змістовий сенс.

## 1.1. Зміст основних понять і термінів хімії

**Атом** – складна мікросистема, що складається із взаємозалежних між собою позитивно зарядженого ядра та негативно заряджених електронів, стан яких визначено законами квантової механіки.

**Ядро атома** – становлять нуклони, які представлені протонами та нейтронами.

**Нуклонне число** (раніше застосовувалося поняття "масове число") – відображає суму протонів і нейтронів у ядрі атомів; позначається арабськими числами; записується зверху зліва від символу хімічного елемента, наприклад:  $^{12}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ .

**Протонне число** (раніше застосовувалася назва "порядковий номер") – відображає кількість протонів у ядрі атомів; позначається арабськими числами знизу ліворуч від символу хімічного елемента, наприклад:  ${}^1_1\text{H}$ ,  ${}^7_7\text{N}$ ,  ${}^{26}_{26}\text{Fe}$  тощо.

**Хімічний елемент** – тип атомів зі строго певним протонним числом. Зі збереженням постійної кількості протонів у ядрах може утримуватися різна кількість нейтронів, що приводить до поняття "ізотопи".

**Ізотопи** – атоми хімічного елемента, які різняться між собою тільки кількістю нейтронів у ядрах, відповідно, мають різне значення нуклонного числа (наприклад,  ${}^1_1\text{H}$ ,  ${}^2_1\text{H}$ ,  ${}^3_1\text{H}$ ). У зв'язку з тим, що хімічні властивості визначаються в основному протонним числом, а в ізотопів воно однакове, то ізотопи мають близькі хімічні властивості.

**Молекула** – найменша частка речовини, яка є носієм його властивостей.

**Проста речовина** – представлена молекулами, що складаються із атомів одного хімічного елемента.

**Складна речовина** – представлена молекулами, що складаються із атомів різних хімічних елементів.

**Хімічні властивості речовин** визначаються складом і структурою (із чого утворені взаємозалежні між собою складові частини). Зрозуміло, що однакові хімічні елементи можуть об'єднуватися в молекулі в різній кількості й у різній конфігурації, тобто утворювати різні за структурою системи – *алотропні форми*. Складні речовини також можуть мати однакові за вмістом хімічних елементів *сполуки*, але якщо елементи утворюють різні структури в молекулі, то – це *поліморфні модифікації*.

**Іон** – атом або група атомів, що мають надлишок або нестачу електронів. Іони є зарядженими частками: нестача електронів виникає за умови їхньої віддачі іншим часткам, тоді частка здобуває *позитивний заряд*; надлишок електронів виникає з прийманням електронів від інших часток – це обумовлює *негативний заряд*. Заряд іонів позначають символами "+" і "-", які вказують праворуч угорі від символу хімічного елемента або атомної групи.

Атоми хімічних елементів мають **масу**, а значення мас різних елементів перебувають у межах  $1,67 \cdot 10^{-27} \div 3,4 \cdot 10^{-25}$  кг. Це дуже маленькі значення, які не зручні для практичного застосування. У хімії частіше використовують не абсолютне значення мас хімічних елементів, а відносне, за одиницю якого прийнята *атомна одиниця маси* (а. о. м.) –

це одна дванадцята частина маси ізотопу атома карбону  $^{12}_6\text{C}$ , що дорівнює  $1,9926786 \cdot 10^{-26}$  кг. Тобто:

$$1 \text{ а. о. м.} = 1,9926786 \cdot 10^{-26} / 12 = 1,6605655 \cdot 10^{-27} \text{ (кг)}.$$

**Атомна маса хімічного елемента** – маса атома конкретного елемента, виражена у відносній формі через а. о. м. Наприклад, у таблиці Д. І. Менделєєва зазначена атомна маса оксигену – 15,9994, тобто він має масу більшу, ніж 1/12 маси  $^{12}_6\text{C}$  у 15,9994 рази, а для встановлення абсолютного значення потрібно відносно значення помножити на значення атомної одиниці маси.

**Молекулярна маса речовини** (маса молекули речовини) – сума всіх атомних мас елементів у складі структури молекули речовини, виражена в а. о. м. У зв'язку з відносністю цієї величини її значення записують без указівки розмірності, опускаючи а. о. м. Наприклад, для молекули води ( $\text{H}_2\text{O}$ ) молекулярна маса:  $15,9994 + 2 \cdot 1,0079 = 18,0152$ .

**Моль** – є однією із семи основних одиниць вимірювання фізичних величин міжнародної системи СІ. Ця одиниця виміру прийнята для відображення кількості речовини. Будь-яка речовина складається зі структурних одиниць (електрони, атоми, молекули, іони, радикали та ін.), які іноді називають *формульними одиницями*.

**Кількість речовини** ( $n$ ) – фізична величина, пропорційна числу формульних одиниць цієї речовини ( $N_{\text{FO}}$ ):  $n = N_{\text{FO}} / N_{\text{A}}$ , де  $N_{\text{A}}$  – постійна (число) Авогадро. *Один моль* – це така кількість речовини, яка містить стільки формульних одиниць, скільки атомів міститься в 0,012 кг ізотопу карбону  $^{12}_6\text{C}$ . Експериментально встановлено, що 12 г ізотопу карбону  $^{12}_6\text{C}$  містять  $6,0221 \cdot 10^{23}$  атомів ( $0,012 / 1,993 \cdot 10^{-26} = 6,02 \cdot 10^{23}$ ). Число часток у 1 моль будь-якої речовини однакове та дорівнює числу Авогадро:  $6,0221 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$ . Одиниця вимірювання кількості речовини "моль" не відмінюється, її можна застосовувати для різних часток речовини: моль молекул – містить  $6,02 \cdot 10^{23}$  атомів, моль електронів – містить  $6,02 \cdot 10^{23}$  електронів тощо.

**Мольна маса** (молярна маса) – величина, дорівнена відношенню маси речовини до кількості речовини; має розмірність (г/моль, кг/моль, т/моль тощо). У загальному випадку мольна маса речовини в розмірності г/моль чисельно дорівнює молекулярній масі речовини. Наприклад, раніше полічена молекулярна маса води 18,0152 а. о. м., яка буде

збігатися з мольною масою води, якщо буде виражена через розмірність г/моль:  $M_{\text{O}} = 15,994$  г/моль,  $M_{\text{H}_2} = 2,0158$  г/моль і сумарно  $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,0152$  г/моль, тому що  $6,02 \cdot 10^{23}$  атомів кисню мають масу 15,994 г, молекул водню 2,0158 г. Нескладно застосувати поняття мольної маси і до 1 моль електронів:

$$9,1 \cdot 10^{-28} \text{ г} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 5,48 \cdot 10^{-4} \text{ г/моль},$$

де перший співмножник – маса одного електрона.

Аналогічне поняття: *мольний об'єм* – об'єм, який займає 1 моль речовини.

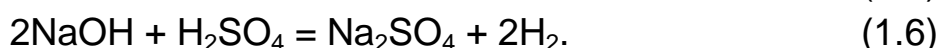
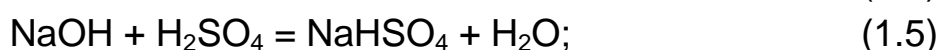
Хімічна взаємодія може реалізуватися за участю не цілої формульної одиниці, а лише її частини, названої еквівалентом. Еквівалент поняття складне, має сенс тільки для конкретної хімічної реакції і виражається в розмірності – *частини моль*. Розглянемо поетапно це поняття.

**Хімічний еквівалент елемента** – така кількість хімічного елемента, яка реагує з 1 моль атома  $^1_1\text{H}$  (або заміщує) у хімічній реакції. Для прикладу запишемо три реакції:



Хімічний еквівалент кисню в (1.1) рівний 0,5 моль елемента кисень, у (1.2) – 1 моль елемента кисень, а в (1.3) хімічний еквівалент цинку – 0,5 моль елемента цинк.

**Хімічний еквівалент речовини** – така кількість речовини, яка взаємодіє з 1 моль атомів елемента  $^1_1\text{H}$  або одним еквівалентом іншої речовини. Пояснимо це поняття на прикладі таких реакцій:



Хімічний еквівалент речовини хлор в (1.4) буде 0,5 моль, у (1.5) хімічний еквівалент  $\text{H}_2\text{SO}_4$  буде 1 моль, а в реакції (1.6) – 0,5 моль речовини  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



**Еквівалентна маса речовини** – маса одного хімічного еквівалента елемента в речовині, має розмірність г/екв і визначається відношенням молекулярної маси речовини до ступеня окислення хімічного елемента в цій речовині. Наприклад, є ферума оксиди:  $\text{Fe}^{+2}\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2^{+3}\text{O}_3$  і  $\text{Fe}_3^{+\frac{8}{3}}\text{O}_4$  (праворуч угорі від символу зазначений ступінь окислення ферума). У цьому випадку відповідні еквівалентні маси (E) будуть дорівнювати:

$$E_{\text{FeO}} = \frac{56}{2} = 28 \text{ г/екв};$$

$$E_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{56}{3} = 18,7 \text{ г/екв};$$

$$E_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = \frac{56 \cdot 3}{8} = 21 \text{ г/екв}.$$

**Хімічний еквівалент сполуки**, по суті, визначається такою її масою, яка в даній реакції взаємодіє з одним еквівалентом іншої речовини. Зрозуміло, що це поняття залежить від природи сполуки та типу реакції:

1)  $E_{\text{основи}} = M_{\text{основи}} / [\text{OH}^-]$ , де квадратні дужки вказують на визначення еквівалента за числом груп  $\text{OH}^-$ ;

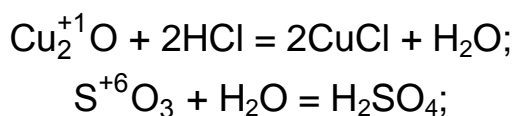
2)  $E_{\text{кислоти}} = M_{\text{кислоти}} / [\text{H}^+]$ ;

3)  $E_{\text{сіль}} = M_{\text{сіль}} / V_{\text{метал}}$  і  $E_{\text{оксид}} = M_{\text{оксид}} / V_{\text{оксид}}$ , де V – коефіцієнт для металів, обумовлений добутком числа його іонів на розряд цих іонів, а для оксидів – добутком числа атомів металу на число атомів кисню в формулі сполуки (наприклад, для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $E = M_{\text{Al}_2\text{O}_3} / (2 \cdot 3)$ ).

Для окисно-відновних реакцій  $E = M / \Delta Z$ , де  $\Delta Z$  – абсолютна величина різниці ступенів окислення елемента, що входить до складу даної сполуки, до та після закінчення реакції. Для реакцій іонного обміну  $E = M / (n \cdot |Z|)$ , де  $|Z|$  – абсолютна величина заряду, яким обмінюються іони, а n – число іонів, що приєднуються або віддаються молекулою.

У зв'язку з тим, що всі хімічні сполуки підрозділяють на оксиди, гідрооксиди (основи або луги), кислоти та солі, приведемо приклади визначення еквівалентів відповідних сполук:

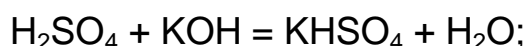
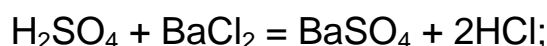
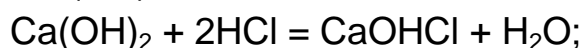
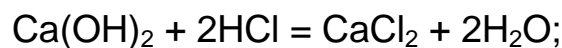
а) оксиди:  $E = M / (V \cdot n)$ , де V – ступінь окислення елемента в оксиді (без урахування знаку), n – кількість атомів елементів в оксиді, наприклад:



$$E_{\text{Cu}_2\text{O}} = 144 \text{ г/моль} / (1 \cdot 2) = 72 \text{ г/екв};$$

$$E_{\text{SO}_3} = 80 \text{ г/моль} / (6 \cdot 1) = 13,3 \text{ г/екв};$$

б) гідроксиди та кислоти:  $E = M / (V \cdot n)$ , де  $V$  – ступінь окислення визначена зарядом  $\text{OH}^-$  або  $\text{H}^+$ , тобто для всіх гідроксидів і кислот  $V = 1$ ,  $n$  – кількість  $\text{OH}^-$ -груп або іонів  $\text{H}^+$  у сполуці, наприклад:



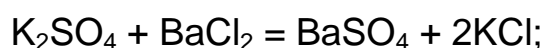
у першій з реакцій:  $E_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 74 / (2 \cdot 1) = 37 \text{ г/екв}$ ,

у другій:  $E_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 74 / (1 \cdot 1) = 74 \text{ г/екв}$ ,

у третій:  $E_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98 / (2 \cdot 1) = 49 \text{ г/екв}$ ,

у четвертій:  $E_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98 / (1 \cdot 1) = 98 \text{ г/екв}$ ;

в) солі, у т. ч. що брали участь в окисно-відновних реакціях:  $E = M / (V \cdot n)$ , де  $V$  – ступінь окислення катіона в солі,  $n$  – кількість атомів катіона в солі, наприклад:



для першої реакції:  $E_{\text{KHSO}_4} = 137 / (1 \cdot 1) = 137 \text{ г/екв}$ ,

для другої:  $E_{\text{K}_2\text{SO}_4} = 174 / (1 \cdot 2) = 87 \text{ г/екв}$ .

## 1.2. Основні хімічні закони

Поняття про еквівалент входить в один з основних законів хімії, названий **законом еквівалентів**: у хімічних взаємодіях речовини беруть участь у строго певних пропорціях, обумовлених співвідношенням їх еквівалентів. Якщо дві речовини (масою  $m_1$  і  $m_2$ ) реагують одна з одною, то відношення їх мас дорівнює відношенню еквівалентів цих сполук:  $m_1 / m_2 = E_1 / E_2$ .

**Закон збереження маси речовини** (М. Ломоносов, 1748 р.; А. Лавуазьє, 1789 р.): маса речовин, що вступають у реакцію, дорівнює масі

речовин, які утворюються в результаті реакції. Це окремий випадок *закону збереження матерії*: матерія не може зникнути, а лише переходить із одного виду в іншій. Наш матеріальний світ представлений речовиною, полями й інформацією. Маса виступає мірою спокою або інертності речовини, енергія виступає мірою руху матерії та характеризує виниклі поля, а відносно інформації та її впливу на потоки речовини або енергії – достовірних відомостей поки не накопичено. Потоки речовини й енергії взаємозалежні за рівнянням А. Ейнштейна (1905 р.):  $\Delta E = \Delta m \cdot c^2$ , де  $\Delta E$  – зміна енергії, Дж;  $\Delta m$  – зміна маси, кг;  $c = 3 \cdot 10^8$  м / с – швидкість світла у вакуумі. Рівняння А. Ейнштейна дозволяє встановити наближену відповідність між 1 г маси речовини та  $8,9876 \cdot 10^{13}$  Дж енергії й, навпаки,  $1 \text{ Дж} \sim 1 \cdot 10^{-14}$  г речовин.

**Закон сталості складу** (Ж. Пруст, 1799 р.): кожна чиста хімічна речовина незалежно від способу одержання має постійний кількісний і якісний склад. З моменту формулювання, закон вимагає уточнення – замість "речовина" слід уживати "сполука". Розвиток хімії дозволив установити відхилення від закону для твердих розчинів (бертоліди, дальтоніди), названих на честь видатних учених К. Бертоллі та Дж. Дальтона.

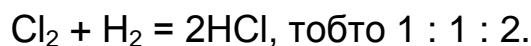
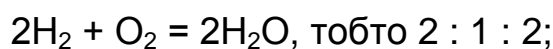
**Закон кратних відносин** (Дж. Дальтон, 1803 р.): якщо два хімічні елементи утворюють між собою кілька сполук молекулярної будови, то масові кількості однієї з них стосовно іншої дають невеликі цілі числа. Формулювання закону сьогодні не вимагає коректування. Його сутність легко зрозуміти з такого прикладу. Відомо, що кисень і нітроген можуть утворювати шляхом взаємодії кілька оксидів:  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $N_2O_3$ ,  $N_2O_4$ ,  $N_2O_5$ . Нескладно підрахувати, скільки кисню з'єднується з 14 г нітрогену в цих сполуках:

- у  $N_2O$  на 14 г нітрогену припадає 8 г  $O_2$ ;
- у  $NO$  на 14 г нітрогену припадає 16 г  $O_2$ ;
- у  $N_2O_3$  на 14 г нітрогену припадає 24 г  $O_2$ ;
- у  $N_2O_4$  на 14 г нітрогену припадає 32 г  $O_2$ ;
- у  $N_2O_5$  на 14 г нітрогену припадає 40 г  $O_2$ .

Розділимо отримані значення кисню на мінімальне (8 г) і одержимо: 1, 2, 3, 4, 5, тобто співвідношення відповідає невеликим цілим числам.

**Закон об'ємних відносин** (Ж. Гей-Люссак, 1808 р.): за сталості тиску та температури об'єми реагуючих газів співвідносяться між собою

та до об'ємів газів, що утворюються, як невеликі цілі частини. Формулювання закону досить коректне і сьогодні. Суть закону легко проілюструвати на прикладі двох реакцій за участю всіх сполук у газоподібній формі:



**Закон Авогадро** (1811 р.): однакові об'єми різних газів за однакових умовах містять однакове число молекул. Фактично – один моль будь-якого газу містить  $6,02 \cdot 10^{23}$  молекул, займаючи за нормальних умов (тиск 101,3 Па, температура 273 К) однаковий об'єм 22,4 л. Останнім часом установлені деякі відхилення від закону (зокрема, 1 моль  $\text{SO}_2$  за нормальних умов займає об'єм 21,89 л).

Для вивчення особливостей взаємодії речовин у газоподібному стані корисно повторити газові закони й основні положення молекулярної фізики для ідеальних газів зі шкільної програми.

**Література:** основна [1; 3; 4; 8], додаткова [9 – 11].

### **Контрольні запитання для самодіагностики**

1. У чому полягають основні положення атомно-молекулярного вчення?
2. Проаналізуйте поняття атома та його будову.
3. Дайте визначення хімічного елемента та його характеристик.
4. Що таке молекула? Назвіть її відмінності від хімічного елемента.
5. Дайте визначення простих і складних речовин. Наведіть приклади.
6. Як визначаються маси атомів і молекул у хімії? Що таке атомна одиниця маси?
7. Яке значення у хімічних розрахунках має моль? Наведіть приклади.
8. Як визначається хімічний еквівалент сполуки? Наведіть приклади.
9. Які найважливіші закони хімії ви знаєте?

## Розділ 2. Будова атома

### 2.1. Складна структура атома

Сучасні уявлення про атом не як про неподільну частку, а як про складну систему взаємозалежних часток, склалися не одномоментно, а в результаті тривалих і ретельних експериментів багатьох дослідників. Ряд історичних результатів досліджень у цьому напрямі буде корисний для поглибленого розуміння питання про будову атома.

У 1869 р. І. Гітторф, вивчаючи закономірності функціонування електричних ланцюгів (рис. 2.1), відкрив катодне випромінювання. Із замиканням електричного ланцюга із катода "вилітали" якісь невидимі промені, обумовлюючи світіння твердих тіл (анода) або навіть їх розкладання (після розміщення на аноді йодистого срібла AgI). Позитивний полюс постійного магніту з наближенням його до скляної колби (рис. 2.1) відхиляв ці промені так, що було зрозуміло про їхній негативний заряд.

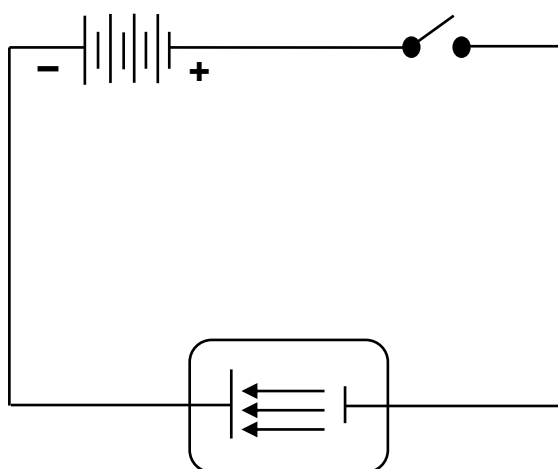


Рис. 2.1. Схема для вивчення катодного випромінювання І. Гітторфа

У 1895 р. В. Рентген відкрив Х-промені, які стали називати рентгеновським випромінюванням і які фактично є електромагнітним випромінюванням з дуже малою довжиною хвилі (від  $8 \cdot 10^{-7}$  до  $10^{-11}$  м). Установлено здатність цього виду випромінювань викликати іонізацію газів, світіння деяких речовин. Постійний магніт не впливав на траєкторію рентгеновського випромінювання, що свідчило про його нейтральність. У подальших дослідженнях установлювалися й інші властивості рентгеновського

випромінювання, зокрема здатність до дифракції, тобто до розсіювання на малих за розміром перешкодах з утворенням спектра на поверхні кристалів, наприклад:  $K_4[Fe(CN)_6]$  (1912 р.).

У 1896 р. А. Беккерель відкрив явище радіоактивності природного урану (U).

У 1898 р. Дж. Томсон експериментально визначив заряд часток катодного випромінювання; це випромінювання ідентифіковане як потік електронів. У цей же час П. Кюрі та М. Склодовська-Кюрі встановили радіоактивність радію й полонію (Ra, Po).

У 1899 р. Є. Резерфорд розклав радіоактивне випромінювання на три пучки:

- $\gamma$  – це електромагнітні коливання з довжиною хвилі меншої, ніж у світлового потоку;
- $\beta$  – це потік електронів;
- $\alpha$  – це позитивно заряджені частки, які за масою ідентифіковані як  ${}^4_2\text{He}^{2+}$ .

У 1900 р. М. Планк запропонував гіпотезу, що тіла випромінюють і поглинають енергію не постійно, а дискретно, тобто порціями – *квантами*:  $E = h \cdot \nu$ , де  $E$  – енергія кванта (Дж),  $h$  – постійна Планка ( $6,6256 \cdot 10^{-34}$  Дж · с),  $\nu$  – частота випромінювання ( $\text{с}^{-1}$ ). Ця гіпотеза обумовлює два важливі наслідки:

- 1) тіла мають ціле число квантів;
- 2) природа випромінювання однакова, відмінності надає довжина хвилі (або частота).

У 1903 р. Дж. Томсоном запропонована модель атома як цільної, позитивно зарядженої кулі, всередині якої рівномірно розподілені негативно заряджені електрони. Модель не пояснювала причин, за якими не взаємодіють "+" і "-" заряди, не знищуючи атом.

У 1905 р. А. Ейнштейн представив теорію відносності: маса, що рухається зі швидкістю ( $V$ ) тіла ( $m_g$ ) більше маси цього тіла в стані спокою ( $m_0$ ) відповідно до рівняння:

$$m_g = \frac{m_0}{\sqrt{1 - V^2/c^2}}, \quad (2.1)$$

де  $c$  – швидкість світла у вакуумі ( $3 \cdot 10^8$  м/с).

Запропоновано відоме рівняння:

$$E = m \cdot c^2. \quad (2.2)$$

З урахуванням формули для енергії квантів (2.2) можна записати у формі рівняння Планка – Ейнштейна:

$$\lambda = h / (m \cdot c). \quad (2.3)$$

У рівнянні (2.3) виражаються і хвильові властивості, і властивості часток (дуалізм мікрочастинок), тому що  $\lambda$  – довжина хвилі, а маса ( $m$ ) і імпульс руху ( $m \cdot c$ ) характеризують частку.

У 1909 р. Р. Маллікен експериментально встановив заряд електрона, його масу та радіус. В експериментах аналізувалися результати дослідів з електролізу, де відзначалося, що для виділення на електроді 1 еквівалентної маси речовини потрібно пропустити 96 487 кулонів електричного заряду, а струм як еквівалент будь-якої речовини містить  $6,02 \cdot 10^{23}$  структурних одиниць. Тоді можна визначити одиничний заряд переносників електричного струму:  $96\,487 / 6,02 \cdot 10^{23} = 1,6 \cdot 10^{-19}$  (Кл) – це і є значення заряду електрона ( $\bar{e}$ ). Крім того, у досліді відношення  $m / \bar{e}$  не залежало від природи катода та дорівнювало  $5,68 \cdot 10^{-31}$  кг, а обчислене значення радіуса електрона:  $2,818 \cdot 10^{-15}$  м.

У 1911 р. Е. Резерфорд запропонував планетарну модель атома, подібну будові Сонячної системи: позитивно заряджене ядро, навколо якого круговими орбітами рухаються негативно заряджені електрони. Модель не пояснювала, чому електрон не падає на ядро, адже, рухаючись круговою орбітою, він повинен випромінювати енергію і за мірою її витрати наближатися до ядра. Крім того, витрата енергії електроном повинна змінювати довжину хвилі, а спектри атомів складатися з ліній строго певних довжин хвиль.

У 1913 р. Г. Мозлі встановив, що довжина хвилі в рентгенівському спектрі лінійно залежить від номера елемента в таблиці Менделєєва:

$$\sqrt{1/\lambda} = k \cdot N, \quad (2.4)$$

де  $k$  – постійна;

$N$  – порядковий номер, який дорівнює заряду ядра елемента та, відповідно, кількості електронів у атомі.

У 1913 р. А. Зоммерфельд установив, що орбіти електронів можуть бути не тільки кругові, але й еліптичні, що забезпечує можливість їх різного просторового розміщення.

У 1913 р. Н. Бор запропонував модель атома, що поєднує планетарну модель Резерфорда з корпускулярно-хвильовою теорією світла Планка – Ейнштейна. Вченим було прийнято три постулати:

*I постулат:* орбіти електронів строго визначені; між ними немає проміжних, тому що вони квантовані;

*II постулат:* радіус ( $r$ ) і швидкість руху електрона ( $v$ ) на орбіті такі, що відцентрова сила обертання рівна зворотно спрямованій центровій силі тяжіння електрона до ядра. Тому електрон, рухаючись орбітою, не випромінює і не поглинає енергію:

$$(m \cdot v^2) / r = e^2 / r. \quad (2.5)$$

*III постулат:* поглинання та випромінювання енергії електроном здійснюється лише з його переходом з однієї орбіти на іншу:

$$m \cdot V \cdot r = n (h / 2\pi), \quad (2.6)$$

або

$$m \cdot V \cdot r = n \cdot \hbar, \quad (2.7)$$

де  $\hbar = h / 2\pi = 1,05 \cdot 10^{-34}$  Дж/с;

$m \cdot V \cdot r$  – момент імпульсу руху;

$n$  – номер орбіти.

Рівняння (2.5) можна записати у вигляді:

$$V (m \cdot V \cdot r) = e^2. \quad (2.8)$$

Підставивши  $(m \cdot V \cdot r)$  з (2.7) у (2.8), отримаємо:

$$V = \frac{e^2}{\hbar} \cdot \frac{1}{n}. \quad (2.9)$$

Оскільки в (2.9) значення  $e$  та  $\hbar$ , то швидкості електронів на різних орбітах будуть відноситися одне до другого як зворотні значення натуральних чисел, що відповідають номерам орбіт:



$$V_1 : V_2 : V_3 \dots V_n = 1 / 1 : 1 / 2 : 1 / 3 \dots 1 / n. \quad (2.10)$$

З (2.10) видно, що чим вище номер орбіти, тим менше швидкість руху на ній електрона.

Рівняння (2.7) і (2.9) можна привести до вигляду:

$$r = (\hbar^2 \cdot n^2) / (m \cdot e^2). \quad (2.11)$$

Відповідно до (2.11) радіуси орбіт співвідносяться між собою як квадрати цілих чисел від 1 до n, що відповідають номерам орбіт:

$$r_1 : r_2 : r_3 \dots r_n = 1^2 : 2^2 : 3^2 \dots n^2. \quad (2.12)$$

За розрахунками Н. Бора для гідрогену ( $r_1$ ), значення радіуса 0,0529 нм. Були розраховані також значення енергій і швидкостей електрона на різних орбітах атома гідрогену, які відповідали експериментальним значенням (1895 р., С. Бальмер). Тобто теорія Н. Бора підтверджувалася експериментально.

## 2.2. Основні положення квантової механіки

Початком квантової механіки вважають 1925 – 1926 рр., коли вже до відомих положень Планка – Ейнштейна та Н. Бора додалася гіпотеза Луї де Бройля про те, що дуалізм властивий усім мікрочастинкам:

$$\lambda = h / (m \cdot V), \quad (2.13)$$

де  $m$  – маса мікрочастинок;

$m \cdot V$  – імпульс мікрочастинок;

$\lambda$  – довжина хвилі.

Гіпотеза Луї де Бройля підтверджена в 1927 р. в експериментах з вивчення дифракції світла (К. Девіс, Л. Джермер, П. Тартаковський). Єдність природи світла й електрона була встановлена. Стала зрозуміла фактична нездатність мікрочастинок проявляти свої хвильові властивості, оскільки зі значення швидкості електрона випливала (2.13) його довжина хвилі  $\sim 10^{-10}$  м, а для мікрочастинок – багаторазово менше  $\sim 10^{-29}$  м.

У 1926 р. Е. Шредингер і В. Гейзенберг результатами своїх досліджень заклали основні положення квантової механіки:

1) поняття траєкторія і координати в мікросвіті втрачають сенс; слід виходити з імовірності знаходження мікрочастинки в певний момент часу в певному об'ємі простору. Тому й електрон в атомі створює подобу "електронної хмари";

2) імпульс руху ( $m \cdot V$ ) не точно характеризує мікрочастинку, слід користуватись моментом кількості руху ( $m \cdot V \cdot r$ );

3) співвідношення невизначеностей Гейзенберга: не можна одночасно точно визначити положення мікрочастинки та її швидкість або імпульс руху, тобто

$$\Delta x \cdot \Delta V \geq h, \quad (2.14)$$

де  $\Delta x$  – похибка місцезнаходження;

$\Delta V$  – похибка імпульсу руху.

Для електрона, у спробі визначити точне його положення ( $\Delta x \sim 10^{-12}$  м), похибка імпульсу руху величезна:  $\Delta V \sim 5,8 \cdot 10^7$  м/с;

4) мікрочастинка має мінімальну енергію під час руху в межах сфери з радіусом більше нуля (а не нуль, як у класичній механіці);

5) основне хвильове рівняння (Шредингера) має вигляд:

$$\begin{cases} \frac{h^2}{2m} \cdot \nabla^2 \cdot \Psi + (E - U) \cdot \Psi = 0, & (2.15) \\ \nabla^2 \cdot \Psi = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2}, & (2.16) \end{cases}$$

де  $\nabla$  – оператор Лапласа (по суті  $\nabla^2$  – сума подвійних похідних хвильової функції  $\Psi$  за координатами  $x$ ,  $y$  і  $z$ );

$E$  – повна енергія мікрочастинки;

$U$  – потенційна енергія мікрочастинки.

У рівнянні Шредингера перший доданок у (2.15) відповідає кінетичній енергії, а ймовірність знаходження мікрочастинки в певний момент часу в певному об'ємі передбачається заданим добутком:  $\Psi^2 \cdot dV$ . Розв'язок системи (2.15) і (2.16) можливий тільки для точних квантових значень  $E$ ; він визначає об'єм простору, у якому найбільш ймовірно знаходження мікрочастинок (якщо має сферичну форму, то це орбіталь).

Уявлення про конфігурацію електронної хмари (рис. 2.2) залежно від квантового підрівня важливе для розуміння квантових чисел електронів.

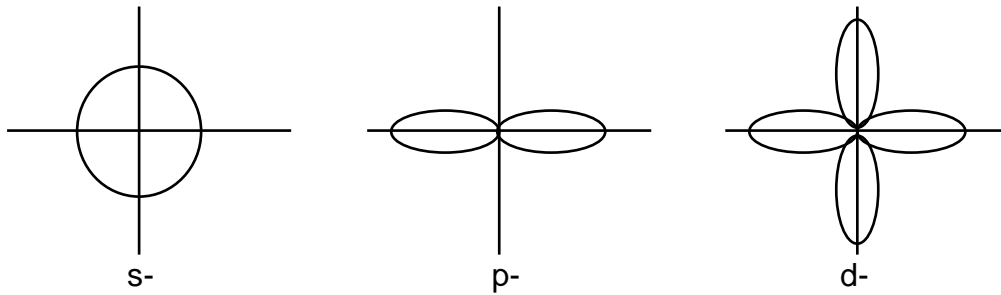


Рис. 2.2. Конфігурація s-, p-, d-електронних хмар

Орбіталі різної форми позначають різними літерами: s, p, d, f, g, h. Кулеподібна електронна хмара має назву s-орбіталь; гантелеподібна електронна хмара має назву p-орбіталь; складної форми електронна хмара має назву d-орбіталь (рис. 2.2). Інші – f, g, h – мають ще більш складну конфігурацію. У деяких випадках можуть позначатися заголовними буквами K, L, M, N, O, P, Q.

### 2.3. Квантове число електронів у атомі

Індивідуальність атомів визначає ядро; однак у процесі хімічних перетворень воно залишається без змін, а хімічний зв'язок визначається електронними оболонками атомів. Щільність електронних хмар пропорційна ймовірності знаходження в них електронів – чим міцніше електрон пов'язаний з ядром, тим електронна хмара повинна бути меншою за розміром і більш щільною за розподілом заряду. Внутрішня енергія атома квантована, тобто електрон може перебувати лише в строго певних квантових станах. **Головне квантове число** ( $n$ ) відображає запас енергії електрона в кожному із квантових станів, тобто це ціле число (від 1, 2, 3 ... до  $\infty$ ), що визначає можливі значення рівнянь енергії атома. Чим більше  $n$ , тим більше запас енергії.

Іншим квантовим числом є **орбітальне** ( $l$ ), яке визначає конфігурацію електронної хмари. Значення орбітального числа від 0 до  $n - 1$ . Зокрема,  $l = 0$  відповідає s-орбіталі,  $l = 1$  – p-орбіталь,  $l = 2$  – d-орбіталь,  $l = 3$  – f-орбіталь тощо. Фактично орбітальне квантове число (іноді називають побічним) виражається послідовним рядом цілих чисел:  $l = 0, 1, 2, 3 \dots (n - 1)$ ; їх "набір" визначає кількість підрівнів на кожному енергетичному рівні (рис. 2.3).

Головне квантове число	Орбітальне квантове число	Кількість підрівнів у рівні
$n = 1$	$l = 0$	1
$n = 2$	$l = 0, 1$	2
$n = 3$	$l = 0, 1, 2$	3
$n = 4$	$l = 0, 1, 2, 3$	4
і т. д.	і т. д.	і т. д.

Рис. 2.3. Залежність між головним квантовим числом, орбітальним квантовим числом та кількістю підрівнів у рівні

**Магнітне квантове число** ( $m_l$ ) – визначає кількість можливих розміщень орбіталей у просторі стосовно напрямку зовнішнього магнітного поля (від  $+l$  до  $-l$ ). Фактично  $m_l$  – це величина проекції моменту кількості руху ( $M$ ) на певний напрямок (наприклад, вісь  $Z$ ):

$$M_z = \frac{h}{2\pi} \cdot m_l \quad (2.17)$$

У табл. 2.1 показана підпорядкованість  $m_l$  орбітальному квантовому числу  $l$ .

Таблиця 2.1

### Співвідношення квантових чисел $l$ и $m_l$

$l$	0	1	2	3
$m_l$	0	+1, 0, -1	+2, +1, 0, -1, -2	+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3
Кількість положень	1	3	5	7

Фактично з табл. 2.1 видно, що за умови  $l = 0$  реалізована може бути тільки  $s$ -орбіталь (сфера) – тобто одне положення. За  $l = 1$  –  $p$ -орбіталь, здатна давати проекції ( $p_x, p_y, p_z$ ), тобто три положення,  $d$  – п'ять положень ( $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ ),  $f$  – сім положень, проекції яких у аналітичному запису ускладнені навіть для візуального сприйняття.

**Спінове квантове число** ( $m_s$ ) – характеризує рух електрона в межах орбіталі за або проти годинникової стрілки, тобто  $m_s = +1/2$  або  $m_s = -1/2$ . У межах однієї орбіталі можуть рухатися лише два електрони із протилежними спінами, причому їх спарювання у двоелектронну хмару забезпечує сумарний спин рівний 0 (принцип Паулі, 1925 р.).

Усі квантові числа взаємозалежні, що наочно демонструє табл. 2.2.

Таблиця 2.2

### Взаємозв'язок квантових чисел

n	l		m <sub>l</sub>	Кількість орбіталей	Кількість електронів на підрівні	Кількість електронів на енергетичному рівні
	значення	символ				
1	0	s	0	1	2	2
2	0	s	0	1	2	8
	1	p	+1, 0, -1	3	6	
3	0	s	0	1	2	18
	1	p	+1, 0, -1	3	6	
	2	d	+2, +1, 0, -1, -2	5	10	
4	0	s	0	1	2	32
	1	p	+1, 0, -1	3	6	
	2	d	+2, +1, 0, -1, -2	5	10	
	3	f	+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3	7	14	
					$N_{ny} = 2(2l + 1)$	$N_y = 2 \cdot n^2$ (формула Паулі)

Таким чином, можна визначити максимальне число можливих енергетичних станів і число електронів на підрівні, після чого обчислити максимально можливе число електронів на певному енергетичному рівні. Наприклад, на першому енергетичному рівні за значенням головного квантового числа  $n = 1$  орбітальне квантове число  $l = 0$  і магнітне квантове число  $m_l = 0$ ; отже, на першому енергетичному рівні на s-підрівні можуть перебувати лише два електрони, які відрізняються значенням спінового квантового числа.

## 2.4. Структура багатоелектронних атомів

Електрони в атомах розміщені на відповідних енергетичних рівнях і підрівнях, існуючи у вигляді електронної хмари. Стан електронів у атомах характеризують чотири квантові числа і відповідно до принципу Паулі не може бути в одному атомі двох електронів в однакових квантових станах (тобто електрони повинні відрізнятися хоча б значенням одного

квантового числа). Порядок розміщення електронів на рівнях і підрівнях атомів установлюється за трьома принципами.

**Принцип мінімуму енергії** – електрони заповнюють ту атомну орбіталь, яка має мінімальний запас енергії, а за наявності двох або більшої кількості орбіталей з однаковим запасом енергії – ту, яка розміщена ближче до ядра. Запас енергії атомної орбіталі ( $E_{ao}$ ) визначений правилом В. М. Клочковського:

$$E_{ao} = n + l. \quad (2.18)$$

Відповідно до (2.18) складена табл. 2.3, де стрілками позначена черговість заповнення орбіталей.

У табл. 2.3 зазначені відхилення від правила (2.18):

\* – після шостого енергетичного рівня, s-підрівня наступний електрон повинен заповнювати f-підрівень четвертого енергетичного рівня. Насправді: один електрон спочатку заповнює d-орбіталь п'ятого рівня; потім заповнюється f-підрівень четвертого рівня; слідом d-підрівень п'ятого рівня; потім р-підрівень шостого рівня;

\*\* – після s-підрівня сьомого рівня один електрон заповнює орбіталь d-підрівня шостого рівня; потім заповнюється f-підрівень п'ятого рівня; потім дозаповнюється d-підрівень шостого рівня і слідом р-підрівень сьомого рівня.

Таблиця 2.3

### Енергія атомних орбіталей

$l \backslash n$	1	2	3	4	5	6	7	8
0	1 → 2	↓ 3	↘ 4	↘ 5	↘ 6*	↘ 7**	↘ 8	
1		3 ↘ 4	↘ 5	↘ 6	↘ 7	↘ 8	↘ 9	
2			5 ↘ 6	↘ 7	↘ 8	↘ 9	↘ 10	
3				7 ↘ 8	↘ 9	↘ 10	↘ 11	

**Принцип Паулі** – в атомі не може бути навіть двох електронів з однаковим набором квантових чисел. Принцип уже розглядався і додаткових пояснень не вимагає. Зазначимо, що відмінності найчастіше забезпечуються спином електронів.

**Принцип Хунда** – із заповненням енергетичних підрівнів електрони розміщуються так, щоб забезпечувався максимум сумарного спінового числа. Це означає, що електрони заповнюють орбіталі підрівня спочатку по одному на кожному підрівні; лише після такого заповнення можливе дозаповнення підрівня іншим електроном (із протилежним спином, тобто сумарне спінове число на підрівні стає дорівнює нулю). Наприклад, якщо 5 електронів розміщуються на d-підрівні, то максимум спінового числа буде за умови розміщення по одному електрону на кожній орбіталі:  $+1/2 \cdot 5 = +2,5$ . Із будь-яким іншим способом заповнення сумарне спінове число виявиться меншим, що легко виділити із графічної інтерпретації:  $\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow$ .

Для візуалізації розміщення електронів у атомах застосовують аналітичний запис, графічний метод і метод квантових гнізд.

У аналітичному записі енергетичні рівні позначають цілими арабськими числами від 1 до n; підрівні – буквами s, p, d, f ...; кількість електронів на підрівні – арабськими числами показника ступеня. Зокрема, послідовність заповнення електронами орбіталей у табл. 2.3 відображається таким рядом:  $1s^2 \rightarrow 2s^2 \rightarrow 2p^6 \rightarrow 3s^2 \rightarrow 3p^6 \rightarrow 4s^2 \rightarrow 3d^{10} \rightarrow 4p^6 \rightarrow 5s^2 \rightarrow 4d^{10} \rightarrow 5p^6 \rightarrow 6s^2 \rightarrow 5d^1 \rightarrow 4f^{14} \rightarrow 5d^9 \rightarrow 6p^6 \rightarrow 7s^2 \rightarrow 6d^1 \rightarrow 5f^{14} \rightarrow 6d^9 \rightarrow 7p^6 \rightarrow 8s^2$ .

У графічному методі підрівні зображують горизонтальними лініями (s, p, d, f ...); енергетичні рівні – дугами з нумерацією від 1 до n; кількість електронів на підрівнях – арабськими числами поблизу місць перетинання. Аналітичний запис буде відповідати графічній схемі на рис. 2.4.

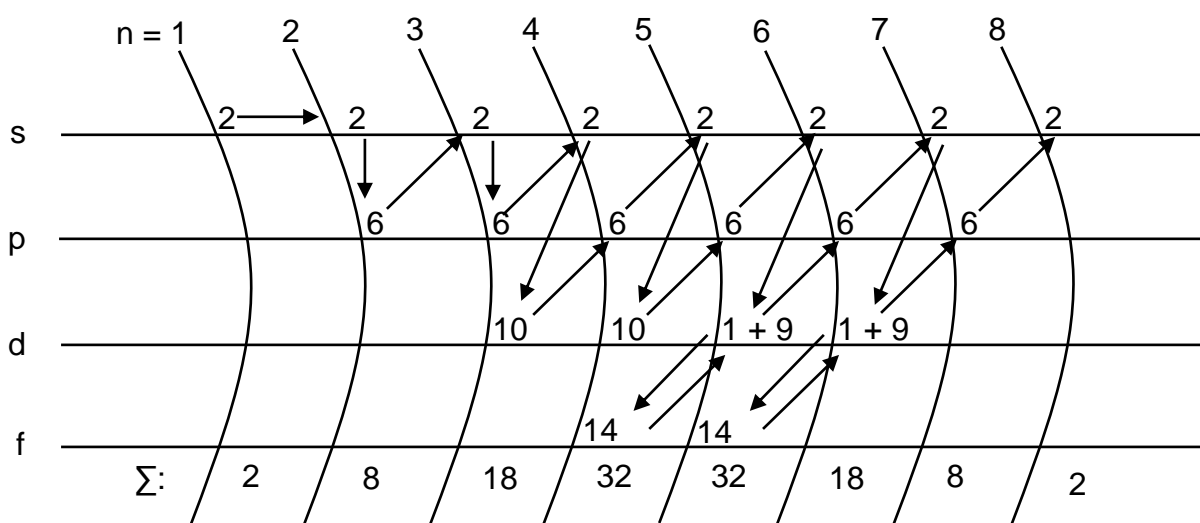


Рис. 2.4. Графічна схема послідовності заповнення електронами орбіталей

Із застосуванням методу квантових гнізд орбіталі зображують квадратами, електрони – стрілками. Над відповідними квадратами надписують рівні, підрівні та кількість електронів на них в аналітичному записі. Зручно кожний наступний рівень розміщати трохи вище попереднього, відображаючи умовне зростання запасу енергії. Наприклад, відобразимо із застосуванням методу квантових гнізд електронне заповнення деяких атомів (рис. 2.5).

Зазначимо важливі особливості формування структури багаторівневих атомів:

1) на зовнішньому енергетичному рівні не більше восьми електронів, тому що починає заповнюватися наступний рівень;

2) після заповнення р-підрівня починає заповнюватися s-підрієнь наступного рівня;

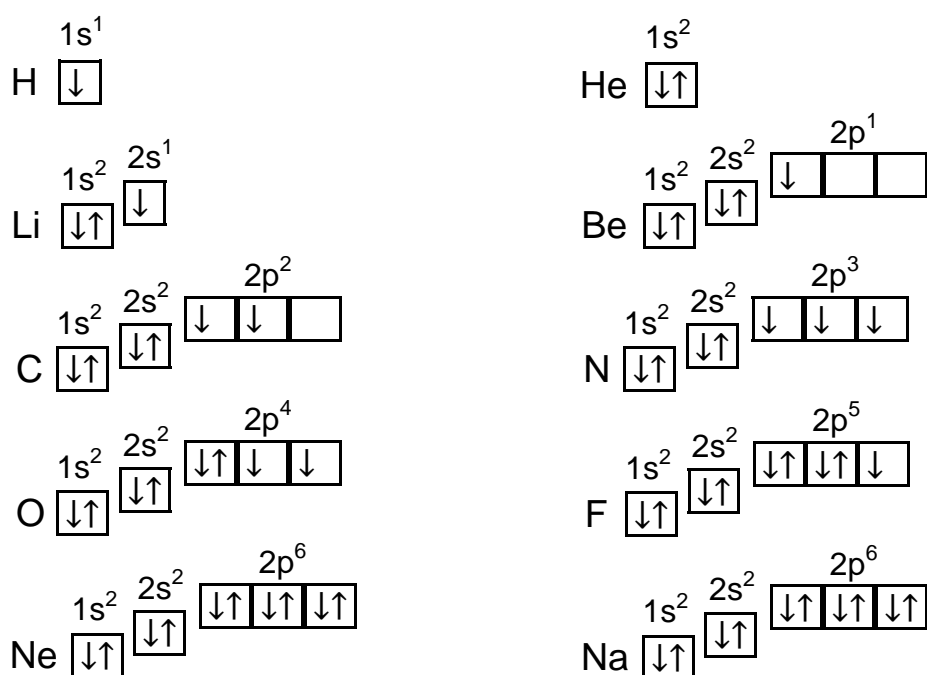


Рис. 2.5. Електронне заповнення деяких атомів із застосуванням методу квантових гнізд

3) після заповнення d-підрівня починає заповнюватися р-підрієнь наступного енергетичного рівня;

4) після заповнення f-підрівня заповнюється d-підрієнь наступного енергетичного рівня.



## 2.5. Здатність хімічних елементів до радіоактивних перетворень

Ядра атомів хімічних елементів здатні до таких видів радіоактивних перетворень:

1)  $\alpha$ -розпад – ядра атомів виділяють  $\alpha$ -частки (іони гелію  ${}^4_2\text{He}^{2+}$ ):



З  $\alpha$ -розпадом нуклонне число вихідного атома зменшується на чотири; утворюється елемент із протонним числом на два менше, ніж у вихідного; виділяються два електрони й енергія у формі світлового випромінювання ( $\gamma$ -випромінювання);

2)  $\beta$ -розпад – ядро атома виділяє  $\beta$ -частку (електрон) у результаті перетворення одного з нейтронів ядра в протон (процес іде з поглинанням енергії):



З  $\beta$ -розпадом заряд вихідного атома зростає на одиницю; нуклонне число не змінюється; протонне число атома, що утворюється, на одиницю більше, ніж у вихідного, зокрема:



**Позитронний розпад** – реалізується з перевищенням числа протонів над числом нейтронів у ядрі атома; полягає в утворенні із протона ядра нейтрона, супроводжуваному виділенням електрона:



З позитронним розпадом протонне число елемента, що утворюється, на одиницю менше, ніж вихідного; нуклонне число не змінюється, зокрема:



**Електронне захоплення** – ядро захоплює найближчий електрон. Це приводить до перетворення одного із протонів ядра в нейтрон:

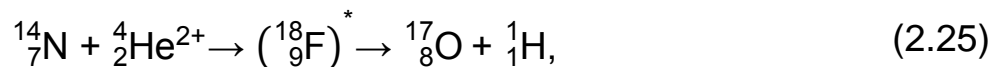


У цьому процесі виділяється  $\gamma$ -випромінювання; нуклонне число не змінюється, а протонне число елемента, що утворюється, на одиницю менше, ніж вихідного.

**Спонтанний розподіл** – характерний для трансуранових елементів; полягає в мимовільному розподілі ядра на дві частини.

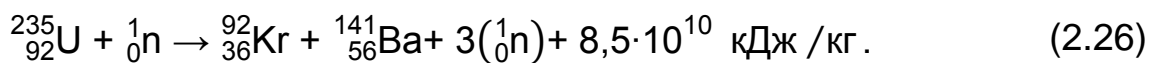
Слід ураховувати, що всі хімічні елементи за вісмутом ( $Z > 83$ ) радіоактивні. Період їх життя характеризується часом напіврозпаду; вони постійно утворюються в результаті розпаду ядер ізотопів таких елементів, як  ${}_{90}^{232}\text{Th}$ ,  ${}_{92}^{235}\text{U}$ ,  ${}_{92}^{238}\text{U}$ .

У ході взаємодії елементарних часток з ядрами хімічних елементів також можуть відбуватися фізико-хімічні перетворення у вигляді реакцій. Уперше ядерну реакцію спостерігав Е. Резерфорд (1919 р.):



де зірочкою позначений збуджений стан, що приводить до нестійкості та подальшого розпаду.

У 1939 р. проведена та вивчена перша ядерна реакція урану на дію нейтронів:



Ця реакція дає величезну кількість виділюваної енергії, тому що з щільністю урану  $19,05 \text{ г / см}^3$  з об'єму всього  $52,5 \text{ см}^3$  (1 кг) виходить  $8,5 \cdot 10^{10}$  кДж енергії у вигляді тепла. З формули Ейнштейна можна визначити кількість енергії, що відповідає 1 г маси ядра атома:

$$E = 1 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot (2,998 \cdot 10^8 \text{ м / с}^2)^2 = 8,985 \cdot 10^{10} \text{ кДж}.$$

У загальному випадку маса ядер атомів ( $A$ ) завжди менше суми мас нуклонів у цих ядрах – це дефект маси ( $\Delta m$ ), що характеризує стійкість

ядер і еквівалентний енергії, яка необхідна для руйнування ядра. Фактично дефект маси відображає енергію зв'язку ядра:

$$\Delta m = A - (Z + N). \quad (2.27)$$

Нескладно визначити значення енергії, еквівалентної 1 а. о. м. Необхідні дані подані в табл. 2.4.

Таблиця 2.4

### Характеристики основних часток ядер

№ п/п	Частки	Маса спокою		Заряд, Кл
		кг	а. о. м.	
1	а. о. м.	$1,6605655 \cdot 10^{-27}$	1	–
2	Протон	$1,6726648 \cdot 10^{-27}$	1,007276	$+1,602 \cdot 10^{-19}$
3	Нейтрон	$1,6743543 \cdot 10^{-27}$	1,008665	–
4	Електрон	$9,1055 \cdot 10^{-31}$	0,000549	$-1,602 \cdot 10^{-19}$

Підставляючи відповідні значення у формулу Ейнштейна, отримуємо:

$$E = 1,6605655 \cdot 10^{-27} \text{ кг} (2,998 \cdot 10^8 \text{ м/с}^2) = 14,92 \cdot 10^{-11} \text{ Дж/а. е. м.}$$

Часто цю величину виражають в електрон-вольтах (еВ):

$$14,92 \cdot 10^{-11} \text{ Дж/а. е. м.} \cdot 0,624332 \cdot 10^{19} = 931,5 \text{ МеВ/а. е. м.}$$

У ядрах хімічних елементів зосереджена колосальна енергія, частки в ядрах зазнають сил тяжіння ( $\sim 10^{14} \text{ кг/см}^3$ ). Для прикладу розглянемо  ${}^4_2\text{He}$ , що має атомну масу 4,02604 а. о. м. У його ядрі два протони та два нейтрони:

$$1,007276 \cdot 2 + 1,008665 \cdot 2 = 4,031882 \text{ (а. о. м.)}$$

Відповідно, дефект маси:

$$\Delta m = 4,031882 - 4,02604 = 0,029278 \text{ (а. о. м.)} \approx 4,86 \cdot 10^{-29} \text{ (кг)}$$

Нескладно визначити еквівалентну енергію  $43,68 \cdot 10^{-13}$  Дж, тоді в 1 моль  ${}^4_2\text{He}$  буде:

$$43,68 \cdot 10^{-13} \text{ Дж} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 2,62 \cdot 10^{12} \text{ Дж/моль.}$$

Отримане значення величезне. Воно може бути оцінене шляхом порівняння зі значенням енергії від спалювання природного газу (у середньому  $40\,000$  кДж /  $\text{м}^3$ ) або високоякісного вугілля (у середньому  $\sim 45\,000$  кДж / кг). Ще більш значуща енергія в ядрах важких хімічних елементів, зокрема: з розпадом  $1$  кг  ${}^{235}_{92}\text{U}$  виділяється  $\sim 8,5 \cdot 10^{10}$  кДж енергії, що еквівалентно енергії від спалювання  $2,1$  млн  $\text{м}^3$  газу або  $1\,700$  тонн вугілля.

Виграш енергії може забезпечуватися не тільки шляхом розпаду ядер важких елементів, але й синтезом легких елементів із ще більш легких (термоядерні реакції):



Подібні реакції можуть протікати тільки за дуже високих температур  $\sim 10^7$  К. Нескладно оцінити енергію термоядерного синтезу (2.28), якщо врахувати енергію зв'язку чотирьох ядер гідрогену ( $4 \cdot 1,2$  еВ), ядра атома гелію ( $28,2$  МеВ):

$$28,2 - 4,8 = 23,4 \text{ (МеВ)} \text{ або } \sim 5,64 \cdot 10^{11} \text{ кДж/кг.}$$

Порівняємо це значення з енергією від ядерного розпаду  $1$  кг урану ( $\sim 8,5 \cdot 10^{10}$  кДж), тобто в  $6,6$  рази більше.

## 2.6. Періодичний закон і таблиця Д. І. Менделєєва

Спроби систематизувати всі відомі хімічні елементи здійснювались давно, наприклад:  $1800$  р. Геррес; Й. Деберейнер і Й. Берцеліус пропонували класифікацію на "метали – неметали";  $1829$  р. Й. Деберейнер запропонував правило триад: Li, Na, K;  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ; S, Se, Te; Ca, Sr, Ba; Fe, Co, Ni;  $1863$  р. Дж. Ньюлендсон запропонував розташовувати хімічні елементи у порядку зростання їх еквівалентів у рядах по вісім (октавах) (рис. 2.6).

H	Li	Be	B	C	N	O
F	Na	Mg	Al	Si	P	S
Ce	K	Ca	Cr	Ti	Mn	Fe

**Рис. 2.6. Розташування хімічних елементів у порядку зростання їх еквівалентів (за Дж. Ньюлендсоном)**

У 1869 р. Дмитро Іванович Менделєєв (майже одночасно з Л. Мейєр) запропонував розміщати елементи в порядку зростання їх атомних мас і виявив періодичність хімічних властивостей елементів через певні інтервали. Сучасний вид періодичної системи (табл. Б.1 додатка Б) є графічним зображенням періодичного закону: властивості хімічних елементів (табл. Б.2 додатка Б), а також форми та властивості сполук елементів перебувають у періодичній залежності від заряду їх атомів (точніше – протонного числа). Д. І. Менделєєв зміг передбачити існування дванадцяти нових елементів і описати їхні прогнозовані властивості (зокрема,  $^{21}\text{Sc}$ ,  $^{31}\text{Ga}$ ,  $^{32}\text{Ge}$ ). Ним були виправлені маси Cr (52,0, а не 43,3), In (114,8, а не 77,0), а також допущені відхилення від періодичності з розміщенням Ar (перед K), Co (перед Ni) і Te (перед I).

Розглянемо структуру періодичності на прикладі електронних оболонок ядер елементів, почавши з літію (рис. 2.7).

Зазначимо важливі обставини:

1) зі збільшенням протонного числа електронна структура розбудовується, а періодичність обумовлена повторенням певних структурних елементів;

2) кількість електронів на зовнішньому електронному рівні (валентних електронів) від 1 до 8, тому кількість груп у таблиці Менделєєва дорівнює 8;

3) розвиток структури відповідає виникненню нових електронних рівнів; елементи з однаковим числом енергетичних рівнів утворюють період – горизонтальний ряд у таблиці Менделєєва (номер періоду визначається значенням головного квантового числа, тобто в періоді розташовуються елементи з однаковим значенням  $n$ );

4) кількість елементів у періоді визначається електронною структурою атома (від початку до виникнення нового рівня): в 1 – 2 елемента, в 2 і 7 – по 8 елементів, в 3 і 6 – по 18 елементів, в 4 і 5 – по 32 елемента;

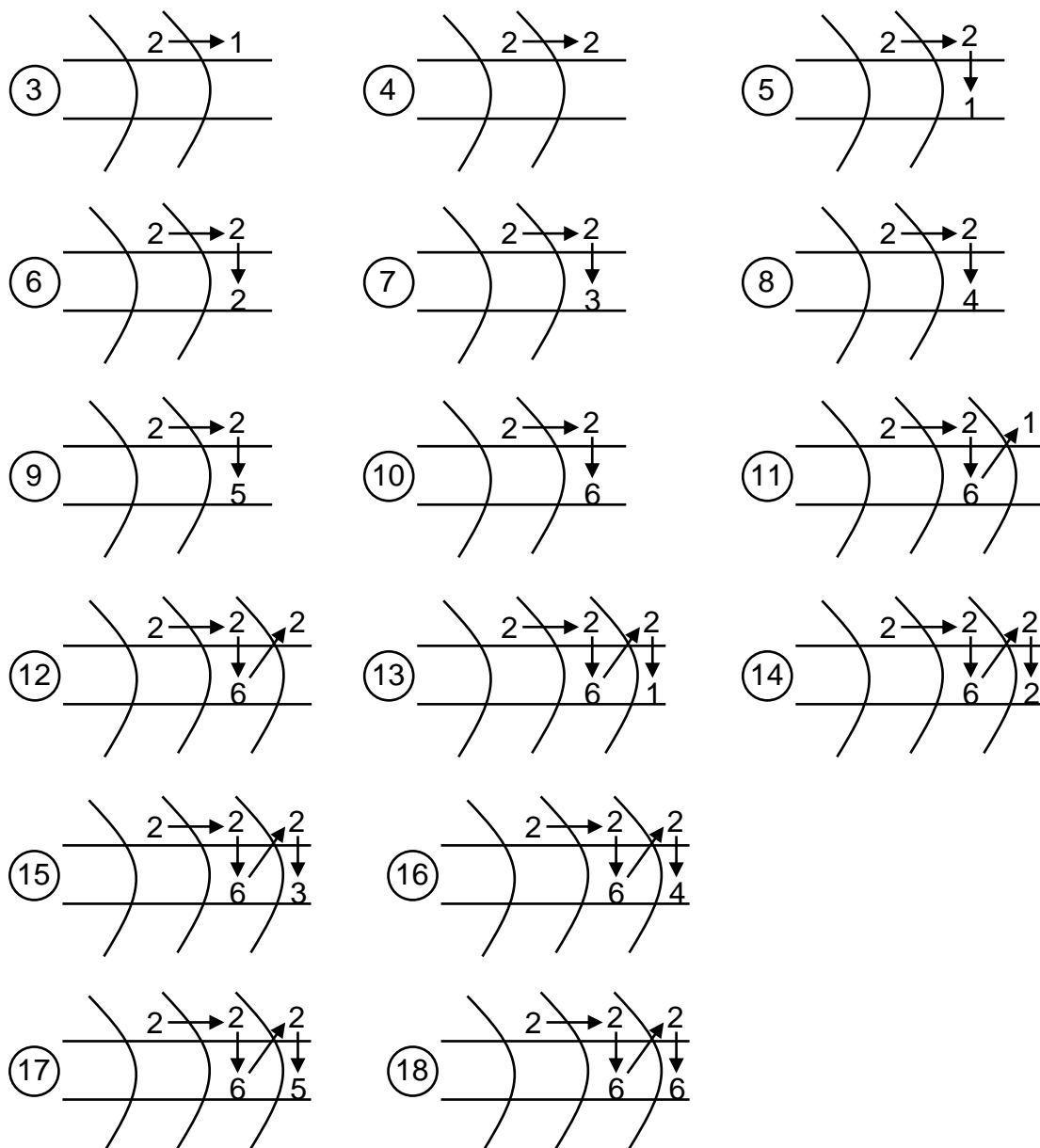


Рис. 2.7. Структура періодичності

5) відповідно до росту протонного числа елементи розташовані в періодах так, що в них заповнюються підрівні:

- у 1 періоді – 2-s елементи;
- у 2, 7 періодах – 2-s і 6-p елементів;
- у 3, 6 періодах – 2-s, 6-p і 10-d елементів;
- у 4, 5 періодах – 2-s, 6-p, 1-d і 14-f елементів;

6) хімічні елементи з однаковою кількістю валентних електронів проявляють подібні властивості й у періодичній системі розташовані один під одним, утворюючи групу; номер групи відповідає кількості валентних електронів;

7) групи розділені на головні та побічні:

- у головних – s- і p-елементи,
- у побічних – d-елементи,

• у нижніх двох лінійках таблиці Менделєєва розташовують лантаноїди й актиноїди – f-елементи (у f елементів валентні електрони розташовуються на зовнішньому енергетичному рівні – 2-s електрони, на передостанньому – 1d-електрон і частково f-електрони),

• у елементів із протонними числами 58 – 71 і 90 – 103 забудовується f-підрівень (n – 2) енергетичного рівня за умови незмінності зовнішнього та передостаннього, що визначає їхню основну валентність 3; але через можливу участь f-електронів у взаємодіях можуть проявляти більш високу валентність;

8) є "вторинна" періодичність у середині групи.

У найбільш загальноприйнятому вигляді таблиця Д. І. Менделєєва має 7 періодів, з яких 1 – 3 називають малими (за кількістю в них хімічних елементів), інші – великими. Атоми перших елементів у періодах мають на зовнішньому рівні по одному s-електрону та проявляють побічні властивості – легко віддають електрони, що визначає їх металевий характер. Атоми останніх елементів у періодах мають на зовнішньому рівні по 8 електронів (це максимум, тобто повністю заповнені  $s^2p^6$ ), тому це інертні елементи.

У малих періодах з ростом протонного числа збільшується число електронів на зовнішньому рівні ( від 1 до 2 для першого періоду, від 1 до 8 для другого та третього періодів), що визначає зміни властивостей елементів: на початку періоду (крім 1) перебуває лужний метал, далі металеві властивості поступово послаблюються, а наростають властивості неметалічні.

У парних рядах великих періодів зі збільшенням протонного числа число електронів на зовнішньому рівні залишається рівним 1 або 2, а заповнюються наступні рівні, що обумовлює різку зміну властивостей елементів. Лише з переходом до непарних рядів, де кількість електронів на зовнішньому рівні планомірно зростає від 1 до 8, властивості елементів подібні тим, які характерні для типових (що перебувають у другому та третьому періодах).

Приналежність елементів до певної групи (їх 8 – стовпці в таблиці) залежить від наповнюваності електронами зовнішньої або попередньої

оболонки. У таблиці Менделєєва кольором виділяють відповідні s-, p-, d-, f-елементи та зрушують елементи вбік згідно із приналежністю до головних і побічних підгруп: s-елементи першої і другої груп головної підгрупи; p-елементи третьої – восьмої груп головної підгрупи; d, f-елементи відповідних підгруп побічних підгруп усіх груп і перехідні елементи – лантаноїди й актиноїди (заповнюються 4f і 5f-підрівні).

В атомах елементів головних підгруп число електронів зовнішнього шару дорівнює номеру груп, у побічних підгрупах – зовнішнього та попереднього. Слід запам'ятати, що в елементів побічних підгруп валентними є не тільки електрони зовнішніх, але й електрони передостанніх (других зовні) рівнів; номер групи вказує на можливе число електронів, здатних брати участь в утворенні хімічних зв'язків. Починаючи з п'ятого ряду (у великих періодах по два ряди, крім сьомого періоду, який поки не завершений) кожний елемент найбільш схожий на елемент, відділений від нього однієї кліткою в групі (стовпці). Наприклад: Br схожий за властивостями на Cl і I; Mo схожий на Cr і W тощо. Це пояснюється будовою великих періодів із двох рядів, розташованих один над іншим. Оскільки в межах періоду металеві властивості слабшають зліва – направо, то в кожному великому періоді в елементів верхнього ряду (парного) металеві властивості більш сильно виражені, ніж в елементів нижнього ряду (непарного). Саме ці відмінності фіксуються зрушенням елементів перших рядів великих періодів уліво, а других рядів більших періодів – вправо. Елементи малих періодів (типових) у першій і другій групах за своїми властивостями ближче до елементів парних рядів великих періодів і тому в періодичній системі зміщені вліво, а в інших групах типових періодів – вправо.

За положенням хімічного елемента в періодичній таблиці можна дати йому певну характеристику та передбачити властивості його сполук. Для цього доцільно використовувати такі відомості:

1) склад вищих оксидів елементів визначається номером групи, зокрема: елементи першої групи утворюють оксиди з формулою  $R_2O$ , другої –  $RO$ , третьої –  $R_2O_3$ ;

2) гідрогенні летучі сполуки утворюються тільки за участю неметалів, тобто елементами тільки головних підгруп четвертої – сьомої груп. Проте слід відрізнити гідрати елементів від гідрогенних летучих сполук. Гідрати утворюють майже всі елементи, а летучі гідрогенні сполуки – тільки неметали;



3) у періодах хімічні властивості міняються (зліва – направо) від металевих через проміжні (амфотерні) до неметалічних;

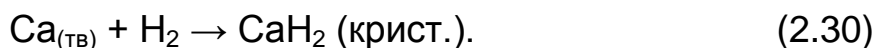
4) у головних підгрупах зі збільшенням порядкового номера елемента (точніше, протонного числа) зростають металеві та зменшуються неметалічні властивості, зростають щільності простих речовин, знижуються температури плавлення простих речовин металів і зростають температури плавлення простих речовин неметалів;

5) властивості кожного елемента визначаються як середні між властивостями елементів, які оточують його в періодичній системі із чотирьох сторін. Зокрема, алюміній оточений бором і силіцієм, а також металевими елементами – скандієм і магнієм. Тому його властивості повинні бути проміжними між металами та неметалами. Дійсно, Al проявляє амфотерні властивості.

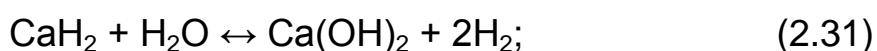
Для прикладу охарактеризуємо кальцій. Кальцій – хімічний елемент II групи четвертого періоду періодичної системи Д. І. Менделєєва, має символ Ca, порядковий номер 20, що відповідає протонному числу та відповідній кількості електронів у оболонці ядра. Електронна формула:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ . Кальцій належить до лужноземельних металів і проявляє основні властивості у зв'язку зі здатністю віддавати два s-електрона із зовнішнього електронного рівня:



Кальцій утворює гідриди із простих речовин:



Гідрид кальцію взаємодіє з водою і з киснем, утворюючи гідроксиди:



Гідрид кальцію проявляє в реакціях (2.31), (2.32) властивості сильного відновника. Кальцій здатен утворювати оксид відповідно до номеру групи формули RO, тобто CaO:



Оксид кальцію здатен взаємодіяти з водою до утворення гідроксиду:



Металевий кальцій теж здатен реагувати з водою:



З неметалами кальцій реагує у процесі нагрівання:



Найбільш важливі сполуки кальцію: негашене вапно  $\text{Ca(OH)}_2$ , хлорне вапно  $\text{Ca(ClO)}_2$ , гіпс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , крейда та вапняк  $\text{CaCO}_3$ . Гідрокарбонат кальцію  $\text{Ca(HCO}_3)_2$  – причина тимчасової твердості води, а сульфат кальцію  $\text{CaSO}_4$  обумовлює постійну твердість води.

## 2.7. Характеристики електронної будови атомів і хімічний зв'язок

Хімічна природа елемента може бути охарактеризована здатністю його атома віддавати або залучати електрони. Процес віддачі електронів веде до утворення з раніше електронейтрального атома позитивно зарядженого іона (катіона) і супроводжується витратами енергії (енергія іонізації). Процес приймання електронів, навпаки, приводить до утворення негативно зарядженого іона (аніона) і супроводжується виділенням енергії (енергія хімічної спорідненості атома до електрона). Крім того, охарактеризувати електронну будову атомів у деякій мірі можна розмірами (орбітальним радіусом атомів). Для багатьох практичних цілей зручніше об'єднати зазначені енергетичні характеристики до однієї – електро-негативності. Розглянемо кожну з характеристик докладніше.

**Орбітальний радіус атома** – відстань від центра ядра атома до рівня максимальної щільності зовнішнього енергетичного рівня ( $R_0$ ). Для зручності аналізу в табл. 2.5, 2.6 подано відразу дві характеристики  $R_0$  і енергію іонізації ( $I$ ) для деяких елементів. Для елементів головних підгруп значення  $R_0$  зменшується зліва – направо та збільшується зверху –

вниз. Це пояснюється тим, що в періодах зліва – направо зростає заряд ядра за умови незмінності кількості енергетичних рівнів (тобто сильніше притягання електронної хмари зовнішнього енергетичного рівня), а зверху – вниз зростає число енергетичних рівнів. Для елементів побічних підгруп (d-елементи) значення  $R_0$  зростає зверху – вниз, але в меншій мірі, ніж в елементів головних підгруп. У періодах  $R_0$  змінюється без чіткої закономірності, тому що в d-елементів заповнюється d-підрівень (n – 1)-рівня за незмінності зовнішнього (n)-рівня. Це приводить до екранування зовнішнього рівня від ядра (відповідний ефект називається "*d-стискання*"). Елементи IV періоду мають одинарне d-стискання, V періоду – подвійне d-стискання тощо.

Таблиця 2.5

### Елементи головних підгруп II і III періодів

Група	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
II період	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$R_0$ , нм	0,1586	0,1040	0,0776	0,0620	0,0521	0,0450	0,0396	0,0354
I, еВ	5,392	9,323	8,298	11,260	14,533	13,618	17,422	21,564
III період	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
$R_0$ , нм	0,1713	0,1279	0,1312	0,1068	0,0919	0,0810	0,0725	0,0659
I, еВ	5,139	7,645	5,986	8,151	10,486	10,360	13,000	15,759

Таблиця 2.6

### Елементи головних підгруп IV і V періодів

Група	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
IV період	Cu	Zn	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe
$R_0$ , нм	0,1191	0,1065	0,1570	0,1447	0,1401	0,1453	0,1278	0,1227
I, еВ	7,726	9,394	6,562	6,562	6,820	6,740	7,435	7,893
V період	Ag	Cd	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru
$R_0$ , нм	0,1286	0,1286	0,1693	0,1593	0,1589	0,1520	0,1391	0,1410
I, еВ	7,576	8,994	6,217	6,837	6,880	7,100	7,280	7,366

Значення  $R_0$  періодично змінюється залежно від протонного числа. У хімічних реакціях (явищах перетворення одних речовин в інші без зміни сполуки атомних ядер)  $R_0$  взаємодіючих атомів змінюються в порівнянні

з такими в хімічній сполуці; їх називають ефективними радіусами. Хімічний зв'язок є способом сполучення двох або більшої кількості атомів у багатоатомну систему (молекулу, іон, радикал, кристал).

**Енергія іонізації атома (E)** – кількість енергії для видалення одного електрона з нейтрального атома на відстань, на якій практично відсутня взаємодія з ядром. На цю характеристику впливають не тільки заряд ядра й енергетичний рівень, на якому перебуває електрон, але і специфічні ефекти: екранування заряду ядра та проникнення електронів до ядра. Ефект екранування обумовлений зменшенням ступеня взаємодії електрона і ядра за наявності проміжних енергетичних рівнів, електронні хмари яких є своєрідним екраном (чим більше проміжних енергетичних рівнів, тем сильніше ефект). Ефект проникнення обумовлений тим, що згідно із квантовою теорією електрон може перебувати в будь-якій точці електронної хмари. Тобто електрони зовнішнього енергетичного рівня певний час можуть перебувати поблизу ядра, проникати крізь шари електронів внутрішніх енергетичних рівнів, що збільшує міцність зв'язку електрона з ядром. Цей вид ефекту найбільше проявляється для s-, потім p-, d- і f-електронів. З табл. 2.5, 2.6 видно, що значення I для елементів головних підгруп зростає зліва – направо і зменшується зверху – вниз (визначене величинами  $R_0$ ). Для елементів побічних підгруп I змінюється порівняно мало та без чіткої закономірності. В елементів II, V і VIII груп значення I відхиляється у бік росту від загальної закономірності через особливості електронної структури (в елементів групи VIII –  $ns^2np^6$  для зовнішнього електронного рівня; в V –  $ns^2np^3$  і в II –  $ns^2$ ). Такі структури більш стійкі до відриву електронів.

**Енергія спорідненості атома до електрона** – кількість енергії, необхідної для приєднання електрона до нейтрального атома з перетворенням його в негативний іон (аніон). Поле ядра атома проявляє одночасно сили притягання та сили відштовхування стосовно вільних електронів. Тому енергія спорідненості може визначатися кількістю енергії, яку потрібно затратити для відриву електрона від негативно зарядженого іона або, навпаки, яка виділиться у процесі приєднання електрона до нейтрального атома з утворенням аніона:  $\text{елемент}^- + E \rightarrow \text{елемент}^0 + e$  або  $\text{елемент}^0 + e \rightarrow \text{елемент}^- + E$ .

У приєднанні до нейтрального атома двох і більш електронів енергія відштовхування більше енергії притягання. Тому багатозарядні іони у вільному стані практично не існують, і запис  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $N^{3-}$  та подібні

лише умовний. Нині коректне значення  $E$  визначено лише для деяких елементів (табл. 2.7).

Таблиця 2.7

### Енергії спорідненості атомів до електрона

Атом	$E$ , eV	Атом	$E$ , eV	Атом	$E$ , eV	Атом	$E$ , eV
H	0,754	C	1,270	Na	0,340	S	2,077
He	-0,220	N	-0,210	Mg	-0,220	Cl	3,614
Li	0,590	O	1,467	Al	0,520	Br	3,540
Be	-0,190	F	3,448	Si	1,840	I	3,290
B	0,300	Ne	-0,220	P	0,800	Se	2,020

З даних табл. 2.7 видно, що максимальна спорідненість до електрона в р-елементів VII групи, а мінімальна та навіть негативна – в елементів, атоми яких мають електронну структуру зовнішнього енергетичного рівня  $s^2$  (Be, Mg, Zn),  $s^2p^6$  (Ne, Ar, Kr) і  $s^2p^3$  (N, P, As).

**Енергія іонізації (I)** характеризує здатність елементів віддавати електрони, тобто відновну можливість, а енергія спорідненості до електрона ( $E$ ) – здатність приєднувати електрони, тобто окисну можливість. Поняття окиснювач і відновник є відносними, а використовувати дві характеристики незручно для практики. Тому в 1932 р. Л. Полінг запропонував застосовувати характеристику – електронегативність, що визначає здатність приєднувати або віддавати електрони. Методика визначення електронегативності (ЕН) ґрунтувалася на визначенні енергії, яка виділяється під час утворення гетеромолекул із гомомолекул. За Полінгом ЕН гідрогену прийнято 2,1 і визначені відповідні значення ЕН для багатьох елементів (табл. 2.8).

Таблиця 2.8

### Електронегативність за Л. Полінгом

Елемент	F	O	N	Cl	Br	C	Se	S	Si
ЕН	4,10	3,50	3,07	2,83	2,74	2,50	2,84	2,44	2,44
Елемент	I	H	P	B	Ca	Na	Li	K	Fr
ЕН	2,21	2,10	2,06	2,01	1,12	1,01	0,97	0,91	0,86

Пізніше Р. Маллікен запропонував визначати ЕН як середньоарифметичну величину  $I$  і  $E$ , що фактично збільшує значення ЕН за Полінгом в 3,15 рази.

З табл. 2.8 видно, що в елементів основних підгруп ЕН у періодах зростає зліва – направо, а зверху – вниз у групах зменшується. Відповідно, окиснювачами є елементи, розташовані в основних підгрупах правої верхньої частини періодичної таблиці, а відновники – в основних підгрупах нижньої лівої частини. Крім того, слід зазначити, що d-елементи схильні проявляти відновні властивості.

**Хімічний зв'язок** є не тільки способом сполучення атомів у багатоатомну систему, зокрема, у молекули, але й сукупність усіх сил, які втримують атоми в молекулах і молекул між собою. Відповідно, слід урахувати сили: магнітні, гравітаційні, електронно-ядерного притягання та відштовхування. Але основний внесок у хімічний зв'язок докладають сили електронно-ядерного притягання та відштовхування, що визначає природу хімічного зв'язку – електричну.

Хімічний зв'язок підрозділяють на внутрішньомолекулярний та міжмолекулярний. До *внутрішньомолекулярного* відносять такі види хімічного зв'язку: іонний, ковалентний, металевий і координаційний, а до *міжмолекулярного* – водневий та міжмолекулярну взаємодію. Основи уявлення про хімічний зв'язок розробив А. Н. Бутлеров:

- 1) у молекулах атоми з'єднані в певній послідовності;
- 2) атоми сполучаються відповідно їхньої валентності;
- 3) властивості речовин залежать не тільки від сполуки, але і від порядку сполучення атомів у молекули та їх взаємодії.

Фактично хімічний зв'язок обумовлений перегрупуванням зовнішніх, найбільш рухливих електронів, що приводить до перекриття електронних хмар взаємодіючих атомів. Щільність електричного заряду в місцях перекривання зростає, і до них притягаються позитивно заряджені ядра, утримуючись у вигляді молекул. З утворенням зв'язків повинен забезпечуватися енергетичний виграв, тобто виділятися енергія (сума кінетичної і потенційної енергії зменшується).

Розглянемо основні види внутрішньомолекулярного хімічного зв'язку (координаційний зв'язок буде розглянутий окремо в розділі 11).

У ході аналізу металевого зв'язку слід урахувати відмінну рису металів від інших речовин – у них висока електро- та теплопровідність. Із цього можна зробити висновок про наявність у металів значної кількості електронів, що вільно переміщаються. Водночас у масивних зразках

металів атоми щільно впаковані, мають велике координаційне число (число найближчих сусідніх атомів), що вступає в суперечність з можливістю утворення локалізованих двоелектронних перекриттів електронних хмар. Наприклад, літій у кристалічній формі складається з атомів, кожний з яких має вісім найближчих сусідів (щільно впакована структура, об'ємно-центрована кубічна решітка кристалів). Для утворення двоелектронних зв'язків у подібній структурі атоми літію повинні бути здатними надавати по вісім електронів. Це неможливо, тому що вони мають лише по одному валентному електрону ( $1s^2s^1$ ). Тому в металах невелике число електронів здатне одночасно зв'язувати велику кількість ядер атомів, тобто електрони в металах утворюють сильно нелокалізований зв'язок. Це свідчить про колективізацію електронів кожним з ядер або про утворення "електронного газу", розподіленого у всьому об'єму металу.

**Іонний зв'язок** характерний для взаємодії хімічних елементів зі значною відмінністю в ЕН (зокрема, s-елементами I групи та p-елементами VII групи). Розглянемо приклад взаємодії натрію із хлором і побудуємо відповідні схеми:  $\text{Na} + 1/2 \text{Cl}_2 = \text{NaCl}$  (рис. 2.8).

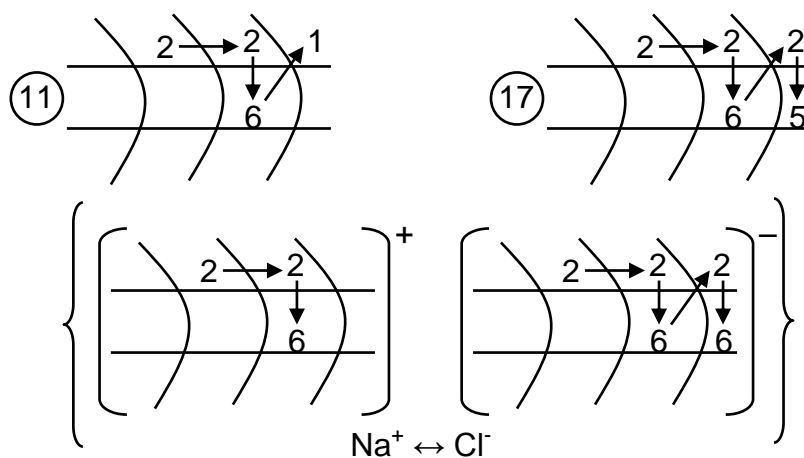


Рис. 2.8. Схема взаємодії натрію із хлором

У розглянутій схемі між іонами виникає електричний зв'язок у результаті переходу електронів від елемента з меншою електронегативністю (Na) до електрона з більшою (Cl). Умовно вважають, що валентні електрони повністю переходять до більш електронегативного елемента. Це допущення дозволяє застосовувати поняття ступінь окиснення – кількість електронів, які атом умовно приєднує або віддає під час утворення

хімічної сполуки (це ідентично електричному заряду атомів у сполуці, що розраховується з урахуванням іонної будови сполуки). Ступінь окиснення виражають алгебраїчним числом зі знаком: "+" – якщо електронна хмара відтягається від атома; "-" – якщо електронна хмара притягається від іншого атома.

Максимальний ступінь окиснення збігається з номером групи періодичної таблиці, тобто може змінюватися для різних елементів від 0 до 8. Значення "нуль" відповідає простим сполукам, а розрахункову величину ступеня окиснення іноді називають валентністю, що вносить певну плутанину через можливе дробове значення. Зазначимо важливі особливості іонного зв'язку:

- неспрямований, тому що немає виділеного просторового напрямку, який переважний для об'єднання атомів у молекулу;
- ненасичений, тобто немає повної нейтралізації зарядів, а тільки між іонами, що видно з схеми на рис. 2.9.

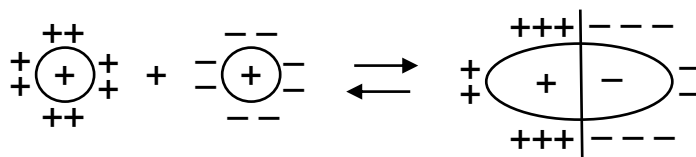


Рис. 2.9. Схема ненасиченого іонного зв'язку

**Ковалентний зв'язок** устанавлюється за механізмом, запропонованим у 1916 р. Г. Льюїсом. Він виникає через утворення неспареними електронами електронної пари, що одночасно належить обом реагуючим атомам. Причому атоми здобувають стійку електронну структуру, зокрема,  $s^2p^6$  (октет) або  $ns^2$  (дуплет). Розглянемо на схемах утворення електронних пар, відповідальних за ковалентний зв'язок (рис. 2.10).

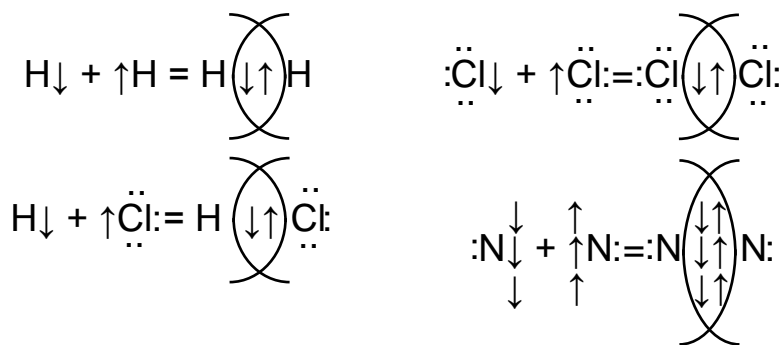


Рис. 2.10. Схеми утворення електронних пар, відповідальних за ковалентний зв'язок



Кількість узагальнених електронних пар становить сутність поняття ковалентності (валентності) – у випадку H – H : 1; у випадку Cl – Cl : 1; у випадку H – Cl : 1; у випадку N – N : 3.

Можливість утворення ковалентного зв'язку з формуванням стійкої електронної структури  $s^2p^6$  привела до формування *октетної теорії*. Однак ця теорія не пояснювала утворення зв'язку в таких молекулах, як  $\text{PCl}_5$  (виникає п'ять узагальнених електронних пар),  $\text{SO}_3$  і  $\text{SF}_6$  (по шість узагальнених електронних пар). У 1928 р. Л. Полінг, В. Гейтлер, Ф. Лондон розвили октетну теорію, заклавши основи *методу валентних зв'язків*. Докладніше розглянемо сутність цього методу, але раніше відзначимо особливості ковалентного зв'язку. Для ковалентного зв'язку характерні: насиченість, спрямованість, полярність.

Під *насиченістю* розуміють здатність утворювати обмежене число узагальнених електронних пар, які визначають кількість ковалентних зв'язків. Максимальна ковалентність визначається не тільки числом неспарених електронів, але і числом вільних валентних орбіталей.

*Спрямованість* ковалентного зв'язку означає, що є просторово виділені напрями з максимальною електронною щільністю між ядрами взаємодіючих атомів.

*Полярність* ковалентного зв'язку виникає через відмінності в розмірах і електронегативності елементів, між якими виникає зв'язок. Полярність тим більше, чим більше різниця в значеннях  $E_{\text{H}}$ , наприклад: зростає в ряді C – H, N – H, F – H. У разі влучення молекул з полярними зв'язками в електричне або магнітне поле зв'язок між атомами стає більш полярним, це називають *здатністю до поляризації*. Дія сильних електромагнітних полів може приводити до повного розриву полярних зв'язків (так званий *гетеролітичний розрив*).

Не слід плутати полярність зв'язку з полярністю молекули, тому що полярні зв'язки (C – H, C – Cl тощо) можуть утворювати просторово-симетричну та неполярну структуру в молекулах ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CCl}_4$  та ін.). Для характеристики полярності зв'язку, як і для здатності молекул поляризуватися, застосовують поняття *дипольного моменту* (електричний момент диполя) – добуток значення заряду на довжину диполя (вектора, спрямованого вздовж умовної осі між зарядами із центру негативного до центру позитивного заряду). По суті, електричний диполь – це система двох рівних і протилежних за знаком електричних зарядів. Для розмірності дипольного моменту часто застосовують позасистемну одиницю вимірювання – Дебай ( $1 \text{ Д} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$ ). Максимальна різниця

в значеннях ЕН позначена для ковалентного зв'язку в молекулі CsF ( $\Delta x = 4,1 - 0,86 = 3,24$ ), що обумовлює велике значення електричного моменту диполя (7,42 Д). Для флуоридів і хлоридів лужних металів дипольний момент має високе значення: CsI (12,00 Д), KCl (10,50 Д), CsCl (10,42 Д).

При взаємодії атомів, різниця в ЕН яких близька нулю, може утворюватися *неполярний ковалентний зв'язок*. неполярні зв'язки характерні для утворення молекул простих речовин з однакових атомів (гомеополярні, дипольний момент дорівнює нулю) –  $H_2$ ,  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $N_2$  тощо, а також складних речовин з атомів елементів, близько розташованих один до одного в періодичній системі, – ClF, BrCl,  $SCl_2$ , SiC тощо.

## 2.8. Метод валентних зв'язків

Базове уявлення про **метод валентних зв'язків** засноване на моделі атомів, що зближаються, з неспареними валентними електронами через максимальний енергетичний вигравш у разі розміщення електронів у просторі між ядрами. Електронні хмари таких неспарених електронів перекриваються з утворенням двоелектронної орбіталі, що обумовлює підвищення електронної щільності між ядрами та відповідне їх стягування. У цьому випадку молекула розглядається як сукупність окремих атомів, з'єднаних електронними парами, які утворювалися за рахунок неспарених електронів реагуючих атомів.

Для визначення співвідношення між реагуючими атомами введено поняття **валентність хімічних елементів**. Поняття складне, існують його різні визначення:

- число, яке показує з якою кількістю одновалентних атомів може об'єднатися атом елемента під час утворення молекули;
- властивість атома елемента приєднувати певне число атомів інших елементів;
- число хімічних зв'язків, які утворює атом у сполуці та ін.

Важливо розуміти, що валентність ураховує всю сукупність взаємодій між атомами, які можуть бути різні за сутністю та енергетичним внеском в утворення молекул. З подібної позиції доцільним є визначення сучасного українського хіміка В. Т. Яворського: **валентність елемента** – це кількість неспарених електронів, які має атом або може мати в збудженому стані. Уточнення про збуджений стан дуже важливе, тому що в нього атом переходить під час поглинання певної кількості квантів енергії ( $n \cdot h\nu$ ).

Відповідно, валентність є величиною без знака та характеризує вільні електрони (а не їх стан у сполуках, який характеризує ступінь окислення), підтверджуючи значення в межах від 0 до 8.

Розглянемо, яка валентність може бути у елементів основних підгруп періодичної системи.

**I група.** Елементи мають один валентний неспарений електрон на s-підрівні зовнішнього енергетичного рівня ( $ns^2$ ); відповідно, валентність 1 у нормальному та збудженому станах.

**II група.** Елементи мають два валентні, спарені електрони на s-підрівні; відповідно, у нормальному стані валентність 0 (в утворенні двоелектронної орбіталі беруть участь тільки неспарені електрони). У процесі поглинання атомом енергії один електрон з s-підрівня може перейти на p-підрівень ( $ns^1np^1$ ); відповідно, валентність у збудженому стані буде 2 ( $ns^2 \rightarrow ns^1np^1$ ). Збуджений стан легко відобразити за допомогою методу квантових гнізд (рис. 2.11).

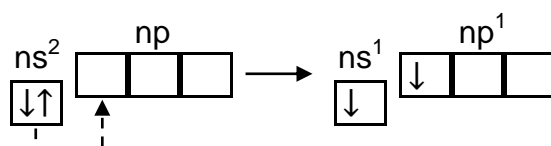


Рис. 2.11. Електронна будова атома у збудженому стані  $ns^2 \rightarrow ns^1np^1$

**III група.** Елементи мають три валентні електрони ( $ns^2np^1$ ); відповідно, у нормальному стані валентність 1. У збудженому стані валентність дорівнює 3:  $ns^2np^1 \rightarrow ns^1np^2$  або за схемою на рис. 2.12.

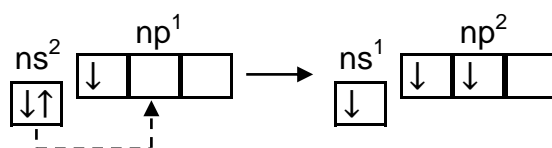


Рис. 2.12. Електронна будова атома у збудженому стані  $ns^2np^1 \rightarrow ns^1np^2$

**IV група.** У нормальному стані валентність 2, тому що  $ns^2np^2$ , а в збудженому – дорівнює 4 ( $ns^2np^2 \rightarrow ns^1np^3$ ) (рис. 2.13).

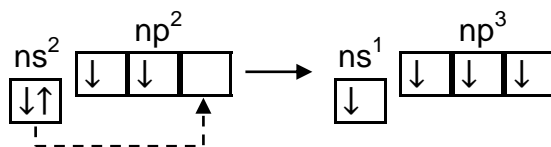


Рис. 2.13. Електронна будова атома у збудженому стані  $ns^2np^2 \rightarrow ns^1np^3$

**V група.** У нормальному стані валентність 3, тому що  $ns^2np^3$ , а в збудженому – дорівнює 5 ( $ns^1np^3nd^1$ ) (рис. 2.14).

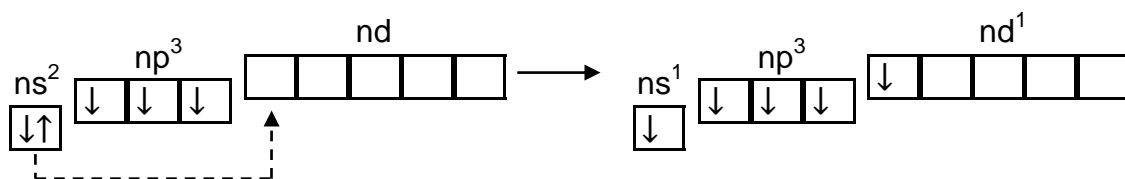


Рис. 2.14. Електронна будова атома у збудженому стані  $ns^2np^3 \rightarrow ns^1np^3nd^1$

**VI група.** Структура зовнішнього енергетичного рівня  $ns^2np^4$ , тобто два із чотирьох електронів на p-підрівні спарені; валентність у нормальному стані 2. З поглинанням певної енергії один зі спарених електронів може перейти на d-підрівень, і тоді валентність буде 4. Але підвищений енергетичний вплив може привести до переходу одного з електронів s-підрівня на d-підрівень; відповідно, валентність буде дорівнювати 6 (2.15).

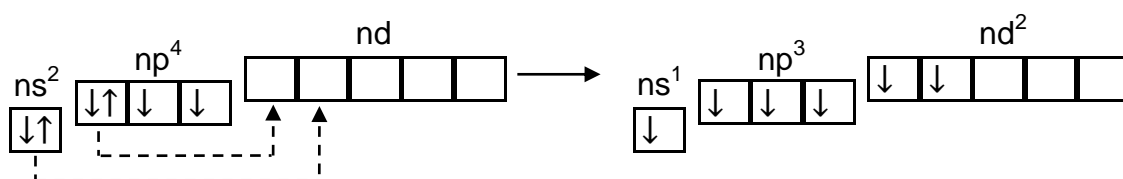


Рис. 2.15. Електронна будова атома у збудженому стані  $ns^2np^4 \rightarrow ns^1np^3nd^2$

Слід урахувувати, що у оксигену немає d-підрівня і його валентність дорівнює тільки 2.

**VII група.** Структура  $ns^2np^5$  указує, що на p-підрівні чотири з п'яти електронів спарені, тобто валентність у нормальному стані дорівнює 1. З поглинанням різних порцій енергії можуть реалізовуватися варіанти збудження, що обумовлюють валентність 3, 5 і 7 (рис. 2.16).

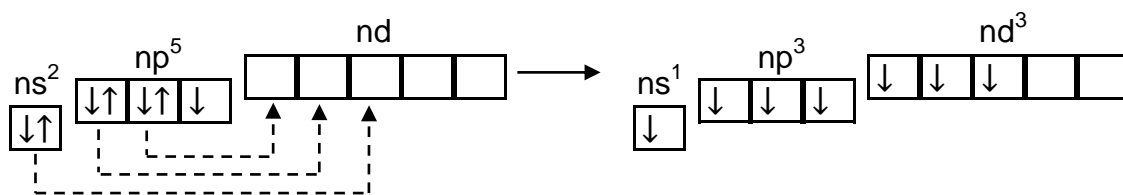


Рис. 2.16. Електронна будова атома у збудженому стані  $ns^2np^5 \rightarrow ns^1np^3nd^3$

**VIII група.** Усі електрони в елементів у нормальному стані спарені ( $ns^2np^6$ ), і валентність 0. З поглинанням енергії можуть бути реалізовані варіанти збудження, що обумовлюють валентність 2, 4, 6 і 8 (рис. 2.17).

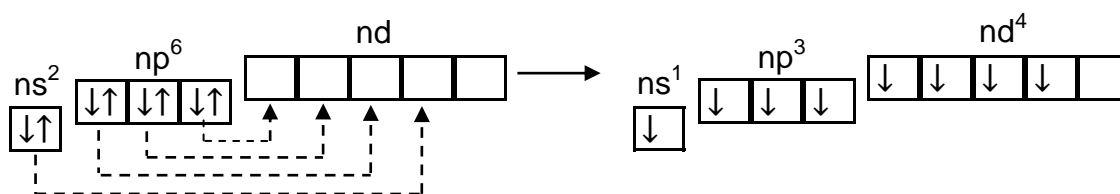


Рис. 2.17. Електронна будова атома у збудженому стані  $ns^2np^5 \rightarrow ns^1np^3nd^4$

Слід урахувувати, що в гелію немає р-підрівня, а в неону d-підрівня.

Усі викладені результати аналізу прояву валентності можна звести в табл. 2.9. Крім того, слід урахувувати деякі випадки, коли валентність може змінюватись через перехід валентних електронів одного атома до іншого.

Таблиця 2.9

### Валентність хімічних елементів

Валентність	Група							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Нормальний стан	1	0	1	2	3	2	1	0
Збуджений стан	1	2	3	4	5	4, 6	3, 5, 7	2, 4, 6, 8
					Крім			
					N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	He, Ne

Проілюструємо можливість зміни валентності за рахунок переходу валентних електронів від одного атома до іншого. У HNO<sub>3</sub> варто було б очікувати утворення між N і O трьох ковалентних зв'язків, тому що валентність N дорівнює 3. Реально між N і трьома атомами оксигену утворюється чотири ковалентні й один іонний зв'язки (2.18).

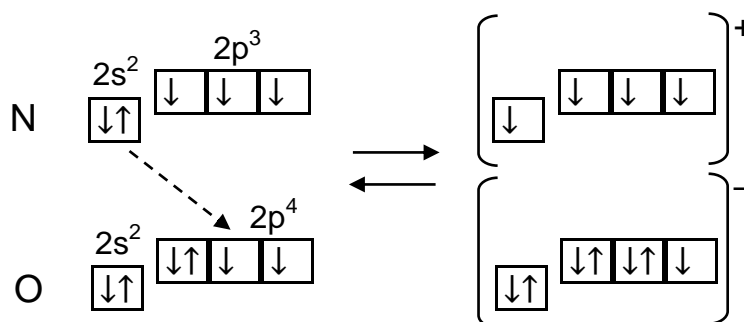


Рис. 2.18. Схема зміни валентності за рахунок переходу валентних електронів від одного атома до іншого

Перехід електрона від N до O збільшує валентність нітрогену до 4, а в оксигену зменшує до 1, утворюючи два іони та відповідний зв'язок (рис. 2.19).

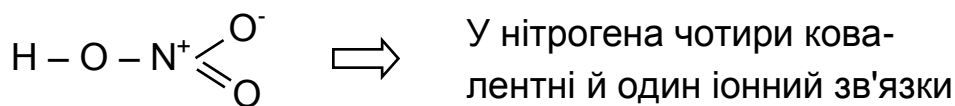


Рис. 2.19. Структурна формула  $\text{HNO}_3$

Зазначимо, що для утворення ковалентного зв'язку повинні бути дотримані умови: спінові числа неспарених електронів повинні бути різного знака; хвильові функції неспарених валентних електронів повинні бути одного знака, оскільки в результаті зворотної ситуації хвилі будуть не підсилюватися, а гаситися; міцність зв'язку буде визначатися ступенем перекриття електронних хмар і розміщенням цього перекриття відносно лінії між ядрами елементів, що сполучаються.

Остання умова обумовлює виділення  $\sigma$ - і  $\pi$ -зв'язків. Більш міцні  $\sigma$ -зв'язки, оскільки перекриття електронних хмар розташоване на одній лінії між ядрами елементів, що сполучаються (рис. 2.20).

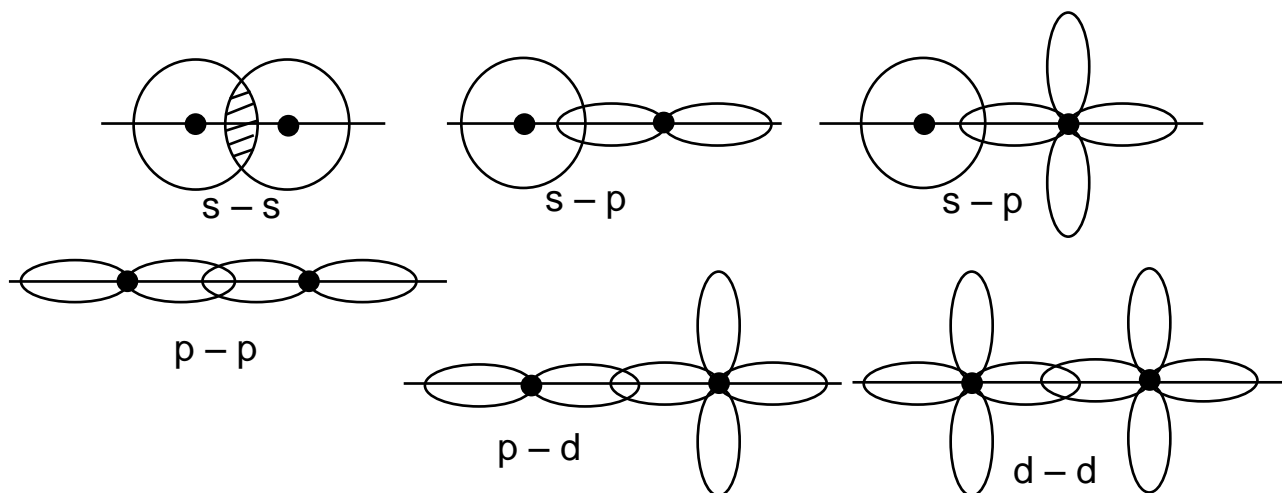


Рис. 2.20. Схеми утворення  $\sigma$ -зв'язків

Менш міцні  $\pi$ -зв'язки, тому що перекриття електронних хмар не розташоване на лінії між ядрами (рис. 2.21).

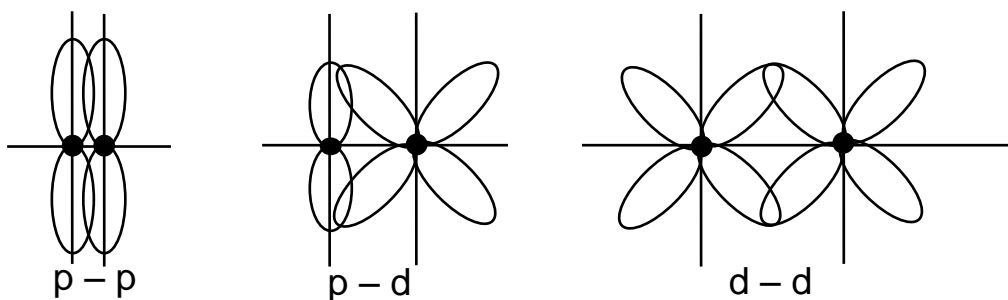


Рис. 2.21. Схеми утворення  $\pi$ -зв'язків

У процесі утворення ковалентного зв'язку спочатку проявляє дію  $\sigma$ -зв'язок, а лише потім –  $\pi$ -зв'язки (рис. 2.22).

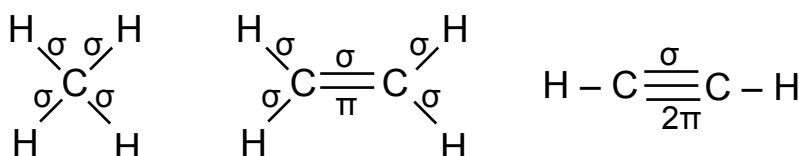


Рис. 2.22. Схема утворення ковалентного зв'язку

Енергії зв'язку в цих сполуках 335,592 і 811 кДж/моль, тобто середня енергія зв'язку  $811 : 3 = 279,3$  (кДж/моль); відповідно, енергія першого зв'язку 335, другого 257 і третьої 219 кДж/моль. Утворення кратних зв'язків відбувається з ослабленням кожного наступного.

Зазначимо, що іонний зв'язок є граничним випадком, коли різниця електронегативностей атомів дуже велика й електронна пара переходить повністю до одного з елементів.

## 2.9. Водневий зв'язок

Найпростіша структура атома гідрогену обумовлює особливість, пов'язану зі знаходженням електрона безпосередньо в сфері дії атомного ядра, коли немає проміжного електронного шару. Через таку структуру енергія іонізації у гідрогену значна (13,6 еВ або 1 312 кДж/моль), відповідно, іон гідрогену у вільному стані існувати не може. Крім того, іон гідрогену повинен бути фактично протоном, тобто мати дуже малий розмір. Це припускає здатність глибоко проникати в електронну структуру

сусідніх негативно заряджених іонів. Тому водневий зв'язок виникає у випадку, коли є можливість формального утворення  $H^+$  і є дуже електронегативний елемент (F, O, N, меншою мірою – Cl).

Розглянемо приклад утворення водневого зв'язку в HF. У молекулі HF реалізується ковалентний зв'язок із сильним зсувом електронної пари до флуору. Іон гідрогену – практично оголене ядро, тобто протон, який проникає в електронну структуру флуору та намагається приєднати до себе електронну хмару, притягаючи до себе неподілену пару електронів – вона стає ніби загальною. Тому виникає безперервне чергування зв'язків між іонами  $H^+$  і дуже електронегативним елементом іншої молекули:



В утворенні водневого зв'язку бере участь неподілена електронна пара, де F – її донор, а H – акцептор. Водневий зв'язок набагато менш міцний, ніж ковалентний ( $H - F \sim 40$  кДж / моль,  $H - O \sim 20$  кДж / моль). З ростом температури водневий зв'язок стає ще менш міцним. Водневий зв'язок забезпечує "зшивку" молекул між собою, за рахунок чого підвищується температура кипіння, теплота випаровування і плавлення, поверхневий натяг, в'язкість. У парах сполук, молекули яких "зшиті" водневими зв'язками, спостерігаються диміри, триміри й інші асоціати; наприклад: у парах HF зазначаються тетраміри  $(HF)_4$ .

У воді також проявляється водневий зв'язок (рис. 2.23).

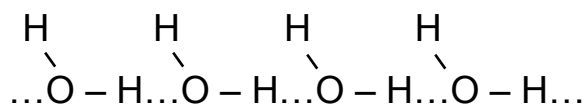


Рис. 2.23. Структурна формула води

Для  $H_2O$  кількість неподілених пар електронів в оксигену дорівнює кількості атомів гідрогену. Це обумовлює структуру, у якій кожний атом оксигену тетраєдрично пов'язаний із чотирма іншими атомами, а між ними розміщені атоми гідрогену (два зв'язані ковалентним полярним зв'язком довжиною 99 нм, а два – водневим зв'язком довжиною 176 нм). Тому структура льоду не щільна (приблизно на 15 % менше, ніж рідка вода); у процесі нагрівання проявляються дві тенденції: розширення і розрив



водневих зв'язків, що веде до зменшення об'єму. За 4 °С щільність води має максимальне значення.

В органічних сполуках водневий зв'язок може виникати безпосередньо між структурними елементами молекули (рис. 2.24).

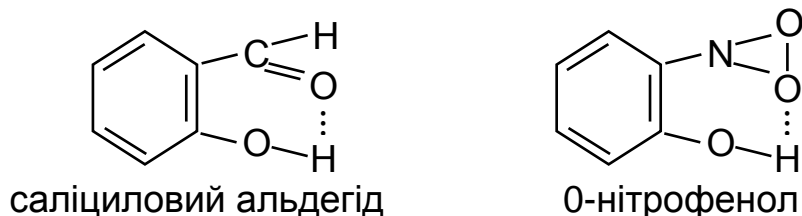


Рис. 2.24. Схеми водневого зв'язку на прикладі органічних сполук

Особливо поширені водневі зв'язки у молекулах білків, нуклеїнових кислот та інших біологічно важливих сполук, а тому ці зв'язки відіграють важливу роль у хімії процесів життєдіяльності.

**Література:** основна [1 – 6], додаткова [9 – 11].

### Контрольні запитання для самодіагностики

1. Які моделі будови атома ви знаєте? Яка модель вважається такою, що найбільш відповідає реальності?
2. Як ви розумієте дуалізм, властивий усім мікрочастинкам?
3. Проаналізуйте основні положення квантової механіки.
4. Як квантові числа електронів в атомі характеризують енергетичний стан атома?
5. Як взаємозв'язок квантових чисел впливає на конфігурацію електронних хмар у атомі?
6. Наведіть приклади будови багатоелектронних атомів різними методами.
7. Які види радіоактивних перетворень хімічних елементів ви знаєте? Наведіть приклади.
8. Як пов'язує властивості хімічних елементів і їх будову періодичний закон Д. І. Менделєєва? Проаналізуйте сучасний вид періодичної системи.
9. Як пов'язані електронна будова атомів і хімічний зв'язок? Наведіть приклади.

10. Яке значення має поняття електронегативності для здійснення хімічних реакцій?

11. Проаналізуйте поняття валентності хімічних елементів. Наведіть приклади.

12. У чому полягає метод валентних зв'язків? Наведіть приклади.

13. Дайте характеристику водневого зв'язку. Яке значення він має для протікання хімічних реакцій?

### Розділ 3. Агрегатний стан речовин

Атоми та молекули у звичайних умовах мають тенденцію до підвищення рівня організації речовини та замість індивідуального існування складають певні структуровані системи. Ступінь структурованості речовин визначають через поняття **агрегатний стан**. Розрізняють чотири *види агрегатного стану речовин*: твердий, рідкий, газоподібний і плазма. Агрегатний стан будь-якої речовини може мінятися залежно від зовнішніх умов, і найбільш сильний вплив на зміни агрегатного стану виявляють температура та тиск. Природа та характер взаємодії структурних елементів визначають вид агрегатного стану речовини за конкретних значень температури та тиску. Зміна цих параметрів стану може приводити до зміни виду агрегатного стану, сам процес називають *фазовим переходом*. Будь-який фазовий перехід супроводжується зміною структури речовини, характеру руху та просторової локалізації часток, що складають речовину. Твердий і рідкий агрегатні стани часто називають *конденсованими*. **Плазма** утворюється за високих температур, і залежно від ступеня нагрівання її можна уявити у вигляді "киплячого бульйону" з ядер атомів і відірваних від них електронів.

У твердому стані більшість речовин мають *кристалічну структуру*. **Кристал** розглядають як суцільне й однорідне тверде тіло певної геометричної форми, обмеженої плоскими гранями й обумовленої видом симетрії матеріального тіла. У кристалах структурні елементи строго впорядковані в просторі. Весь кристал може бути "складний" за умови трансляції "елементарної комірки" у трьох просторових координатах (не перпендикулярних у загальному випадку). Залежно від параметрів елементарної комірки (відстані між структурними елементами у відповідних просторових напрямках  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (рис. 3.1)) виділяють сім видів симетрії кристалів (табл. 3.1).

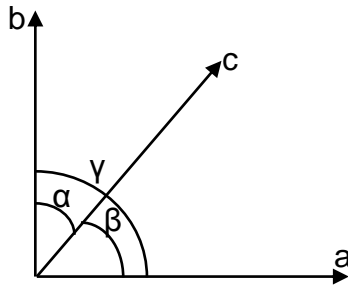


Рис. 3.1. Кристалохімічна система координат

Таблиця 3.1

### Системи симетрії кристалів

Системи симетрії	Співвідношення осей	Співвідношення кутів
Кубічна	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тетрагональна	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Орторомбічна	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ромбоєдрічна	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Гексагональна	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Моноклінна	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
Триклінна	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Деякі речовини можуть утворювати кілька типів кристалічних форм залежно від зовнішніх параметрів середовища; переходи називають **фазовими перетвореннями**, а явище – **поліморфізмом** (для простих речовин – **алотропія**).

Звичайно більш високотемпературні модифікації відзначають грецькою буквою  $\alpha$ , потім –  $\beta$ ,  $\gamma$  тощо. Наприклад,  $\alpha$ - та  $\beta$ -кристобаліт є поліморфними кристалічними модифікаціями кремнезему, що має однаковий хімічний склад ( $\text{SiO}_2$ ), але різну структуру. Алотропні форми характерні для карбону (графіт і алмаз), олова (біле й сіре) тощо.

Характерною рисою кристалів є залежність їх фізичних властивостей від **типу симетрії**. Для кубічних кристалів усі напрямки тотожні, а властивості не залежать від вибору точок вимірювання – кристали *ізотропні*, а якщо ні, то – *анізотропні*. Здатність аналогічних за властивостями та розмірами структурних елементів (атомів, іонів) заміщати один одного в кристалічній решітці обумовлює можливість утворення змішаних кристалів або твердих розчинів. Таке заміщення називають

*ізоморфізмом*. Рідше зустрічаються випадки утворення твердих розчинів не заміщення, а впровадження (чужорідні структурні елементи розташовуються не у вузлах кристалічної решітки, а впроваджуються в міжвузля, значніше спотворюючи симетрію і параметри вихідної кристалічної решітки). Залежно від природи часток (структурних елементів), які розташовуються у вузлах кристалічного гнізда, розрізняють *металеві, іонні, атомні та молекулярні решітки*.

У вузлах металевих решіток розміщуються позитивно заряджені іони; електрони узагальнені ("електронний газ", що одночасно належить усім атомам); зв'язки сильно делокалізовані та міцні. Типова *симетрія кристалів* – кубічна, гексагональна. Через узагальнений характер електронів вони мають високу електро- та теплопровідність.

У разі розміщення у вузлах кристалічної решітки простих або складних іонів ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) вони закономірно чергуються з утворенням іонного зв'язку за рахунок сил електростатичного притягання. Через ненасиченість іонного зв'язку кожний іон оточений іонами протилежного знака, кількість яких визначає координаційне число та систему симетрії. Типові представники кристалів з іонною решіткою – більшість солей, оксидів, лугів.

У вузлах атомних кристалічних решіток розташовуються атоми, зв'язані загальними електронними парами (ковалентний зв'язок) у міцну структуру. Симетрія залежить насамперед від кількості  $\sigma$ -зв'язків, типу перекриття електронних хмар (гібридизації) і кількості неподілених електронних пар. Для атомних кристалічних решіток характерні високі твердість і температура плавлення.

Молекулярні кристали у вузлах мають полярні та неполярні молекули ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , багато органічних сполук), зв'язані силами міжмолекулярної взаємодії:

- зближення полярних молекул забезпечується орієнтаційними силами дипольної взаємодії;
- неполярні молекули у разі зближення можуть проявляти миттєву поляризацію через постійний рух ядер, електронів, нуклонів та ін. Це обумовлює наведення дипольного моменту в сусідній молекулі, а виниклі сили взаємодії називають *дисперсійними*;
- зі зближенням полярних і неполярних молекул легше виникають індуковані сили взаємодії;
- водневий зв'язок.

Перші три типи міжмолекулярної взаємодії називають ван-дер-ваальсовськими силами. Вони реалізуються без передачі електронів, тому слабкі (більш ніж на порядок у порівнянні з ковалентними) та проявляються в процесах конденсації і агрегації часток.

Тверді речовини можуть перебувати не тільки в кристалічному (стабільному) стані, але й в аморфному (метастабільному). *Аморфний стан* часто проявляється у випадку, коли тверда кристалічна речовина була нагріта (надлишок енергії забезпечує підвищення рухливості структурних елементів, і вони можуть досить сильно відхилятися від місця локалізації для стабільного стану), а потім різко охолоджена (структурні елементи "заморожуються" у нехарактерних місцях структури). Для аморфного стану може зберігатися лише періодична повторюваність елементів структури на близькій відстані, у мікрооб'ємах; а на значних відстанях – сувора симетрія не дотримується. Через ці особливості речовини в аморфному стані плавляться не за певної температури, а в певному інтервалі температур. Відповідно, перехід з розплавленого в аморфний стан також відбувається в певному інтервалі температур, що називається *інтервалом скловання*, тому що найбільш типові представники – скло. У випадку дуже тривалого витримування його аморфна структура (метастабільна) прагне перейти в упорядкований стан, тобто кожний структурний елемент намагається зайняти найбільш стійке, стабільне місце, що характерно для кристалічного стану. Процес часткової кристалізації стекол називають заруханням; його можна бачити на старому склі за характерним їхнім помутнінням. Процес переходу з аморфного в кристалічний стан можна значно прискорити за рахунок підведення додаткової енергії (теплової, електромагнітної, опромінення тощо).

У рідкому агрегатному стані сили взаємодії між окремими елементами ще достатні для перешкоджання хаотичному їхньому переміщенню, але вже не здатні припинити переміщення відносно один одного. Тому для рідин характерні здатності зберігати певний об'єм і здобувати форму посудини, куди поміщена рідина. Певної форми рідини не мають, тому що їхні частки взаємозалежні між собою, але не жорстко. Фактично рідини займають проміжний стан: між кристалічним (повністю впорядкованим) і газоподібним (повністю розупорядкованим, з хаотичним розміщенням невзаємопов'язаних елементів). З підвищенням температури зростає рухливість елементів структури рідин. Тому за низьких температур ступінь

упорядкованості високий, а з нагріванням зменшується аж до критичного значення, коли різниця між властивостями рідини та газу фактично зникає. Для води критична температура 342 °С, і вже не можна розрізнити, яким є агрегатний стан – чи це дуже насичені пари води, чи це дуже розріджена рідина.

Газоподібний агрегатний стан речовин характеризується здатністю стискатись, прагненням розширюватися до меж певної посудини та здатністю тиснути на стінки таких посудин. Щільність газів за нормальних умов (273,15 К; 101,3 кПа) має мале значення. Параметри стану газів взаємозалежні й описуються рівнянням об'єднаного газового закону:

$$P \cdot V = n \cdot RT, \quad (3.1)$$

де  $n$  – число мольних мас газу.

Зі зниженням  $T$  і підвищенням  $P$  у газах сильніше проявляється міжмолекулярна взаємодія, що відображає рівняння Ван-дер-Ваальса:

$$(P + a/V^2)(V - b) = RT, \quad (3.2)$$

де  $V$  – молярний об'єм;

$a, b$  – постійні.

У рівнянні (3.2) доданок  $a/V^2$  урахує вплив сил притягання, а вплив власного об'єму молекул газів відображає негативна величина постійної  $b$ . Значення постійних визначають тільки емпірично за результатами експериментів.

**Література:** основна [1; 3; 4; 8], додаткова [9 – 11].

### **Контрольні запитання для самодіагностики**

1. Які види агрегатного стану речовини ви знаєте?
2. Які типи міжмолекулярної взаємодії існують?
3. Що таке кристали? Які типи кристалічних форм ви знаєте?
4. Які речовини називають ізомерами? Наведіть приклади ізомерів.
5. Які характеристики агрегатного стану ви знаєте?

## Розділ 4. Закономірності хімічної взаємодії

Хімічні реакції реалізуються за рахунок перебудови електронних структур атомів, іонів і молекул, що супроводжується виділенням або поглинанням тепла. Окремий розділ хімії займається вивченням теплових ефектів хімічних процесів – **термохімія**. З виділенням тепла в ході хімічних реакцій їх називають **екзотермічними**, а з поглинанням – **ендотермічними**. Термохімія послужила основою для створення хімічної термодинаміки, що оперує рядом понять і визначень.

Найважливіше поняття – **система**, тобто виділена в просторі (уявною або реальною межею) область, що включає статистично значущу безліч елементів (матеріальних об'єктів), взаємозалежних між собою певним чином. Якщо система не здатна обмінюватися з навколишнім середовищем ні речовиною, ні енергією, то вона вважається *ізолюваною* (це умовна ідеалізація, але яка допомагає аналізувати багато складних процесів). Система, здатна обмінюватися з навколишнім середовищем тільки енергією, вважається *закритою*, а здатна обмінюватися і речовиною, і енергією – *відкритою*.

**Стан системи** – це сукупність усіх фізичних і хімічних властивостей системи. Зі зміною хоча б однієї із властивостей змінюється стан усієї системи. Послідовна зміна станів системи в часі – **процес**. Будь-яка властивість системи може розглядатися, як незалежний *параметр стану* (температура, об'єм, тиск тощо).

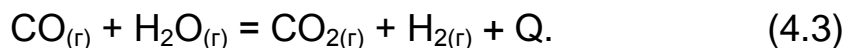
Якщо властивість системи розглядається як залежна від інших, то вона називається **функцією стану**. За функцію стану вибирають такі функції, зміна яких зі стану системи 1 у стан системи 2 не залежить від шляху проведення процесу. Найбільш важлива функція стану – *внутрішня енергія*, яка включає різні види енергії (поступальна й обертальна енергії руху молекул, коливального руху атомів у молекулі, руху електронів в атомах та ін.). Найчастіше зміну внутрішньої енергії позначають  $\Delta U$ . Ця функція адитивна, залежить від параметрів ( $m$ ,  $T$ ,  $P$ ,  $V$ ) і її значення розраховують, нормуючи до 1 моль. Теплоту та роботу доцільно вважати не формами енергії, а способами передачі енергії. Теплота ( $Q$ ) і механічна робота ( $A = P \cdot \Delta V$ ) не є функціями стану; згідно з першим законом термодинаміки вони визначають внутрішню енергію:

$$\Delta U = Q - A \text{ або } Q = \Delta U + A. \quad (4.1)$$

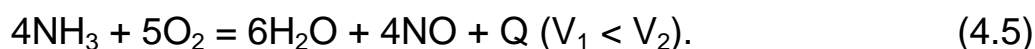
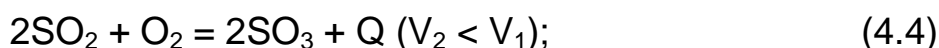
За необхідності в (4.1) значення  $A$  може бути доповнене іншими видами роботи, вчиненої світлом, радіацією, електромагнітними силами, біосилами тощо. Різні системи можуть по-різному обмінюватися енергією: якщо робота не виконується ( $P \cdot \Delta V = 0$ ), то все тепло витрачається на зміну внутрішньої енергії ( $Q_{V = \text{const}} = \Delta U$ ), а процес називають *ізохорним*; якщо в системі відбуваються об'ємні зміни, то процес називають *ізобарним*, і він підкоряється рівнянню (4.1) або:

$$Q_{P = \text{const}} = \Delta U + P \cdot \Delta V. \quad (4.2)$$

Для прикладу розглянемо систему, в якій відбувається хімічна взаємодія, що описує конверсію чадного газу парами води відповідно до рівняння реакції:



У рівнянні (4.3) однакове число молів газоподібних речовин у лівій і правій частинах, тобто  $V = \text{const}$ . Отже, робота не відбувається, усе тепло витрачається на зміну внутрішньої енергії – процес ізохорний. У ході реалізації інших газофазних реакцій об'єм продуктів може бути більше, ніж об'єм реагентів. Тоді процес ізобарний, і робота відбувається над системою. Якщо ж менше – система виконує роботу проти сил зовнішнього тиску. Відповідні реакції можна подати таким чином:



У зв'язку з тим, що зручніше характеризувати хімічні процеси не відразу двома параметрами ( $A$  і  $\Delta U$ ), а одним, була введена функція стану "ентальпія":

$$H = U + P \cdot V. \quad (4.6)$$

Для ізобарних процесів зміна ентальпії відповідає тепловому ефекту:  $Q_{P = \text{const}} = \Delta H$ . Іноді ентальпію називають *енергією розширення*, тому що вона характеризує процеси в системі з постійним тиском, на відміну від  $\Delta U$ , яка характеризує процеси з постійним об'ємом.



У 1840 р. Г. І. Гессе сформував закон сталості суми теплоти реакцій: тепловий ефект хімічних реакцій визначається тільки природою і станом вихідних і кінцевих продуктів і не залежить від способу переходу від вихідного до кінцевого стану. Фактично затверджується, що тепловий ефект будь-якої реакції не залежить від того, чи утворювалися сполуки в продуктах взаємодії відразу або виникли в ході ряду послідовних взаємодій. Закон слухний, якщо  $P = \text{const}$  або  $V = \text{const}$ , а єдиний вид роботи, що враховується, – робота розширення. У практичних розрахунках цей закон застосовують із використанням поняття "ентальпія утворення" (застаріле поняття – теплота утворення, фактично:  $Q_{\text{обр}} = -\Delta H_{298,15 \text{ К}}^0$  – зміна ентальпії для стандартних умов: 298,15 К; 101,3 кПа). *Ентальпія (теплота) утворення* – теплота, яка виділяється (поглинається) під час утворення одного моля речовини із простих речовин. Ентальпія утворення простих речовин умовно береться дорівненою нулю, негативне значення означає виділення енергії під час утворення (екзотермічна реакція); а чим вище абсолютне значення цієї величини (за модулем), тим більш стійка речовина.

Важливе значення мають наслідки із закону Гесса.

1. Ентальпія утворення речовини не залежить від способу її одержання. Наприклад, одержати  $\text{CO}_2$  можна із таких реакцій:



З наслідку випливає, що  $Q_3 = Q_1 + Q_2$ , а перехід системи з початкового в кінцевий стан відображається схемою, зображеною на рис. 4.1:

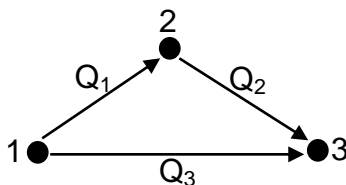


Рис. 4.1. **Схема переходу системи з початкового в кінцевий стан**

2. Ентальпія утворення речовини рівна за величиною і протилежна за знаком ентальпії розкладання цієї речовини на прості.

3. Тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумою ентальпій утворення кінцевих продуктів і вихідних речовин:

$$\Delta H_p = \sum n_k (\Delta H)_k - \sum n_{\text{вих}} (\Delta H)_{\text{вих}}. \quad (4.10)$$

Нагадаємо, що в термохімії і термодинаміці застосовують поняття однотипні, але з різними знаками:  $\Delta H = -\Delta Q$ .

Зміна ентальпії речовин залежить від значення стандартної ентальпії утворення речовини та зміни теплоємності ( $c_p$ ) цієї речовини залежно від температури. У термохімії і термодинаміці в усіх розрахунках застосовують тільки абсолютну температуру (K). Залежність  $\Delta H = f(H_{298,15\text{ K}}^0, c_p)$  встановлена законом Кирхгоффа.

У всіх процесах, що мимовільно протікають (які реалізуються в певному напрямку з певними значеннями параметрів стану; зокрема, за нормальних умов: 298,15 K; 101,3 кПа) завжди спостерігаються дві природні тенденції:

- система прагне досягти стану з мінімальним запасом внутрішньої енергії;
- система прагне досягти стану з максимальним ступенем статистичного розподілу елементів, тобто безладно-хаотично в повному обсязі системи.

Перша тенденція може виражатися через зменшення ентальпії ( $\Delta H < 0$ ), а друга – зростанням ентропії ( $\Delta S > 0$ ). **Ентропія**, яка є функцією стану, визначається за рівнянням:

$$S = k \cdot \ln W, \quad (4.11)$$

де  $k$  – постійна Больцмана ( $k = R / N_A$ ,  $R = 8,314$  кДж / (моль · K),  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>);

$W$  – термодинамічна ймовірність, що визначає кількість можливих станів системи, що різняться між собою.

За абсолютного нуля температури (0 K) значення  $S = 0$ , тому що всі елементи системи позбавлені рухливості; можливий тільки єдиний стан і  $W = 1$ . Зі зростанням температури ентропія, як чинник хаосу, зростає, причому особливо значно зі зміною фазових станів речовин. Другий закон термодинаміки встановлює взаємозв'язок змін ентропії зі зміною теплового ефекту, віднесеного до температури:

$$dS = dQ / T. \quad (4.12)$$

Із застосуванням поняття "ентропія" взаємозалежне поняття – "енергія Гіббса" (застарілі назви: ізобарно-ізотермічний потенціал, вільна енергія). Позначають цю функцію стану за першою буквою прізвища вченого Гіббса – G (у німецьких публікаціях – H). Для мимовільних процесів значення  $\Delta G < 0$  (убуває), а рівняння реакції записується у формі перебігу: зліва – направо. Якщо процес термодинамічно неможливий  $\Delta G > 0$ , то перебіг реакції можливий у зворотному напрямку (справа – наліво). Якщо  $\Delta G = 0$ , то в системі має місце термодинамічна рівновага, за умов якої рівноймовірна присутність у системі кожного з реагентів і кожного із продуктів взаємодії. Фактично енергія Гіббса – це та частина внутрішньої енергії системи, яка може бути перетворена в роботу за сталості P і T:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (4.13)$$

де  $T\Delta S$  – ентропійний фактор (застаріла назва – зв'язана енергія).

З рівняння (4.13) випливає, що близько до  $T = 0$  до значення  $\Delta G$  визначається зміною ентальпії, а з підвищенням температури починає домінувати ентропійний чинник. Ці обставини важливо враховувати у розрахункових прогнозах напрямку перебігу реакцій.

**Література:** основна [1; 8], додаткова [9 – 12].

### **Контрольні запитання для самодіагностики**

1. Які незалежні параметри стану впливають на властивості системи?
2. Які функції стану ви знаєте? Яке значення має поняття "внутрішня енергія системи"?
3. Дайте характеристику способам передачі енергії під час хімічних реакцій.
4. Як зміни внутрішньої енергії визначають характеристики хімічних процесів?
5. Як визначається тепловий ефект хімічних реакцій за законом Г. І. Гессе?
6. Що таке ентальпія?
7. Сенс понять "ентропія" і "енергія Гіббса". Наведіть приклади впливу цих характеристик на протікання хімічних процесів.

## Розділ 5. Хімічна кінетика

Вивчення швидкості та механізму реакцій, в т. ч. залежно від впливу різних факторів, є предметом досліджень хімічної кінетики. **Швидкість хімічної реакції** – це кількість речовини, яка вступила в реакцію або утворилася в ході реакції за одиницю часу в одиниці об'єму. Якщо за проміжок часу  $\Delta t = t_2 - t_1$  концентрація одного з реагентів зменшилася на  $\Delta c = c_1 - c_2$ , то середня швидкість за час  $\Delta t$  складає:

$$W = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta c}{\Delta t}, \quad (5.1)$$

де знак мінус вказує на зменшення концентрації речовини.

Зрозуміло, що миттєва швидкість визначається першою похідною за часом:

$$W = \pm \frac{dc}{dt}, \quad (5.2)$$

де знак "+" означає, що фіксувалася концентрація продукту, яка з часом зростає в ході взаємодії, а знак "-" – вказує на визначення швидкості через вихідний реагент, концентрація якого зменшується.

Швидкість реакції завжди пов'язують з конкретною речовиною, яка бере участь у взаємодії. Наприклад, для хімічної реакції в загальному вигляді:



швидкості можуть бути визначені таким чином:

$$W_A = -\frac{dc_A}{dt}; \quad W_B = -\frac{dc_B}{dt}; \quad W_D = \frac{dc_D}{dt}; \quad W_L = \frac{dc_L}{dt}.$$

У 1864 р. норвезькі вчені К. Гульдберг і П. Вааге сформулювали закон діючих мас: швидкість хімічної реакції прямо пропорційна добутку мольних концентрацій реагуючих речовин, взятих у ступенях, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам відповідних речовин в рівнянні реакції. Сенс закону впливає з того, що для реалізації реакції потрібно

зіткнення реагуючих частинок; і чим більше зіткнень, тим швидше буде протікати взаємодія. Тобто число зіткнень прямо пропорційно концентраціям відповідних речовин. Для реакції (5.3) закон діючих мас матиме вигляд:

$$W_A = -\frac{dc_A}{dt} = -K_A \cdot c_A^a \cdot c_B^b, \quad (5.4)$$

$$W_B = -\frac{dc_B}{dt} = -K_B \cdot c_A^a \cdot c_B^b, \quad (5.5)$$

$$W_D = \frac{dc_D}{dt} = K_D \cdot c_D^d \cdot c_L^l, \quad (5.6)$$

$$W_L = \frac{dc_L}{dt} = K_L \cdot c_D^d \cdot c_L^l, \quad (5.7)$$

де  $W_A, W_B, W_D, W_L$  – швидкість хімічної реакції за речовинами A, B, D, L;

$c_A, c_B, c_D, c_L$  – концентрації відповідних речовин у реакції;

$K_A, K_B, K_D, K_L$  – коефіцієнти пропорційності, які називають *константами швидкості реакції за відповідним реагентом*;

a, b, d, l – стехіометричні коефіцієнти речовин, які приймають участь у реакції.

Усі реакції класифікують на **гомогенні** та **гетерогенні** (залежно від знаходження реагентів в однаковому або різному агрегатних станах, відповідно). За молекулярністю реакції підрозділяють на **моно-**, **бі-** і **тримолекулярні** (в залежності від участі кількості частинок в елементарному акті взаємодії). Зокрема, в одномолекулярній реакції в елементарному акті зміни зазнає одна молекула:



У бімолекулярних реакціях в елементарному акті стикаються і зазнають змін дві молекули різних речовин:



У тримолекулярних реакціях в елементарному акті беруть участь відразу три молекули, і з позицій теорії ймовірності одночасна зустріч трьох молекул може спостерігатися порівняно рідко, а чотирьох і більше – практично виключені. Прикладом тримолекулярної реакції є:



Сума показників ступенів у рівнянні швидкості хімічної реакції визначає порядок реакції. Зокрема, для реакції (5.10):

$$W_{\text{NO}} = K_{\text{NO}} \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2], \quad (5.11)$$

де прийнято квадратними дужками позначати концентрації речовин для формули, яка в них міститься.

Реальний порядок реакції може бути не тільки *цілочисельним* (1, 2, 3), а й *нульовим* і *дробовим*, тому що рівняння, що записується, відображає суму багатьох елементарних актів проміжних стадій, що часто вже не йдуть тільки послідовно. Порядок реакції визначається досить складно експериментальним шляхом, з детальним аналізом механізму взаємодії. Фактично, сума стехіометричних коефіцієнтів для реагентів реакції неадекватно відображає молекулярність.

Зазначимо також, що в рівняння кінетики не входять концентрації речовин у твердому стані. Наприклад, для реакції:



Рівняння для швидкості цієї реакції за киснем матиме вигляд:

$$W_{\text{O}_2} = -K_{\text{O}_2} \cdot c_{\text{O}_2} \text{ або } -K_{\text{O}_2} \cdot [\text{O}_2], \quad (5.13)$$

де відсутня концентрація речовини, що беруть участь у реакції у твердому агрегатному стані ( $c_{\text{ТВ}}$ ).

Концентрації реагуючих речовин змінюються в ході взаємодії та в кінетичних рівняннях, що слід враховувати під час визначення швидкості для кожного моменту часу. Якщо в реакцію (5.3) вступило  $X$  молей речовини  $A$  за час  $t$ , тоді:

$$c_A = C_{A_0} - x; \quad c_B = C_{B_0} - (b/a)x; \quad c_D = C_{D_0} + (d/a)x; \quad c_L = C_{L_0} + (l/a)x,$$

де індекс "0" позначає початкові концентрації відповідних речовин.

На швидкість реакцій (особливо, гомогенних) істотний вплив мають не тільки концентрації реагентів, а і температура. В актах зіткнення реагуючих речовин молекули повинні мати певний запас енергії для подолання сил відштовхування і початку взаємодії. Тому швидкість реакції прямо пропорційна не тільки числу зіткнень молекул і атомів, але і ймовірності їх активного зіткнення. Підвищення температури забезпечує

зростання швидкості реагуючих частинок, відповідних зіткнень і ймовірність реалізації активних зіткнень. У кінетиці гомогенних реакцій відомо емпіричне правило Вант-Гоффа: підвищення температури на кожні 10 градусів забезпечує збільшення швидкості реакції в  $2 \div 4$  рази:

$$W_{(T+10\text{ }^\circ\text{C})} / W_T = 2 \div 4 = \gamma, \quad (5.14)$$

де  $\gamma$  – температурний коефіцієнт швидкості реакції.

Під час зміни температури від  $T_1$  до  $T_2$ :

$$W_{T_2} = W_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}}. \quad (5.15)$$

Для експериментального відображення залежності швидкості реакцій від температури найбільш часто застосовують математичну модель у вигляді рівняння Арреніуса:

$$W_T = W_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (5.16)$$

де  $e$  – основа натурального логарифма;

$E_a$  – енергія активації;

$R$  – універсальна газова стала;

$T$  – абсолютна температура.

**Енергія активації** – це така кількість енергії, яка переводить вихідні речовини реакції (5.3) в активний стан (рис. 5.1).

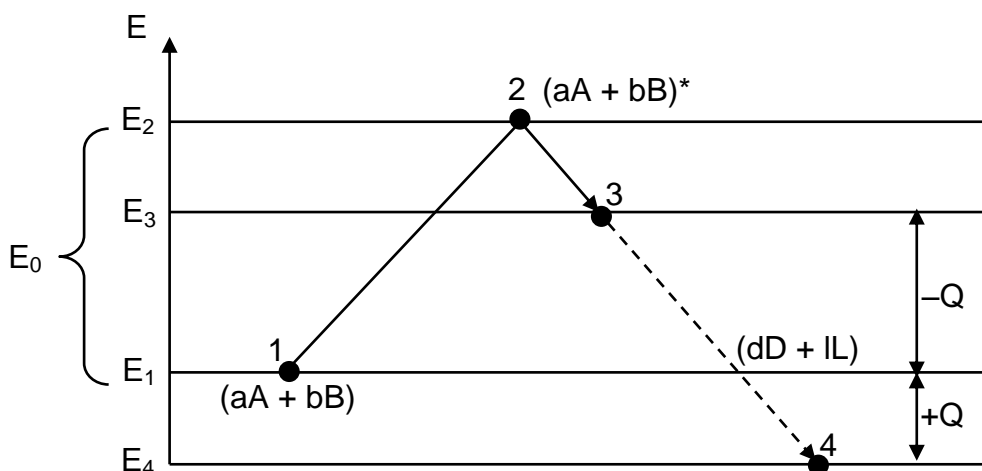


Рис. 5.1. Схема переводу реагентів реакції (5.3) в активний стан

На рис. 5.1 у точці 1 реакційна система неактивна, і для початку взаємодії необхідно докласти енергію. Це приведе до досягнення взаємодії (точка 2), оскільки підвищений запас енергії надає нестійкість системі, а реакція розвивається з утворенням продуктів: точка 3 – реакція з поглинанням енергії, тобто ендотермічна ( $-Q$ ); точка 4 (нижче точки 1) – екзотермічна ( $+Q$ ). Чим більша енергія активації (за своєю сутністю це енергетичний бар'єр, який потрібно подолати для початку взаємодії), тим швидше протікає реакція (швидкість "скачування" з більш високого значення енергії системи).

Температура впливає на швидкість реакції і через так званий, **стеричний фактор**, який враховує необхідну для взаємодії сприятливу просторову орієнтацію частинок (враховують за допомогою *ентропії активації*).

Однією з найважливіших характеристик кінетики взаємодії є **константа швидкості реакції**, на яку також впливає температура (про сталість значення цієї характеристики можна говорити тільки для конкретної температури):

$$k_T = k_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (5.17)$$

де  $k_T$ ,  $k_0$  – константи швидкості реакції за деякої відомої (початкової) і поточної температури, відповідно.

Рівняння (5.17) використовують для експериментального визначення енергії активації хімічних реакцій. Для цього експериментально визначають константу швидкості реакції хоча б для трьох значень температури та будують графік (рис. 5.2) у координатах  $\ln k_T$  і  $1/T$  (обернена температура).

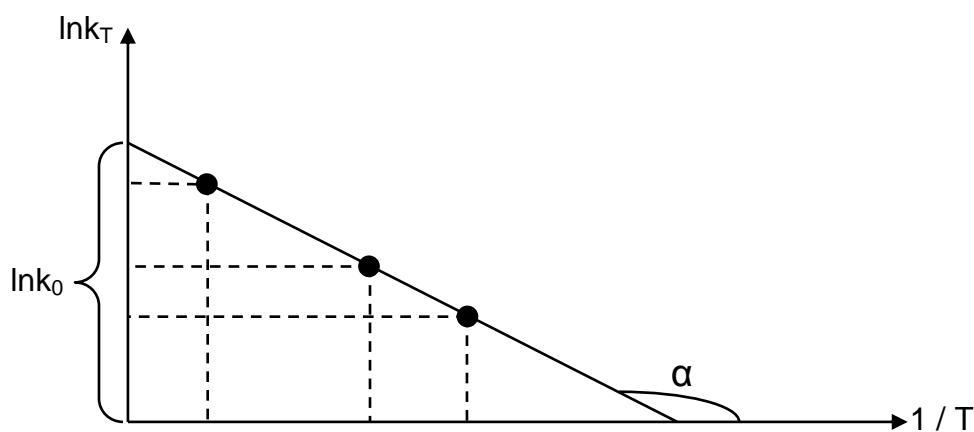


Рис. 5.2. Графік залежності  $\ln k_T = f(1/T)$



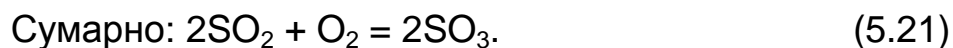
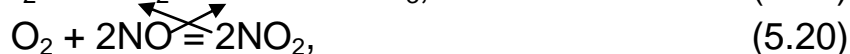
У логарифмічній формі запис рівняння (5.17):

$$\ln k_T = \ln k_0 - \frac{E_0}{RT}. \quad (5.18)$$

У зв'язку з тим, що (5.18) описує рівняння прямої, в ідеальному випадку експериментальні точки повинні знаходитися на одній прямій. Причому відсікається відрізок на осі ( $\ln k_T$ ), що відповідає значенню  $\ln k_0$ , а тангенс кута нахилу прямої до осі ( $1/T$ ) буде визначати відношення ( $-E_0/R$ ); отже можна обчислити значення  $E_a = -R \cdot \text{tg}\alpha$ .

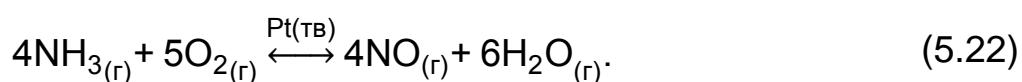
Тиск також впливає на швидкість реакцій, тому що в реакціях газоподібних речовин зміна тиску рівнозначна зміні концентрації. Відповідно, для подібних реакцій кінетичне рівняння записують через добуток тисків, а не концентрацій. За участю в реакціях речовин у рідкому або твердому агрегатному станах тиск має опосередкований вплив, змінюючи фізичні властивості таких речовин.

Деякі речовини можуть прискорювати хімічну реакцію за рахунок участі в окремих її стадіях, а із закінченням взаємодії можуть бути виділені в незміненому вигляді. Такі речовини називають **каталізаторами**. Наприклад, у гомогенному процесі окислення сульфурю (IV) оксиду до сульфурю (VI) оксиду каталізатором може виступати нітроген оксид  $\text{NO}_2$ . Відомо, що  $\text{SO}_2$  киснем не окислюється безпосередньо до  $\text{SO}_3$ , але окислюється нітроген оксидом:



За участю в реакціях речовин у різному агрегатному стані проводять гетерогенний каталіз, де поверхня розділу фаз слугує місцем протікання хімічних взаємодій (а не весь реакційний об'єм).

Прикладом гетерогенного каталізу може служити окислення амоніаку на поверхні твердого каталізатора – металевої пластини:



Дія каталізатора заснована на розгалуженні процесу хімічної взаємодії за рахунок нових стадій (зі зниженою енергією активації), не характерних для прямої взаємодії (наприклад,  $A + B = AB$ ). У присутності каталізатора (кат) один з вихідних реагентів або обидва утворюють проміжні, нестійкі фази ( $A_{\text{кат}}B$ ):



Процеси типу (5.23) легко починаються через знижену енергію активації, а нестійкість проміжних фаз визначає швидкість розкладання з утворенням кінцевого продукту ( $AB$ ) і каталізатора (кат), який знову вступає у взаємодію:



У цьому процесі енергія активації каталітичного процесу  $E_a^k$  менша, ніж для прямої реакції  $E_a$ , що демонструє рис. 5.3.

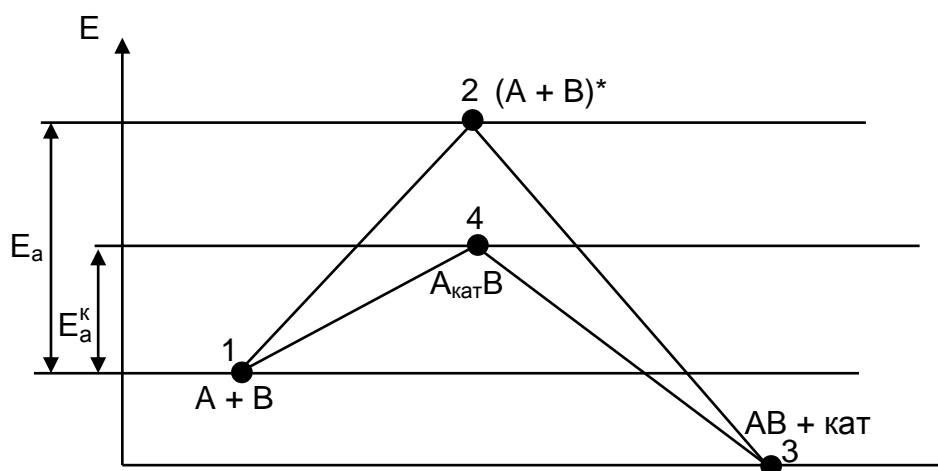
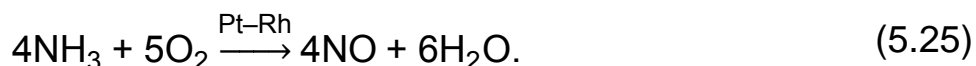


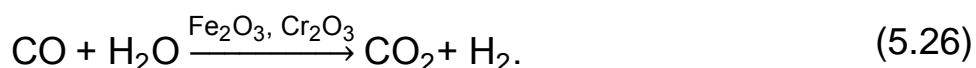
Рис. 5.3. Схема зіставлення енергій активації

Нагадаємо, що енергія активації входить у рівняння Арреніуса в негативний показник ступеня. Це означає, що навіть невелике її зниження призводить до значного зростання швидкості реакції. Водночас слід урахувувати, що кожен каталізатор відрізняється індивідуальною оптимальною температурою прояву максимальної активності в процесі. У цілому,

активність каталізатора зі збільшенням часу ведення процесу зменшується, що визначають терміном "**отруєння каталізатора**". Отруєння може бути *оборотним* і *необоротним*, але завжди обумовлене розвитком побічних, нецільових реакцій; наприклад, окиснення амоніаку киснем ведуть на твердому каталізаторі – тонкій сітці з сплавів платини та родію:



За тривалої роботи на сітках осідають пилинки, сліди масел та інші домішки. Для відновлення активної контактної поверхні сітки регенерують, видаляючи забруднювачі й усуваючи отруєння, яке в даному випадку має оборотний характер. Необоротне отруєння змінює склад і структуру каталізатора. Наприклад: процес конверсії вуглекислого газу водяними парами із застосуванням каталізатора на основі ферум (III) оксиду та хрому оксиду:



Через ймовірність наявності у вихідних речовинах (5.26) сполук сульфур у можлива їх взаємодія з оксидами каталізатора до утворення відповідних сульфідів. Зміна складу та структури каталізатора зменшує кількість активної речовини, тобто відбувається необоротне отруєння.

Сучасна теорія і практика гетерогенного каталізатора базується на положеннях: про активність не всієї поверхні каталізаторів, а лише окремих ділянок – активних центрів; про необхідність хімічної спорідненості каталізатора одному або декільком реагентам, тобто про близькість структурних і енергетичних характеристик; про каталізатор у вигляді трьох його складових – це носій (як правило, пориста речовина, на якій розміщені інші складові), це безпосередньо каталітична речовина та промотори (активатори), які впливають на каталізатор з підвищенням його активності, стійкості, вибіркової дії лише на зміну необхідних властивостей (селективність) тощо. Кінетика процесів гетерогенного каталізу істотно складніша, тому що реакції розділені на окремі етапи:

- дифузія реагенту в об'ємі передавальної фази до поверхні розділу;
- дифузія реагенту в об'ємі приймальної фази;

- власне хімічна взаємодія;
- дифузія продуктів взаємодії в об'ємі приймальної фази до поверхні розділу;
- дифузія продуктів взаємодії в об'ємі передавальної фази.

Очевидно, що чим більш рухливі реагенти (тобто чим менша щільність або в'язкість), тим швидше реалізуються дифузійні етапи. Прийнято вважати, що загальна швидкість гетерогенного процесу лімітується (обмежується) швидкістю самого повільного етапу або стадії взаємодії. Якщо найповільніша стадія – власне хімічна взаємодія, то процес вважають таким, що проходить в кінетичній області, а на його швидкість найбільш дієво впливають хімічні параметри: концентрація, тиск, температура та тип каталізатора. Коли лімітуючою стадією є якась із дифузійних, то процес вважають таким, що проходить у дифузійній області. Більш значуще регулювати цей процес можна фізичними параметрами: зміною площі розділу фаз, перемішуванням, гідроаеродинамічними умовами підведення і відведення фаз. Можуть застосовуватися й інші параметри енергетичного впливу, які поклали початок розвитку окремих наукових напрямів: світло (фотохімія), лазерне випромінювання, іонізуюче випромінювання (радіаційна хімія), механічний вплив, ударні хвилі (механохімія) і т. д.

**Література:** основна [1; 3; 8], додаткова [9 – 12].

### **Контрольні запитання для самодіагностики**

1. Розкрийте сутність поняття "швидкість хімічної реакції".
2. Сформулюйте закон діючих мас.
3. Наведіть класифікацію хімічних реакцій.
4. Наведіть приклади моно-, бі- та тримолекулярних реакцій.
5. Поясніть, як визначають у рівнянні порядок реакції.
6. Сформулюйте емпіричне правило Вант-Гоффа.
7. Розкрийте сутність поняття "енергія активації".
8. Охарактеризуйте основну дію каталізаторів на процес протікання хімічних реакцій.
9. Поясніть особливості гетерогенного каталізу.

## Розділ 6. Хімічна рівновага

Рівняння реакцій відображають лише сумарний процес і умовно описують механізм взаємодії із зазначенням вихідних реагентів (наявних у лівій частині рівняння, оскільки прийнято вважати напрямом протікання прямої реакції зліва – направо) і продуктів (у правій частині рівняння). Зовнішні параметри можуть змінити напрям протікання хімічного процесу, тобто в рівняннях реакцій правильніше записувати не знак рівності, а знак оборотності " $\leftrightarrow$ ":



Швидкості прямої та оборотної реакцій ( $W_1$  і  $W_2$ , відповідно) можна записати через константи швидкостей ( $k_1$ ,  $k_2$ ) і концентрації:

$$W_1 = k_1 \cdot c_A^a \cdot c_B^b, \quad (6.2)$$

$$W_2 = k_2 \cdot c_D^d \cdot c_L^l. \quad (6.3)$$

Очевидно, що під час взаємодії (6.1) швидкість прямої реакції знижується через витрачання реагентів, а зворотної – наростає (рис. 6.1).

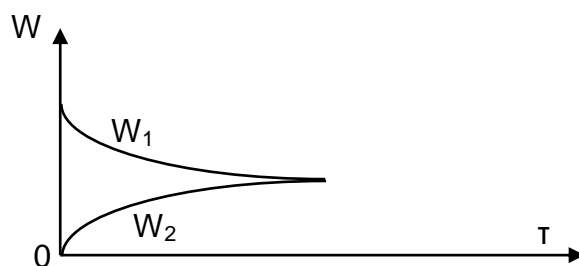


Рис. 6.1. Залежність  $W_1$ ,  $W_2$  під час процесу

Через певний час швидкості  $W_1$  і  $W_2$  стають рівними, в цей момент склад реакційної системи постійний через динамічну рівновагу:

$$k_1 \cdot c_A^a \cdot c_B^b = k_2 \cdot c_D^d \cdot c_L^l \text{ або } k_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_D^d \cdot c_L^l}{c_A^a \cdot c_B^b}, \quad (6.4)$$

де  $k_p$  – константа рівноваги.

Значення  $k_p$  становить істотний інтерес для практичних цілей, тому що містить важливу інформацію:

- взаємопов'язує між собою всі концентрації речовин реакційної системи так, що зі зміною однієї з них викликаються зміни всіх інших концентрацій зі збереженням сталості величини  $k_p$ ;
- значення  $k_p$  постійне і не залежить від концентрацій реагуючих речовин;
- значення  $k_p$  залежить лише від температури, тиску та природи реагуючих речовин;
- значення  $k_p$  дозволяє розрахувати вихід продуктів реакції в стані рівноваги та взаємопов'язане з термодинамічними функціями, зокрема, зі зміною енергії Гіббса:

$$\Delta G = -RT \cdot \ln k_p = \Delta H^0 - T\Delta S^0. \quad (6.5)$$

Розрахувавши значення  $\Delta G$  за рівнянням (6.5), можна визначити вплив ентропійного й ентальпійного факторів на кінетику реакції:

$$R \cdot \ln k_p = \Delta S^0 - \Delta H^0 / T. \quad (6.6)$$

З (6.6) випливає, що зі  $\Delta G < 0$  (реакція протікає в прямому напрямі) значення  $k_p > 1$ . Для багатьох реакцій до 1 000 К значення ентальпійного фактора велике, і лише вище 1 000 К проявляє вплив ентропійний фактор; а чим більше значення  $k_p$ , тим активніше пряма взаємодія і вищий вихід продуктів.

Положення **динамічної рівноваги хімічної реакції** залежить від зовнішніх умов, зміною яких можна впливати на перебіг процесу. Спрогнозувати зміни в реакційній системі дозволяє принцип Ле-Шательє: зі зміною зовнішніх умов у рівноважній системі відбуваються зміни, які спрямовані на ослаблення дій, що вивели систему з рівноваги.

Принцип Ле-Шательє широко використовується на практиці. Пояснимо значення цього принципу на конкретних прикладах.

*Приклад 1.* Розглянемо хімічну реакцію, що знаходиться в динамічній рівновазі:

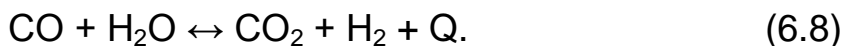


Реакція екзотермічна (+ Q) і за прямого напрямку протікання реалізується зі зменшенням об'єму (вихідні газоподібні реагенти – 4 моля, а якщо утворюється амоніак – 2 моля). Зі збільшенням зовнішнього тиску відповідно до принципу Ле-Шательє в системі повинні відбутися зміни, які послабляють цей вплив. Тобто тиск повинен зменшуватися, і реакція буде протікати в напрямі зменшення об'єму – вправо, збільшуючи вихід амоніаку (константа рівноваги фактично незмінна). Зі зменшенням зовнішнього тиску положення рівноваги буде зрушуватися вліво, знижуючи вихід амоніаку.

*Приклад 2.* Введемо в реакційну систему (6.7) додаткову енергію шляхом підігріву. У системі повинні відбуватися зміни, які будуть поглинати теплову енергію. Це станеться за умови зворотного напрямку процесу, тобто справа – наліво зі зменшенням виходу амоніаку: значення константи рівноваги змінюється, тому що  $k_p = f(T)$ . Охолодження надасть протилежний вплив. Найчастіше в екзотермічних реакціях з підвищенням температури зрушення рівноваги спостерігається вліво, а для ендотермічних реакцій – вправо.

*Приклад 3.* У реакційну систему (6.7) будемо додатково вводити азот (або водень). Зміни в системі повинні посилити процеси на витрачання цих реагентів, тобто рівновага буде зрушуватися вправо, і вихід амоніаку зросте ( $k_p = \text{const}$ ). Аналогічно проявить себе система зі виведенням амоніаку з взаємодії, наприклад, під час його конденсації.

*Приклад 4.* Нехай реакція конверсії чадного газу водяними парами проводиться за 700 К. Слід визначити ступінь перетворення CO в H<sub>2</sub> зі зміною стехіометричного складу вихідної суміші від CO : H<sub>2</sub>O = 1 : 1 до CO : H<sub>2</sub>O = 1 : 3. Реакція конверсії:



Для визначення ступеня перетворення необхідно обчислити відповідне значення  $k_p$  реакції (6.8) за 700 К завдяки взаємозв'язку  $k_p$  і  $\Delta G$  реакції (6.8) шляхом оціночного методу (без урахування впливу теплоємності):

$$\Delta G_T = \Delta H_T^0 - T\Delta S^0. \quad (6.9)$$

Знаходимо довідкові значення  $\Delta H_{298}^0$  кДж/моль і  $S_{298}^0$  Дж/(моль · К) для всіх речовин, що беруть участь у реакції (6.8):  $\Delta H_{\text{CO}}^0 = -110,5$ ;

$$\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0 = -241,8; \quad \Delta H_{\text{CO}_2}^0 = -393,5; \quad \Delta H_{\text{H}_2}^0 = 0; \quad S_{\text{CO}}^0 = 197,4; \quad S_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 188,7; \\ S_{\text{CO}_2}^0 = 213,6; \quad S_{\text{H}_2}^0 = 130,6.$$

Розраховуємо значення  $\Delta H_{\text{реакції}}^0$ ,  $\Delta S_{\text{реакції}}^0$  и  $\Delta G_{700 \text{ К}}^0$ :

$$\Delta H_{\text{реакції}}^0 = -393,5 - (-110,5) - (-241,8) = -41,2 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S_{\text{реакції}}^0 = 213,6 + 130,6 - 188,7 - 197,4 = -41,9 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)};$$

$$\Delta G_{700 \text{ К}}^0 = -41200 - 700(-41,9) = -11970 \text{ Дж/моль}.$$

Визначаємо значення  $k_p$ :

$$\ln k_p = \frac{-\Delta G_{700}^0}{R \cdot T} = \frac{-(-11970)}{8,314 \cdot 700} = 8,97.$$

Отримане позитивне значення  $k_p > 1$  свідчить про протікання реакції (6.9) в прямому напрямі. Тепер будемо визначати ступінь перетворення CO в  $\text{H}_2$  як відношення відповідної кількості цих компонентів, позначивши  $x$  – кількість молей CO, яка прореагувала. Для цього використовуємо рівняння для  $k_p$ , записане через парціальні тиски в стані рівноваги:

$$k_p = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (6.10)$$

Тоді:  $P_{\text{CO}} = 50 - x$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 50 - x$ ,  $P_{\text{CO}_2} = P_{\text{H}_2} = x$ .

Визначаємо значення  $x$ :  $8,97 = x \cdot x / (50 - x)(50 - x)$ ;  $x = 44,1 \%$ .

Це значення дозволяє встановити рівноважний склад реакційної системи (6.7) за 700 К (%):  $P_{\text{CO}} = 50 - 44,1 = 5,9$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 50 - 44,1 = 5,9$ ,  $P_{\text{CO}_2} = P_{\text{H}_2} = 44,1$ , а також ступінь перетворення ( $\alpha$ ) CO в  $\text{H}_2$  як відповідне відношення кількості CO, що прореагувало, до його початкової кількості:  $\alpha = (50 - 5,9) / 50 = 0,8802$  або 88,02 %.

Збільшити ступінь перетворення можна, знизивши температуру. Проте через ведення такого процесу в присутності каталізатора може знизитися його активність (будь-який каталізатор має індивідуальний оптимальний діапазон впливу). Зміною тиску також не досягнемо необхідного впливу, оскільки реакція (6.8) протікає без зміни об'єму. Залишається



можливість вплинути на цільове зрушення рівноваги ще таким хімічним фактором, як зміна концентрацій компонентів. Зі зміною співвідношення вихідних реагентів від 1 : 1 до 1 : 3 рівноважний склад газової суміші можна записати:  $P_{\text{CO}} = 25 - x$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 75 - x$ ,  $P_{\text{CO}_2} = P_{\text{H}_2} = x$ .

Обчислюючи значення  $x$  аналогічно наведеному, отримаємо:  $x = 24,3$  %. Таким чином, склад реакційної суміші за 700 К у цьому випадку буде (%):

$$P_{\text{CO}} = 25 - 24,3 = 0,7; P_{\text{H}_2\text{O}} = 75 - 24,3 = 50,7; P_{\text{CO}_2} = P_{\text{H}_2} = 24,3.$$

Тоді значення  $\alpha = (25 - 24,3) / 25 = 0,972$  або 97,2 %.

Порівнюючи значення  $\alpha$ , бачимо значне підвищення ефективності процесу конверсії за рахунок додаткового введення в реакційну систему парів води. Реальна можливість подальшого підвищення  $\alpha$  обмежена продуктивністю конвертора, тому що переміщення значного об'єму пари супроводжується тепловтратами й іншими побічними технічними ефектами.

**Література:** основна [1; 8], додаткова [9; 10].

### **Контрольні запитання для самодіагностики**

1. Чому значення  $K_p$  (константа рівноваги) має істотний інтерес для практичних цілей?
2. Який вплив має ентропійний та ентальпійний фактори на кінетику реакції?
3. Сформулюйте принцип Ле-Шательє.
4. Поясніть значення принципу Ле-Шательє на конкретних прикладах.

## **Розділ 7. Поняття про розчини**

### **7.1. Загальні властивості розчинів**

Під час розгляду агрегатних станів речовини зазначалося, що в рідинах структурні елементи мають відносну рухливість, але не зовсім хаотичну через силу зв'язків, які проявляються в меншій мірі порівняно з речовинами в твердому агрегатному стані. Під час нагрівання рідин

рухливість частинок збільшується, сили зв'язків слабшають, і за певної температури, рух стає фактично хаотичним, а стан – газоподібним. Така температура відповідає кипінню ( $T_{\text{кип}}$ ). У разі охолодження рідин рух частинок сповільнюється, сили взаємодії між частинками зростають, і за певної температури відносний рух частинок перестає бути хаотичним, рідина замерзає. Температуру, за якої відбувається замерзання або зворотний процес – плавлення, позначають  $T_{\text{зам}}$ ,  $T_{\text{пл}}$ . Це два характерних значення на температурній шкалі ( $T_{\text{кип}}$  і  $T_{\text{зам}}$  ( $T_{\text{пл}}$ )). Підвищення тиску, як правило, сприяє зростанню значень  $T_{\text{кип}}$  і  $T_{\text{зам}}$  ( $T_{\text{пл}}$ ), причому більш істотно змінюється  $T_{\text{кип}}$ .

Речовини в різному агрегатному стані здатні змішуватися одна з одною. Суміші речовин є складними в фізико-хімічному сенсі системами, в яких прийнято виділяти **дисперсне середовище** (безперервне в просторі) та **дисперсну фазу** (окремо локалізовані в дисперсному середовищі частинки). За розмірною ознакою частинок у сумішах найчастіше їх класифікують на **грубодисперсні** (частинки більше 1 мкм), **тонкодисперсні**, або колоїдні, (0,1 – 1 мкм) і **розчини** (дисперсна фаза перебуває в стані молекул, атомів, іонів). Найчастіше застосовують розчини в рідинах. Основною характеристикою для цього є **концентрація** – кількість розчиненої речовини в певній кількості розчинника або розчину. Існує багато способів вираження концентрації, і для розгляду найбільш поширених будемо використовувати позначення:

$G$ ,  $V$ ,  $n$  – маса, об'єм і число мольних мас розчину;

$G_1$ ,  $V_1$ ,  $n_1$  – маса, об'єм і число мольних мас розчинника;

$G_2$ ,  $V_2$ ,  $n_2$  – маса, об'єм і число мольних мас розчиненої речовини;

$M_1$ ,  $M_2$  – молярні (атомні) маси розчинника та розчиненої речовини (г/моль);

$E_1$ ,  $E_2$  – еквівалентні маси розчинника та розчиненої речовини.

Для розчинів очевидні тотожності:

$$G = G_1 + G_2; \quad V = V_1 + V_2; \quad n = n_1 + n_2.$$

Відповідно, якщо прийняти масу розчину  $G = 100\%$ , то  $G_1$  і  $G_2$  – масові відсотки компонентів розчину. Аналогічно для  $V = 100\%$ ,  $V_1$  і  $V_2$  – об'ємні відсотки компонентів розчину. Позначимо масові частини компонентів розчину  $C_1$  і  $C_2$  (розчинник і розчинена речовина). Тоді:

$$C_1 = \frac{G_1}{G_1 + G_2} = \frac{G_1}{G}; \quad C_2 = \frac{G_2}{G_1 + G_2} = \frac{G_2}{G}. \quad (7.1)$$

Тепер прийнемо  $m_1$  і  $m_2$  за об'ємні частини розчинника та розчиненої речовини й отримаємо:

$$m_1 = \frac{V_1}{V_1 + V_2} = \frac{V_1}{V}; \quad m_2 = \frac{V_2}{V_1 + V_2} = \frac{V_2}{V}. \quad (7.2)$$

Аналогічно, позначивши  $N_1$  і  $N_2$  за молярні (атомні) частини розчинника та розчиненої речовини, отримаємо:

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{n_1}{n}; \quad N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{n_2}{n}. \quad (7.3)$$

$$\text{Тоді: } C_1 + C_2 = 1; \quad m_1 + m_2 = 1; \quad N_1 + N_2 = 1.$$

Характерною ознакою розчинів є однорідність. Це пояснюється тим, що розчинені речовини подрібнюються до окремих молекул або іонів, які не можуть утворити самостійну фазу.

## 7.2. Способи вираження концентрації розчинів

На практиці найчастіше використовують масову, молярну й еквівалентну (раніше називалась нормальна концентрація) концентрації.

**Масова концентрація** може бути процентною і моляльною. *Процентна концентрація* ( $C_B, \% \text{ мас.}$ ) – маса розчиненої речовини в грамах, яка міститься в 100 г розчину ( $G, \text{ г}$ ):

$$C_B = \frac{G_2}{G} \cdot 100 \%. \quad (7.4)$$

**Моляльна концентрація** ( $C_\mu$ ) – число мольних мас розчиненої речовини ( $n_2$ ), яке міститься в 1 000 г розчинника:

$$C_\mu = \frac{n_2 \cdot 1000}{G_1} = \frac{G_2 \cdot 1000}{M_1 \cdot G_1}. \quad (7.5)$$

Значення  $C_B$  і  $C_M$  взаємопов'язані:

$$C_B = \frac{C_M \cdot M_2 \cdot 100 \%}{C_M \cdot M_2 + 1000} \quad (7.6)$$

Під час визначення мольних (молярних) і еквівалентних концентрацій, які також називають *об'ємними* через віднесення кількості розчиненої речовини до 1 літру розчину, розрізняють нормальні та молярні об'ємні концентрації.

**Нормальна концентрація** ( $C_N$ ) – число еквівалентних мас розчиненої речовини, яке знаходиться в 1 літрі розчину:

$$C_N = \frac{G_2}{E_2 \cdot V}, \quad (7.7)$$

де  $V$  – об'єм розчину, л.

*Однонормальним* називають розчин, якщо в 1 л розчинена одна еквівалентна маса речовини, якщо 0,1 – *децинормальним*, якщо 0,01 – *сантинормальним*. Нормальними концентраціями користуються для реакцій нейтралізації через реагування речовин в еквівалентних співвідношеннях:

$$V_A \cdot C_{N_A} = V_B \cdot C_{N_B}, \quad (7.8)$$

де індекси  $A$  і  $B$  належать до лугу та кислоти, відповідно.

**Молярна (мольна) концентрація** ( $C_M$ ) – число мольних мас розчиненої речовини в 1 літрі розчину:

$$C_M = \frac{n_2 \cdot 1000}{V} = \frac{G_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot V}. \quad (7.9)$$

До молярних концентрацій також, як і нормальних концентрацій, застосовують приставки: *одно-*, *деци-* та *сантимолярні*. Між молярною і еквівалентною масами є взаємозв'язок:

$$E = \frac{M}{B \cdot n}, \quad (7.10)$$

де  $V$ ,  $n$  – коефіцієнти, що залежать від природи речовини та типу реакції (див. розділ 1).

Нагадаємо, що луги та кислоти в реакціях нейтралізації мають  $V = 1$ , а значення  $n$  легко визначається числом реагуючих гідроксильних груп або іонів гідрогену.

Слід ураховувати, що об'ємні концентрації не відображають абсолютно точні значення через залежність об'єму рідинних речовин від температури прояв ефекту змінення сумарного об'єму у разі розчинення речовини.

### 7.3. Змішування розчинів

На практиці часто виникають ситуації змішування двох розчинів з різною концентрацією, коли слід визначити підсумкову концентрацію. Для цього використовують рівняння:

$$C_B = \frac{G_A \cdot C_{B_1} + G_B \cdot C_{B_2}}{G_A + G_B}, \quad (7.11)$$

де  $C_A$  і  $C_{B_1}$  – маса та процентна концентрація першого із розчинів;

$C_B$  і  $C_{B_2}$  – маса та процентна концентрація другого розчину.

Для отримання розчину з необхідною концентрацією з двох розчинів використовують "правило хреста". Відповідно до цього правила  $A$  масових частин розчину 1 треба змішати з  $B$  масових частин розчину 2 для отримання розчину з потрібною концентрацією  $C_B$  (рис. 7.1).

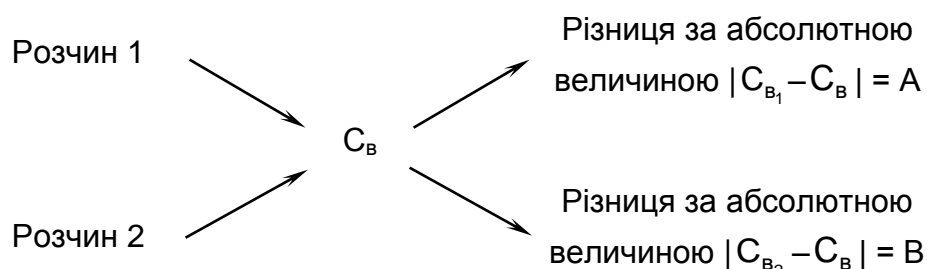
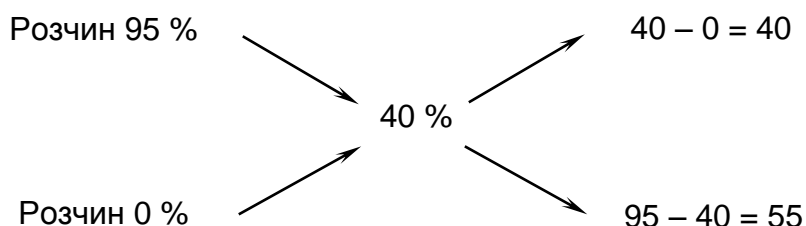


Рис. 7.1. Схема отримання розчину з необхідною концентрацією – "правило хреста"

Пояснимо правило хреста на прикладі. Нехай є 95-відсотковий розчин спирту, з якого потрібно отримати розчин з 40-відсотковою концентрацією. Складаємо схему хреста, як показано на рис. 7.2.



**Рис. 7.2. Приклад схеми хреста для отримання розчину з 40-відсотковою концентрацією із 95-відсоткового розчину спирту**

Відповідно, необхідно змішати 40 масових частин 95-відсоткового спирту і 55 масових частин води або взяти їх в співвідношенні 1: 1,375.

Зазначимо, що іноді концентрацію розчинів виражають через поняття "титр – маса" розчиненої речовини в 1 мл розчину, виражена в грамах. Часто на практиці концентрацію розчинів визначають їх густиною, яку легко виміряти; отже можна скласти залежності (табличні, графічні) густини від концентрації.

Тривалий час розчини розглядали виключно як механічні суміші без урахування взаємодій між розчинником і розчиненою речовиною. Зараз ураховують, що певна взаємодія відбувається, тому що процес розчинення супроводжується об'ємними змінами та тепловим ефектом. Зокрема, зі змішуванням 1 л етилового спирту і 1 л води утворюється не 2 л розчину, а лише 1,93 л (дефект об'єму близько 3,5 %). Водночас процес супроводжується відчутним розігрівом. Ці ознаки пояснюються порушенням структурних ансамблів частин компонентів розчину й утворенням водневих зв'язків, які характерні для так званих сольватів (у разі води – гідратів). У системі "спирт – вода" можуть утворюватися гідрати  $C_2H_5OH \cdot H_2O$  і  $C_2H_5OH \cdot 3H_2O$ ; в розчинах сульфатної кислоти –  $H_2SO_4 \cdot H_2O$ ,  $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$  і  $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ ; в інших типах систем також фіксуються подібні сполуки.

У загальному випадку **сольватація** є екзотермічним процесом за участю гідрогенних, міжмолекулярних і координаційних сил. Найбільш схильні до сольватації і утворення гідратів речовини з іонним типом

зв'язку, тому що іони орієнтують навколо себе певним чином молекули води, кількість і орієнтація яких залежать від заряду та розмірів іонів.

**Енергетичний ефект** ( $Q$ ) залежить від співвідношення екзо- й ендотермічних процесів: розрив зв'язків між частинками розчиненої речовини (як правило, енерговитратний процес,  $-Q_1$ ); сольватація (гідратація) частинок розчиненої речовини частинками розчинника (як правило, супроводжується виділенням тепла,  $+Q_2$ ); розподіл сольватів (гідратів) в об'ємі розчинника (потрібні певні енергетичні витрати,  $+Q_3$ ). Значення  $Q_3$  зазвичай набагато менше, ніж  $Q_2$  і  $Q_1$ , які впливають на кінцеве значення енергетичного ефекту; його знак:  $Q = Q_2 - Q_1$ . Якщо  $|Q_2| > |Q_1|$ , то процес екзотермічний, в іншому випадку – ендотермічний. Розчинення газів і рідин у рідинах часто є екзотермічним процесом, а розчинення твердих речовин у рідинах у багатьох випадках є ендотермічним процесом.

Поняття "**розчинність**" характеризують кількістю грамів речовини, яка розчиняється в 100 г води: понад 10 г – добре розчинні, 1 – 10 г – середньорозчинні, 0,01 – 0,1 г – малорозчинні, менше 0,01 г – практично нерозчинні, а зовсім нерозчинних у воді речовин не існує.

**Розчинення** – зворотній процес, і за певної концентрації і за параметрами зовнішнього середовища встановлюється динамічна рівновага. Тоді розчин вважають насиченим, а концентрацію насичення ( $C_n$ ) можна регулювати на основі принципу Ле-Шательє. Наприклад, у разі екзотермічного характеру процесу розчинення додаткове нагрівання буде знижувати значення  $C_n$ ; навпаки – з ендотермічним характером процесу. Розчинення газів у воді часто супроводжується зменшенням об'єму й екзотермічним ефектом. Тому, збільшуючи зовнішній тиск і знижуючи температуру, ми будемо підвищувати значення  $C_n$ .

Для систем "газ – вода" застосуємо закон Генрі, справедливий для невисоких тисків ( $P \leq 1$  МПа):

$$C_n = K \cdot P, \quad (7.12)$$

де  $K$  – коефіцієнт пропорційності.

Тут температура впливає зворотно пропорційно:

$$C_n = \frac{A}{T} + B, \quad (7.13)$$

де  $A$ ,  $B$  – сталі для кожного типу газу.

На розчинність газів у рідині впливає тиск, тому що утворення розчину супроводжується значним зменшенням об'єму системи. Відповідно до цього розчинність газів у рідинах помітно зростає по мірі збільшення тиску.

## 7.4. Електроліти та неелектроліти

Усі розчини можна розподілити на дві групи за здатністю проводити електричний струм: **електроліти** – провідники другого роду (до першого роду відносять метали) та неелектроліти. **Неелектроліти** не містять заряджених частинок і відрізняються за фізичними властивостями від властивостей розчинника. Для них відмінності визначаються не природою розчинника, а концентрацією розчину. Обґрунтуємо це.

Молярна концентрація води, розчиненої в чистій воді, визначається:  $1000 / 18 = 55,56$  (моль / л). Якщо у воді розчинити будь-яку речовину, то концентрація води буде менше, отже, зміняться властивості: тиск насиченої пари, температура замерзання, температура кипіння тощо.

Тиск насиченої пари збільшується зі збільшенням температури для всіх рідин; у разі розчинення в них будь-яких речовин тиск насиченої пари розчинника зменшується порівняно з чистим розчинником. Зниження тиску насиченої пари над розчинником порівняно з чистим розчинником пропорційно молярній частці розчиненої речовини в розчині, що встановлено першим законом Рауля:

$$\frac{P_0 - P_H}{P_0} = \frac{n}{n_1 + n_2} \quad (7.14)$$

або

$$\Delta P = \frac{P_0 \cdot n}{n_1 + n_2} \quad (7.15)$$

У розчинів температура кипіння завжди вище, а температура замерзання завжди нижче, ніж у чистого розчинника. Пояснюється це тим, що тиск пари над розчином завжди нижче, ніж над чистим розчинником. Розглянемо характерні елементи будови діаграми стану системи "вода – розчин" неелектроліту на рис. 7.3. Точка А відповідає тиску насиченої пари води над льодом за температури замерзання ( $T_{зам}$ ), а точка В – за температури кипіння ( $T_{кип}$ ). Крива АВ відповідає змінам тиску від



температури для води, а крива  $A_1B_1$  – для розчину. Відрізок кривої  $AA_1$  показує зміни тиску насичення водяної пари над льодом під час зниження температури. Очевидно, що за  $T_{\text{кип}}$  тиск насиченої пари води над розчином (точка Д) залишається нижче зовнішнього тиску, і розчин у цьому випадку ще не кипить (потрібна додаткова температура підігріву  $\Delta t_k$ ). Відповідно, для замерзання розчину (точка Е) його необхідно охолодити додатково на  $\Delta t_3$ .

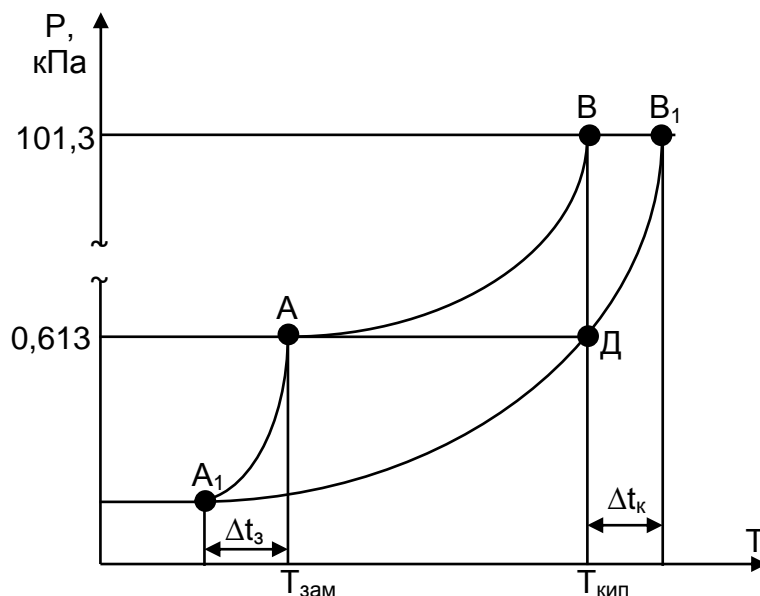


Рис. 7.3. Умовна діаграма стану системи "вода – неелектроліт"

Величини  $\Delta t_k$  і  $\Delta t_3$  підкоряються другому закону Рауля:

$$\Delta t_3 = K_k \cdot C_\mu; \quad (7.16)$$

$$\Delta t_k = K_e \cdot C_\mu, \quad (7.17)$$

де  $K_k$ ,  $K_e$  – криоскопічна і ебуліоскопічна сталі.

Розписавши значення  $C_\mu$ , можна подати формули (7.16) і (7.17) у вигляді:

$$\Delta t_3 = K_k \cdot \frac{G_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot G}; \quad (7.18)$$

$$\Delta t_k = K_e \cdot \frac{G_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot G}, \quad (7.19)$$

де  $G_2$  – маса розчиненої речовини;  
 $M_2$  – молярна маса речовини.

У 1748 р. А. Нолле було відкрито явище, назване **осмос** – однобічна дифузія розчинника крізь напівпроникну перегородку – *мембрану*. Розглянемо схему експерименту (рис. 7.4).

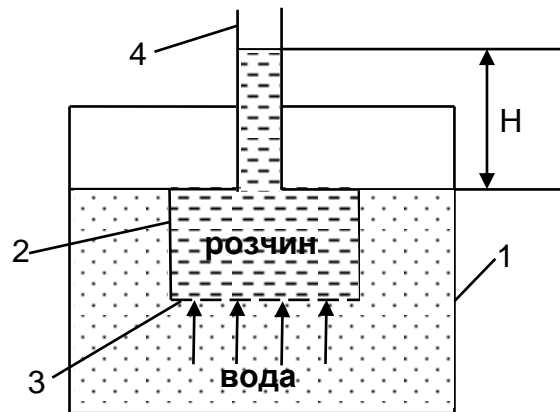


Рис. 7.4. **Схема експерименту за осмосом**

У ємності 1 концентрація води більше, ніж в ємності 2, що містить розчин неелектроліту, рівень якого вирівняний на початку експерименту за рівнем рідини в ємності 1. Різниця концентрацій викликає рушійну силу для проникнення води через напівпроникну перегородку 3 внизу ємності 2. Це збільшує об'єм розчину та розводить його, змушуючи підійматися трубкою 4 на висоту  $H$ . У процесі осмосу утворюється гідростатичний тиск ( $P_{осм}$ ), що відповідає рівню підняття розчину в трубці 4 на висоту  $H$ :

$$P_{осм} = \frac{H \cdot \rho \cdot f \cdot 9,8 \cdot 10^4}{F}, \text{ кПа}, \quad (7.20)$$

де  $H$  – висота підняття розчину в трубці, см;  
 $\rho$  – густина рівноважного розчину,  $\text{кг}/\text{см}^3$ ;  
 $f$  – площа перетину отвору трубки,  $\text{см}^2$ ;  
 $F$  – площа мембрани,  $\text{см}^2$ .

Я. Вант-Гофф встановив закон прямопропорційної залежності між осмотичним тиском, мольною концентрацією і температурою:

$$P_{\text{осм}} = C_{\text{м}} \cdot R \cdot T, \text{ атм}, \quad (7.21)$$

де  $C_{\text{м}}$  – мольна концентрація розчину, моль / л;

$T$  – абсолютна температура, К;

$R$  – універсальна газова стала,  $R = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} / (\text{моль} \cdot \text{К})$ .

За своєю сутністю **осмотичний тиск** дорівнює такому тиску, який би створила розчинена речовина, якщо її перевести до газоподібного стану за тієї ж температури та за умови заняття того ж об'єму, що дорівнює об'єму розчину.

Величина **розвинутого осмотичного тиску** досить значна, зокрема, для одномолярного розчину неелектроліту за 293 К:

$$\begin{aligned} P_{\text{осм}} &= 1 \text{ моль / л} \cdot 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} / (\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 293 \text{ К} = \\ &= 24,03 \text{ атм} = 2\,434,2 \text{ кПа}. \end{aligned}$$

Осмотичні закони справедливі для розчинів неелектролітів, і іноді їх узагальнюють у формі закону розведених розчинів Рауля – Вант-Гоффа: властивості розведених розчинів неелектролітів прямопропорційні відносному числу розчинених частинок. Розчини неелектролітів утворюють цукри, сечовину, органічні сполуки з молекулярною кристалічною решіткою.

Для розчинів електролітів розглянуті закони мають відмінності, які Я. Вант-Гофф запропонував урахувувати додатковим поправочним коефіцієнтом – **ізотонічним числом (і)**, яке показує у скільки разів число частинок у розчині електроліту відрізняється від числа частинок у розчині неелектроліту такої ж концентрації. Теоретично молекули частинок можуть розпадатися на ціле число частинок, і слід вважати значення ізотонічного числа цілочисельним. Однак його значення відхиляються від цілих чисел (у бік зменшення зі зростанням концентрації). Дослідження причин відхилення привели до створення **теорії електролітичної дисоціації**. Перші вказівки на наявність у розчинах заряджених частинок деяких речовин з'явилися в дослідженнях литовського хіміка Х. Гротгуса, пізніше – в роботах київського вченого М. Каяндера (80-ті р.р. XIX ст.). Положення цих досліджень дозволили в 1887 р В. Оствальду і С. Арреніусу сформулювати основні положення теорії:

1) хімічні речовини в полярних розчинниках у момент розчинення розпадаються (дисоціюють) на заряджені частинки – іони, тобто піддаються **дисоціації**;

2) іони можуть мати "+" і "-" заряд. Позитивно заряджені іони після занурення в розчин електролітів, які приєднані до джерела постійного струму, рухаються до катода – це **катіони**, а негативно заряджені – до анода – це **аніони**;

3) у розчині іони рухаються хаотично, і у разі зустрічі протилежно заряджені частинки можуть об'єднуватися в молекули, тобто дисоціація володіє певним ступенем оборотності.

Полярність розчинника є необхідною умовою отримання розчину електроліту. **Полярність розчинника** взаємопов'язана з **діелектричною проникністю** – величина, яка показує, у скільки разів взаємодія двох протилежно заряджених частинок у цьому розчині менше, ніж у вакуумі. Чим вище значення діелектричної проникності ( $\epsilon$ ), тим більше ослаблені зв'язки між атомами в молекулі розчинника. Вода має  $\epsilon = 81,0$ ; етиловий спирт  $\epsilon = 27,8$ ; а найбільше значення має синильна кислота  $\epsilon = 95,0$ .

Іншою умовою отримання розчинів електролітів є **полярність розчиненої речовини**, тому що тільки в цьому випадку виникає необхідна *диполь-дипольна взаємодія*. Полярність характерна лише для речовин з іонними та ковалентними зв'язками, тому ця умова обмежує число речовин, здатних до електролітичної дисоціації. Фактично *електролітами* є речовини з іонним і ковалентним полярними зв'язками.

Здатність речовин до електролітичної дисоціації характеризують ступенем і константою дисоціації. *Ступінь дисоціації* ( $\alpha$ ) – відношення кількості дисоційованого електроліту ( $C_D$ ) до загальної його кількості в розчині ( $C_0$ ):

$$\alpha = \frac{C_D}{C_0} \quad \text{або} \quad \alpha = \frac{C_D \cdot 100 \%}{C_0}. \quad (7.22)$$

З ростом концентрації для всіх електролітів спостерігається зменшення  $\alpha$ , тому що зменшуються відстані між іонами та зростає ймовірність об'єднання протилежно заряджених іонів у молекули. Температура неоднозначно впливає на  $\alpha$ , тому що її зростання може викликати не тільки ослаблення зв'язків атомів у молекулі електроліту, а й руйнування сольватів.

Залежно від значення  $\alpha$  в стандартних умовах (298 К, 101,3 кПа, розчинник – вода, концентрація розчинника  $C_N = 0,1$ ) усі електроліти поділяють на:

- сильні ( $\alpha > 30\%$ ):  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$  та ін.;
- середньої сили ( $5\% \leq \alpha \leq 30\%$ ):  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HClO}_3$  та ін.;
- слабкі ( $5\% \leq \alpha$ ):  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  та ін.

Іншою характеристикою процесу дисоціації є *константа дисоціації* ( $K_d$ ), яка через певну міру оборотності процесу  $\epsilon$ , за сутністю, константою рівноваги. Зокрема, якщо електроліт  $\text{A}_2\text{B}$  дисоціює за схемою:



$$K_d = \frac{C_{\text{A}^+}^2 \cdot C_{\text{B}^-}}{C_{\text{A}_2\text{B}}}. \quad (7.24)$$

Константа та ступінь дисоціації взаємопов'язані:

$$K_d = \frac{(C \cdot \alpha)^n}{C \cdot (1 - \alpha)}, \quad (7.25)$$

де  $C$  – концентрація;

$n$  – кількість частинок у дисоціації електроліту.

Для слабких електролітів можна наближено прийняти значення  $(1 - \alpha) \approx 1$ , і (7.25) перетвориться:

$$K_d = C^{n-1} \cdot \alpha^n \text{ або } \alpha = \sqrt[n]{\frac{K_d}{C^{n-1}}}. \quad (7.26)$$

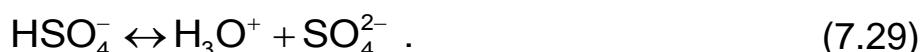
З огляду на зворотну пропорційність об'єму ( $V$ ) і концентрації, В. Оствальд сформулював закон: для слабких електролітів співвідношення ступеня дисоціації і розведення є постійним значенням за конкретної температури. У формі рівняння цей закон записують:

$$K_d = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha) \cdot V}. \quad (7.27)$$

З розведенням розчину (тобто зменшенням концентрації електроліту) ступінь його електролітичної дисоціації підвищується.

## 7.5. Механізми електролітичної дисоціації

**Гідроксиди** є електролітами, які дисоціюють (у тому числі поступово) у водних розчинах з утворенням іону гідроксиду ( $\text{OH}^-$ ). **Кислоти** також є електролітами і в водних розчинах дисоціюють з утворенням катіона гідрогену ( $\text{H}^+$ ), який за рахунок гідрогенного зв'язку утворює з водою катіон гідроксонію ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ):



Зазвичай запис спрощують і замість гідроксонію ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) указують протон ( $\text{H}^+$ ) – катіон гідрогену:

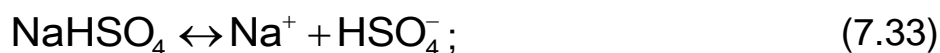


*Багатоосновні кислоти* дисоціюють ступінчато, а ступінь дисоціації на кожному наступному рівні менше попередньої. Тобто на першому ступені кислота поводить себе як сильний електроліт, на другому – як електроліт середньої сили, а на наступному – як слабкий електроліт.

**Солі** – це електроліти, які у водних розчинах дисоціюють з утворенням катіона й аніона кислоти. Значна кількість середніх солей є сильними електролітами і дисоціює в одну стадію, наприклад:



Якщо середні солі є слабкими електролітами ( $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ,  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  та ін.), то вони дисоціюють ступінчато. Кислі й основні солі також схильні до ступінчастої дисоціації:



Речовини з переважним іонним типом зв'язків є сильними електролітами; у процесі розчинення в розчині мають бути присутні не молекули, а іони. Дисоціація в цьому випадку повинна бути повною ( $\alpha = 100\%$ ,  $K_d = \infty$ ). На практиці це не зовсім так через асоціації протилежно заряджених іонів з утворенням "іонних пар", які на відміну від молекул є гідратованими і відстані між іонами більші. Асоціації обмежують рухливість іонів, знижується електропровідність, і під час вимірювання  $\alpha$  говорять про уявну ступінь дисоціації. Для оцінювання зниження рухливості іонів використовують поняття активної концентрації електроліту ( $C_a$ ):

$$C_a = f \cdot C_0, \quad (7.37)$$

де  $f$  – коефіцієнт активності.

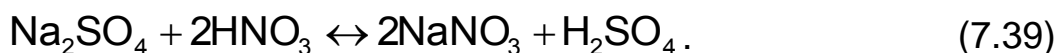
Для всіх електролітів у нескінченному розведенні ( $C_N \leq 10^{-4}$ ) значення  $f = 1$ , зі збільшенням концентрації –  $f$  зменшується, а для дуже концентрованих розчинів ( $C_N > 3$ ) –  $f$  може бути більше 1. У зв'язку із залежністю значення  $f$  від присутності в розчині іонів інших речовин Л. Льюїс і Б. Рендал ввели поняття іонної сили розчинів ( $I$ ):

$$I = 0,5 \cdot \sum (C_i \cdot Z_i^2), \quad (7.38)$$

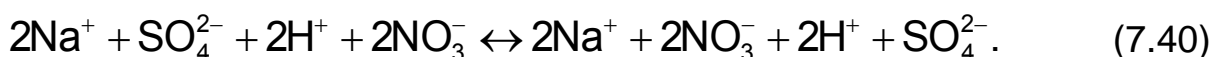
де  $Z_i$ ,  $C_i$  – заряди та концентрація  $i$ -х іонів.

У розчинах сильних електролітів знаходяться тільки іони або іонні пари. У розчинах слабких і середньої сили електролітів присутні як іони, так і окремі молекули. У разі змішування розчинів електролітів, здатних взаємодіяти між собою, реагують тільки іони, і можна виділити варіанти:

1) утворюються сильні електроліти, добре розчинні у воді. Наприклад:

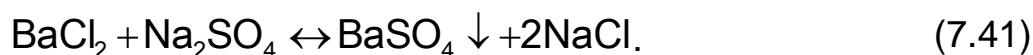


У зв'язку із протіканням (7.39) у водному середовищі можна записати реакцію в повній формі:



Як бачимо, в різних частинах рівняння (7.40) присутні ті самі іони, які можна скоротити. У такому варіанті реакція не має пріоритетного напрямку протікання, і вільні іони після змішування розчинів не припиняють залишатися у вільному стані;

2) утворюються важкорозчинні сполуки. Наприклад:



В іонному вигляді:

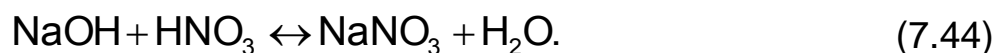


Після скорочення отримаємо:

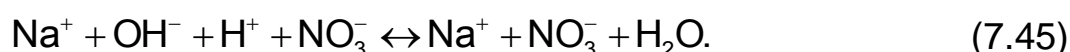


Взаємодія зводиться лише до реакції між іонами  $\text{Ba}^{2+}$  і  $\text{SO}_4^{2-}$ , решта іонів залишаються у вільному стані;

3) утворюється вода, яка є малодисоційованою сполукою. Наприклад:



В іонному вигляді:



Після скорочення отримаємо:



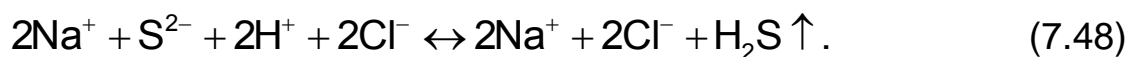
Фактична взаємодія звелася лише до реакції між  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$ , а решта іонів залишилися у вільному стані;

4) утворюється речовина в газоподібному стані та виводиться з реакційного простору. Наприклад:





В іонному вигляді:



Після скорочення:



Фактична взаємодія визначена лише реакцією між  $\text{S}^{2-}$  і  $2\text{H}^+$ , а всі інші іони залишаються у вільному стані.

У цілому реакції між розчинами електролітів набувають визначений напрям лише у випадках 2 – 4.

**Література:** основна [1; 3 – 6; 8], додаткова [9; 10].

### **Контрольні запитання для самодіагностики**

1. Назвіть основні властивості розчинів. Які існують способи вираження концентрації розчинів?
2. Наведіть класифікацію розчинів за розмірами дисперсної фази.
3. Що таке титр і нормальність розчину?
4. Що характеризує розчинність речовини? Який закон описує властивості насичених розчинів?
5. Поясніть діаграму стану системи "вода – неелектроліт".
6. Що таке осмос? Проаналізуйте основні закони, що описують це явище.
7. Наведіть основні положення теорії електролітичної дисоціації.
8. Назвіть основні механізми електролітичної дисоціації.

## **Розділ 8. Дисоціація води та гідроліз солей**

### **8.1. Дисоціація води. Кислотність розчинів**

Нагадаємо, що гідроксиди дисоціюють з утворенням аніонів  $\text{OH}^-$ , кислоти – катіонів  $\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$ , а реакції в розчинах електролітів здійснюються між іонами. Отже, важлива не загальна концентрація кислот і гідроксидів, а концентрація безпосередньо  $\text{OH}^-$  і  $\text{H}^+$  іонів. Саме тому,

розрізняють загальну, активну та потенційну **кислотність (лужність) розчинів**. **Загальна концентрація** цих речовин відповідає їх загальній кислотності (лужності), **активна** вказує на безпосередній вміст  $\text{OH}^-$  або  $\text{H}^+$  іонів, а **потенційна** визначається різницею між загальною і активною концентраціями.

Існують речовини, які одночасно дисоціюють з утворенням і аніонів  $\text{OH}^-$ , і катіонів  $\text{H}^+$ . Такі речовини називають **амфолітами**, і вода є типовим амфолітом:



Відповідно до (8.1) константу дисоціації води можна записати:

$$K_d = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{або} \quad (8.3)$$

$$K_d \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}. \quad (8.4)$$

З досвіду відомо, що вода дуже слабо дисоціює, за 298 К значення  $K_d = 1,86 \cdot 10^{-16}$ . З урахуванням цих обставин і відомого значення  $C_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1000}{18} = 55,56$  моль / л:

$$1,86 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} \quad \text{або} \quad (8.5)$$

$$C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} = 1 \cdot 10^{-14}. \quad (8.6)$$

Рівняння (8.6) називають *іонним добутком води* – добуток концентрації іонів  $\text{OH}^-$  і  $\text{H}^+$  за постійної температури (298 К) є постійним і дорівнює  $1 \cdot 10^{-14}$ .

З підвищенням температури значення  $K_d$  швидко зростає – майже в 100 разів у інтервалі 20 – 100 °С, а за 298 К водний розчин можна вважати нейтральним ( $K_d = 1 \cdot 10^{-14}$ ;  $C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = 10^{-7}$  моль / л). Якщо в нейтральну воду додати кислоту, то відповідно до принципу Ле-Шательє рівновага в реакції дисоціації зміщується вліво, тобто збільшиться

концентрація  $H^+$ , а концентрація  $OH^-$  – зменшиться. У кислих водних розчинах  $C_{H^+} > 10^{-7}$  моль/л, а в лужних –  $C_{OH^-} > 10^{-7}$  моль/л.

Для зручності визначення кислотності, лужності або нейтральності розчинів ввели *водневий показник* (рН):

$$pH = -\lg C_{H^+}. \quad (8.7)$$

Для нейтральних розчинів ( $C_{H^+} = C_{OH^-} = 10^{-7}$  моль/л) значення рН = 7, для лужних – рН > 7, для кислих – рН < 7. Показник рН широко застосовують у розрахунках і практичних завданнях. Розглянемо приклади:

*Приклад 1.* Нехай є нітратна кислота з концентрацією  $C_N = 0,002$  і потрібно визначити значення рН за умови її 100-відсоткової дисоціації.

Рівняння дисоціації  $HNO_3$  записується:



За умови повної дисоціації  $C_{H^+} = 1 \cdot 0,002 = 2 \cdot 10^{-3}$ ; і підставляючи це значення в (8.7), отримаємо:

$$pH = -\lg(2 \cdot 10^{-3}) = 2,7.$$

*Приклад 2.* У 1 л розчину міститься 0,1 г NaOH. Потрібно визначити рН розчину, якщо ступінь дисоціації 1.

Рівняння дисоціації для NaOH записується:



Мольна концентрація NaOH:

$$0,1 / 40,0 = 0,0025 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}.$$

Ступінь дисоціації NaOH дорівнює 1, тому:

$$C_{OH^-} = 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 1 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}.$$

З формули для іонного добутку (8.6) визначаємо  $C_{H^+}$  :

$$C_{H^+} = 1 \cdot 10^{-14} / C_{OH^-} = 1 \cdot 10^{-14} / 2,5 \cdot 10^{-3} = 4 \cdot 10^{-12} \text{ (моль / л).}$$

Зараз визначаємо значення рН:

$$pH = -\lg(4 \cdot 10^{-12}) = 11,4.$$

*Приклад 3.* Для розчину з рН = 6,2 треба визначити концентрацію іонів  $OH^-$  і  $H^+$ .

З формули для визначення рН (8.7) маємо:

$$pH = -\lg C_{H^+} = 6,3.$$

Потенціюємо й отримаємо значення  $C_{H^+}$  :

$$C_{H^+} = 6,3 \cdot 10^{-7} \text{ моль / л.}$$

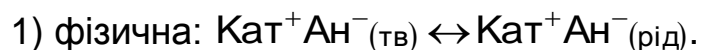
З формули іонного добутку (8.6) визначаємо значення  $C_{OH^-}$  :

$$C_{OH^-} = 1 \cdot 10^{-14} / 6,3 \cdot 10^{-7} = 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ (моль / л).}$$

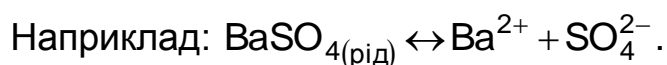
Для визначення значення рН розчинів широко використовують кілька методів. Водневий показник можна приблизно оцінювати за допомогою індикаторів, точно виміряти рН-метром або визначати аналітично (проведенням кислотно-основного титрування).

## 8.2. Механізм розчинення речовин у воді

Для малорозчинних сполук (табл. В.1 додатка В) процес розчинення можна уявити сукупністю фізичної стадії встановлення рівноваги "тверде – рідинне" та стадії дисоціації у воді:



Наприклад:  $\text{BaSO}_{4(\text{ТВ})} \leftrightarrow \text{BaSO}_{4(\text{рід})}$ . Процес проходить до встановлення рівноваги, а потім розчинені молекули дисоціюють;



Константа електролітичної дисоціації може бути записана:

$$K_d = \frac{C_{\text{Кат}^+} \cdot C_{\text{Ан}^-}}{C_{\text{Кат}^+ \text{Ан}^-}} . \quad (8.10)$$

Через малу розчинність сполуки (фізична стадія процесу) її вміст у розчині буде дуже малий, тобто  $C_{\text{Кат}^+ \text{Ан}^-} \approx \text{const}$ , а ступінь дисоціації близька до 1. Тому добуток концентрацій називають *добутком розчинності* (ПР), і ця величина для конкретних зовнішніх умов буде постійною:

$$C_{\text{Кат}^+} \cdot C_{\text{Ан}^-} = \text{ПР} . \quad (8.11)$$

Для різних важкорозчинних сполук (менше 0,01 г на 100 г  $\text{H}_2\text{O}$ ) (табл. В.1 додатка В) складені значення ПР за 298 К для полегшення вирішення практичних завдань. Як приклад розглянемо розчин  $\text{PbI}_2$ , для якого за 298 К значення ПР =  $1,4 \cdot 10^{-8}$ . Визначимо, яка концентрація іонів у розчині та розчинність шуканого  $\text{PbI}_2$ .

Рівняння дисоціації запишемо у вигляді:



Позначимо концентрацію іонів  $\text{Pb}^{2+}$  через  $x$ , тоді концентрація іонів  $\text{I}^-$  буде  $2x$ . Добуток розчинності запишемо:

$$\text{ПР} = C_{\text{Pb}^{2+}} \cdot C_{\text{I}^-}^2 = x \cdot (2x)^2 = 1,4 \cdot 10^{-8} \text{ (моль / л)} .$$

Виразимо значення  $x$ :

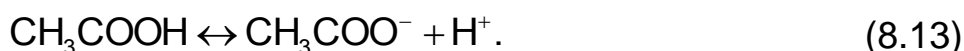
$$x = \sqrt[3]{0,35 \cdot 10^{-8}} .$$

Відповідно, концентрація іонів йоду буде вдвічі більше. Розчинність  $PbI_2$  буде визначатися концентрацією іонів плюмбуму в розчині та збігатись за значенням з  $x$ .

До випадку розчинення важкорозчинних сполук також можна застосувати принцип Ле-Шательє, за яким можна спрямовано управляти процесом. Зокрема, якщо в розчині знаходиться  $BaSO_4$  (див. наведені реакції) і до нього додавати добре розчинний  $BaCl_2$ , то рівновага зрушиться вправо, почне випадати осад через ще більше зниження розчинності.

### 8.3. Буферні розчини та їх властивості

Для багатьох хімічних процесів велике значення має можливість підтримувати постійне значення рН розчину. Розчини, які здатні зберігати значення рН після їх розведення (концентрування) певною кількістю лугу або кислоти, називають **буферними**. На практиці часто буферними розчинами обирають водні розчини слабкої кислоти і її солі. Розглянемо оцтову кислоту і її натрієву сіль. Дисоціація оцтової кислоти записується рівнянням:



Через константу дисоціації концентрація іонів  $H^+$  виразиться:

$$C_{H^+} = K_d \cdot \frac{C_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COO^-}}. \quad (8.14)$$

Додамо до розчину натрієву сіль оцтової кислоти, яка буде дисоціювати:



Введення до системи однойменних іонів ( $CH_3COOH^-$ ) згідно з принципом Ле-Шательє викличе зрушення рівноваги в реакції дисоціації кислоти вліво. Тобто реакція дисоціації кислоти буде гальмуватися, а концентрація  $C_{CH_3COO^-}$  через практично повну дисоціацію солі буде дорівнювати концентрації солі:

$$C_{H^+} = K_d \cdot \frac{C_{CH_3COOH}}{C_{соли}}. \quad (8.16)$$

За конкретної температури значення  $K_d$  постійне; отже, концентрація іонів гідрогену також буде постійною. Відповідно, концентрування або розведення такого розчину не змінить значення  $C_{H^+}$ , а значить, і рН середовища. Водночас, додавання певної кількості сильної кислоти також не впливає на рН такого розчину, тому що утворюються  $H^+$  іони, які будуть зв'язуватися аніонами  $CH_3COO^-$ . У разі додавання сильного лугу значення рН практично не зміниться через підвищення дисоціації оцтової кислоти та зв'язування гідроксильних груп.

Основною характеристикою буферних розчинів є **буферна ємність** ( $\beta$ ) – кількість еквівалентних мас кислоти або лугу, яку необхідно додати до 1 л буферного розчину для зміни рН на одиницю.

Розглянемо типовий приклад. Нехай водний розчин оцтової кислоти з концентрацією 0,1 моль / л містить і натрієву сіль оцтової кислоти з концентрацією 0,1 моль/л. Константа дисоціації кислоти  $K_d = 1,75 \cdot 10^{-5}$ . Визначимо рН розчину самої кислоти, її буферного розчину, в т.ч. після його розведення в 100 разів.

Для слабких електrolітів ступінь дисоціації:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C_{CH_3COOH}}} = \sqrt{\frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 1,32 \cdot 10^{-2}.$$

Концентрація іонів гідрогену і рН:

$$C_{H^+} = \alpha \cdot C = 1,32 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л);}$$

$$pH = -\lg C_{H^+} = -\lg(1,32 \cdot 10^{-3}) = 2,88.$$

Визначимо концентрацію  $C_{H^+}$  і рН буферного розчину:

$$C_{H^+} = K_d \cdot \frac{C_{CH_3COOH}}{C_{соли}} = 1,75 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,1}{0,1} = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л);}$$

$$pH = -\lg C_{H^+} = -\lg(1,75 \cdot 10^{-5}) = 4,76.$$

Розведення буферного розчину в 100 разів не змінить значення  $C_{H^+}$  і рН, тому що одночасно відповідний множник входить до чисельника і знаменника виразу для  $C_{H^+}$ :

$$C_{\text{H}^+} = 1,75 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,1 \cdot 10^{-2}}{0,1 \cdot 10^{-2}} = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л);}$$

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg(1,75 \cdot 10^{-5}) = 4,76.$$

Як бачимо, після розведення буферного розчину в 100 разів значення pH не змінилося.

## 8.4. Гідроліз солей

Багато речовин під час взаємодії з водою суттєво змінюють значення pH. Взаємодію речовин з водою, коли відбувається зміна концентрації іонів гідрогену (отже, і pH розчину), називають **гідролізом**. Гідроліз солей здійснюється тільки в разі, коли один із іонів солі та води утворюють між собою слабо дисоційовану сполуку. Під час електролітичної дисоціації солі утворюються іони, які гідратовані у водному розчині, а взаємодія здійснюється фактично між іонами солі та гідратного шару. У цьому випадку чим більше заряд іона солі та менше його радіус, тим більше він впливає на молекулу води. Таку дію називають *іонізуючою*.

Катіони s-елементів мають порівняно великий радіус ( $\text{Na}^+ - 0,95$ ;  $\text{K}^+ - 1,33$ ;  $\text{Ca}^{2+} - 0,99$ ;  $\text{Ba}^{2+} - 1,55 \text{ \AA}$ ) і малий заряд, що зумовлює слабку іонізуючу дію на молекули води. Катіони p-елементів та, ще більше, d-елементів мають менший орбітальний радіус ( $\text{Cu}^{2+} - 0,67$ ;  $\text{Zn}^{2+} - 0,77$ ;  $\text{Al}^{3+} - 0,50 \text{ \AA}$ ) і більший заряд. Крім того, у цих катіонів є вільні орбіталі, які можуть бути задіяні з неподіленими парами електронів у оксигену в молекулі води. Внаслідок цього такі іони можуть стягувати на себе електронну хмару неподіленої пари електронів і значно послаблювати зв'язок між  $\text{OH}^-$  і  $\text{H}^+$  в молекулі води. На прикладі іона  $\text{Zn}^{2+}$  це легко можна проілюструвати схемою, поданою на рис. 8.1.

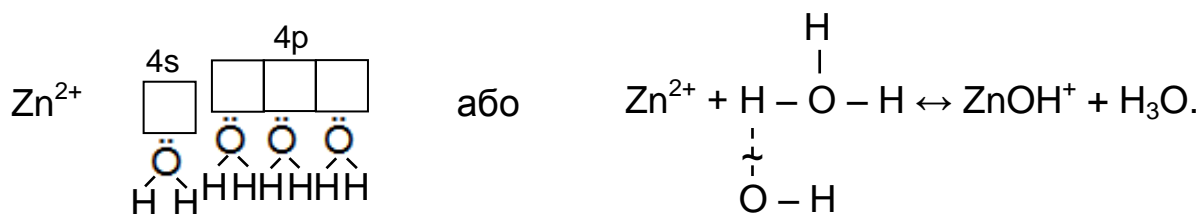


Рис. 8.1. Схема іонізуючої дії катіона на молекулу води

Іон  $\text{ZnOH}^+$  має вдвічі менший заряд і більший радіус порівняно з  $\text{Zn}^{2+}$ , відповідно, його іонізуюча дія більш слабка.



Аніони також створюють іонізуючу дію. У сильних кислот ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  та ін.) аніони мають порівняно великі радіуси та малі заряди, відповідно, мають незначну іонізуючу дію. Аніони слабких кислот ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  та ін.) мають менші розміри та більший заряд, що сприяє іонізуючій дії:



де  $\text{A}^{n-}$  – аніон кислоти з зарядом ( $-n$ ).

У сучасній літературі термін гідроліз визначають, як розкладання солей полярними молекулами води, яке відбувається внаслідок іонізації молекул води іонами солі та не супроводжується зміною ступеня окиснення. Гідроліз – рівноважний процес, і рівновагу можна зміщувати, регулюючи зовнішні умови. Наприклад:

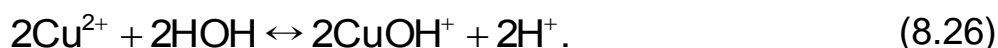
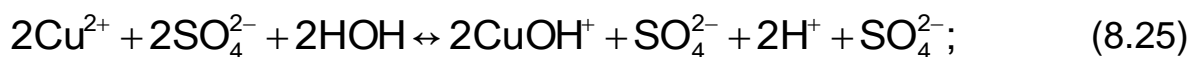
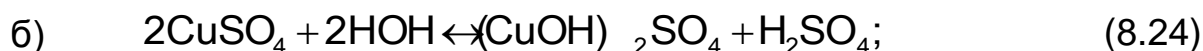
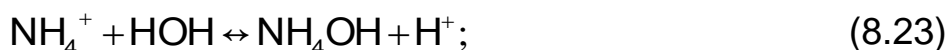
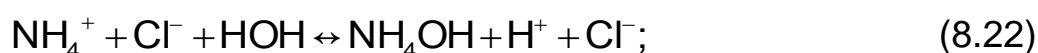
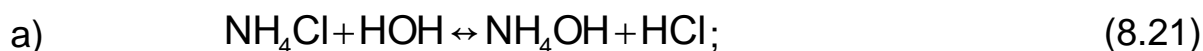


Під час запису іонних рівнянь гідролізу слабкі електроліти записують у недисоційованому вигляді.

Можна виділити чотири типи гідролізу солей:

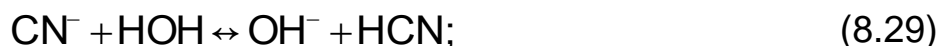
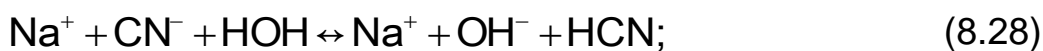
1) сіль, утворена аніоном сильної кислоти та катіоном сильного гідроксиду, у процесі розчинення у воді не гідролізується, тому що іони такої солі не створюють іонізуючої дії на воду;

2) сіль, утворена аніоном сильної кислоти та катіоном слабого гідроксиду, гідролізується з утворенням сильної кислоти та слабого гідроксиду або основної солі. Наприклад:



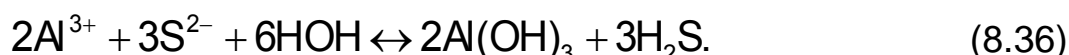
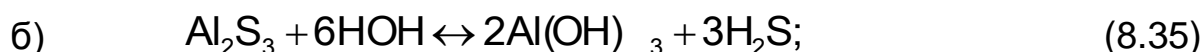
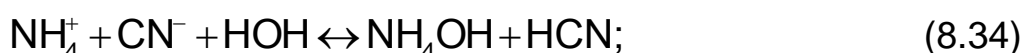
Утворення катіонів водню веде до зниження  $pH < 7$ , а фактично процес зводиться до взаємодії тільки слабого катіона з молекулою води;

3) сіль, утворена аніоном слабкої кислоти та катіоном сильного гідроксиду, гідролізується з утворенням сильного гідроксиду та слабкої кислоти або кислоти солі. Наприклад:



Утворення груп  $\text{OH}^-$  підвищує  $pH > 7$ , а процес зводиться тільки до взаємодії атомів слабкої кислоти з молекулами води;

4) сіль, утворена атомом слабкої кислоти та катіоном слабого гідроксиду, гідролізується з утворенням слабкої кислоти та слабого гідроксиду. Наприклад:



Значення  $pH$  середовища буде залежати від співвідношення величин констант дисоціації гідроксиду та кислоти, що утворилися:

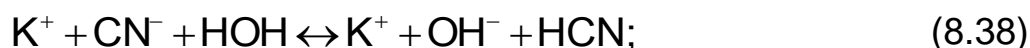
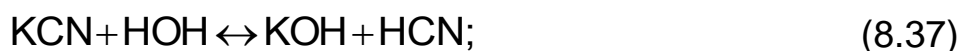
- якщо  $K_{\text{д}}^{\text{кисл}} > K_{\text{д}}^{\text{гідр}}$ , то  $pH < 7$ ;
- якщо  $K_{\text{д}}^{\text{кисл}} < K_{\text{д}}^{\text{гідр}}$ , то  $pH > 7$ .

Процес гідролізу характеризують ступенем і константою гідролізу. *Ступінь гідролізу* ( $h$ ) визначають відношенням кількості гідролізованих молекул речовини ( $C_r$ ) до загальної їх кількості в розчині ( $C_o$ ). Виражають  $h$  у відносних одиницях або процентах, а значення  $h$  залежить від природи солі, її концентрації в розчині та температури. Чим менше радіус і більше

заряд іона, тим вище значення  $h$ . Збільшення температури підвищує значення  $h$ , а збільшення концентрації – знижує, тому що гідроліз – це зворотний процес і реалізується принцип Ле-Шательє.

У процесі гідролізу встановлюється певна динамічна рівновага, константа якої в даному випадку називається *константою гідролізу* ( $K_r$ ). Константу гідролізу визначають відповідно до іонного рівняння гідролізу. Ці тези слід розглянути на прикладах.

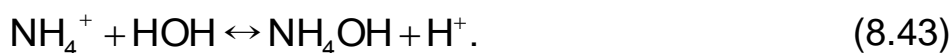
*Варіант I.*



$$K_r = \frac{C_{\text{HCN}} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{CN}^-}}. \quad (8.40)$$

Концентрація води у рівнянні для визначення  $K_r$  не записується. У довідкових даних  $K_r$  зазвичай не приводять через її встановлення за допомогою величини констант дисоціації слабких електrolітів. Водночас слід пам'ятати, що варіанти методик залежать від природи солей, і до варіанту I (рівняння 8.37 – 8.40) слід додати варіант II.

*Варіант II.*



$$K_r = \frac{C_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_{\text{NH}_4^+}}. \quad (8.44)$$

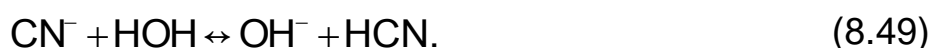
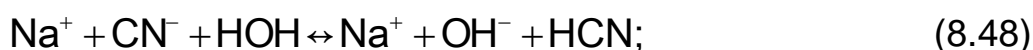
Замість  $C_{\text{H}^+}$  можна записати  $C_{\text{H}^+} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{C_{\text{OH}^-}}$ :

$$K_r = \frac{C_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot 10^{-14}}{C_{\text{NH}_4^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}, \quad (8.45)$$

де  $\frac{C_{\text{NH}_4\text{OH}}}{C_{\text{NH}_4^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}$  – чисельно дорівнює зворотній величині константи дисоціації  $\text{NH}_4\text{OH}$ , тобто.  $1 / K_d$ , відповідно:

$$K_r = \frac{10^{-14}}{K_d}. \quad (8.46)$$

*Варіант III.*



$$K_r = \frac{C_{\text{HCN}} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{CN}^-}}. \quad (8.50)$$

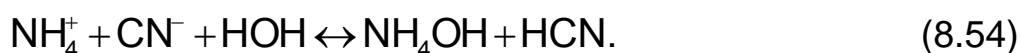
Записуючи замість  $C_{\text{OH}^-} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{C_{\text{H}^+}}$ , отримаємо:

$$K_r = \frac{C_{\text{HCN}} \cdot 10^{-14}}{C_{\text{CN}^-} \cdot C_{\text{H}^+}}, \quad (8.51)$$

де  $\frac{C_{\text{HCN}}}{C_{\text{CN}^-} \cdot C_{\text{H}^+}}$  – зворотна величина константи дисоціації  $\text{HCN}$  ( $1 / K_d$ ), відповідно:

$$K_r = \frac{10^{-14}}{K_d}. \quad (8.52)$$

*Варіант IV.*



$$K_r = \frac{C_{\text{HCN}} \cdot C_{\text{NH}_4\text{OH}}}{C_{\text{NH}_4^+} \cdot C_{\text{CN}^-}}. \quad (8.55)$$

Шляхом множення чисельника та знаменника на  $C_{H^+}$  і подальшої заміни на  $\frac{10^{-14}}{C_{OH^-}}$  отримаємо:

$$K_r = \frac{C_{HCN} \cdot C_{NH_4OH} \cdot 10^{-14}}{C_{NH_4^+} \cdot C_{CN^-} \cdot C_{H^+} \cdot C_{OH^-}}, \quad (8.56)$$

де легко виділити множники, що відповідають зворотним значенням констант дисоціації кислоти HCN ( $K_{д.к}$ ) і гідроксиду  $NH_4OH$  ( $K_{д.г}$ ):

$$K_r = \frac{10^{-14}}{K_{д.к} \cdot K_{д.г}}. \quad (8.57)$$

Константа гідролізу характеризує здатність даної солі піддаватися гідролізу. Чим слабкіше кислота (основа), сіль якої піддається гідролізу, тим більше  $K_r$  та тим у більшій мірі перебігає гідроліз.

**Література:** основна [1; 8], додаткова [9 – 12].

### **Контрольні запитання для самодіагностики**

1. Чим характеризується кислотність (лужність) розчину? Наведіть вираз для водневого показника розчину.
2. Чому дорівнює іонний добуток води?
3. З яких фізичних стадій складається процес розчинення речовин?
4. Проаналізуйте вираз для константи електролітичної дисоціації речовин.
5. Які розчини називають буферними? Назвіть основні характеристики буферних розчинів.
6. У чому полягає сутність процесу гідролізу?
7. Проаналізуйте типи гідролізу солей.
8. Які показники характеризують процес гідролізу солей?

## **Розділ 9. Окисно-відновні реакції**

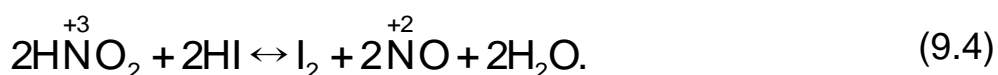
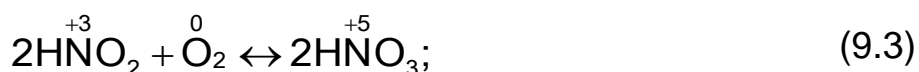
### **9.1. Характеристика окисно-відновних реакцій**

Зміна ступеня окислення хоча б одного елемента в ході хімічної взаємодії є ознакою, за якою реакцію відносять до окисно-відновних (ОВР).

Ступінь окиснення елемента може змінюватися за рахунок практично повної передачі електронів від одного елемента до іншого або за рахунок зсуву електронної хмари валентних електронів від атома з меншою електронегативністю до атома з більшою електронегативністю:



У реакції (9.1) атоми цинку передають електрони іонів гідрогену, а в (9.2) електронна хмара валентного електрону гідрогену лише зсувається до хлору, тому що в молекулі HCl зв'язок ковалентний полярний. Елемент, що приймає електрони або до якого зсувається електронна хмара, називають **ОКИСНИКОМ**; сам елемент відновлюється, і його ступінь окиснення зменшується. Елемент, який віддає електрони або від якого відтягується електронна хмара валентних електронів, називають **ВІДНОВНИКОМ**; сам же цей елемент окислюється, і ступінь його окиснення зростає. Для спрощення прийнято, що в ОВР реалізується повна передача електронів. Залежно від компонентів в ОВР та сама речовина може виступати і окисником, і відновником. Наприклад:



У реакції (9.3) HNO<sub>2</sub> – відновник, а в (9.4) – окисник.

Окисниками найчастіше є:

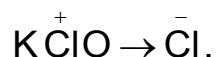
1) р-елементи у верхньому правому куті періодичної системи елементів (неметали): F<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> тощо;

2) іони металів із вищим ступенем окиснення, для яких стійким є більш низький ступінь окиснення: Mn<sup>2+</sup> → Mn<sup>4+</sup>;

3) пероксиди (перекиси): BaO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KO<sub>2</sub>;

4) сполуки кисню з елементом у вищому ступені окиснення, для якого стійким є більш низький ступінь окиснення: KMnO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub>;

5) сполуки кисню з елементом у проміжному ступені окиснення, для якого більш стійким є знижений ступінь окиснення: HClO<sub>3</sub><sup>+5</sup> → HClO<sub>2</sub><sup>+2</sup>,



Відновниками найчастіше є:

1) s-елементи, d-елементи (метали): Na, Ba, Zn, Cu тощо;

2) сполуки водню (гідриди):  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NaN}$  тощо;

3) сполуки кисню з елементом у нижчому ступені окиснення, для

якого стійким є більш високий ступінь окиснення:  $\overset{+3}{\text{HNO}}_2 \rightarrow \overset{+5}{\text{HNO}}_3$ ;

4) іони в нижчому ступені окиснення, для яких стійким є більш високий ступінь окиснення:  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ .

Зазвичай із підвищенням ступеня окиснення елемента зростають

і його окисні властивості:  $\overset{+2}{\text{MnO}}$ ,  $\overset{+4}{\text{MnO}}_2$ ,  $\overset{+6}{\text{MnO}}_3$ ,  $\overset{+7}{\text{Mn}}_2\text{O}_7$ . Загальним показником є **електронегативність** – із її збільшенням зростає здатність елемента до окиснення.

ОВР мають дуже складний механізм. Продукти взаємодії в них визначаються тільки практикою, а коефіцієнти в рівняннях підпорядковані закону збереження матерії: кількість відданих і кількість прийнятих електронів у ході взаємодії врівноважені.

На практиці користуються двома основними методами розстановки коефіцієнтів ОВР: електронного балансу й іонно-електронного балансу. Розглянемо перший метод балансу на прикладі реакції:



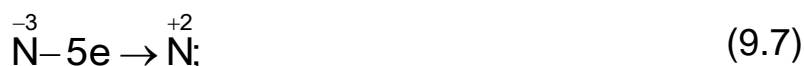
Послідовність підбору коефіцієнтів:

1) визначаємо ступені окиснення всіх елементів, що беруть участь в ОВР:

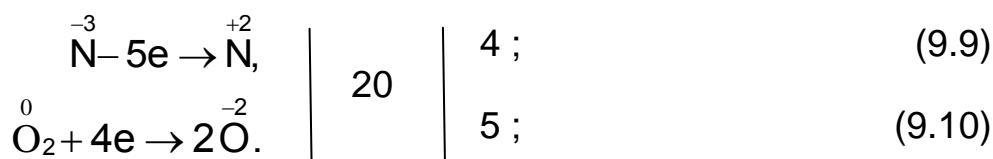


2) визначаємо окисник і відновник:  $\overset{-3}{\text{N}}$  – відновник,  $\overset{0}{\text{O}}_2$  – окисник;

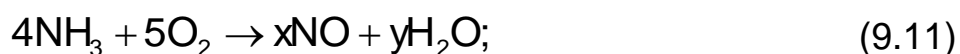
3) визначаємо кількість електронів, які віддає відновник і приймає окисник:



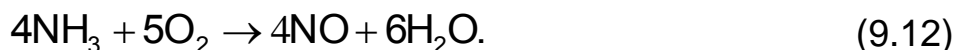
4) за співвідношенням відданих і прийнятих електронів знаходимо спільний множник ( $5 \cdot 4 = 20$ ) і відповідні множники для складання електронного балансу:



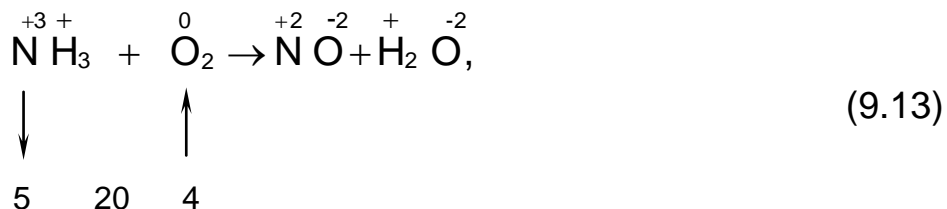
5) відповідні співмножники розставляємо в лівій частині рівняння реакції:



6) стехіометричні коефіцієнти  $x$  і  $y$  в (9.11) тепер легко визначаються:



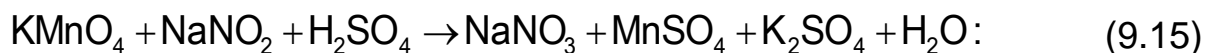
Для скорочення процедури п. 1 – 6 на практиці записують у рівняннях, які мають схему такого вигляду:



а далі розглядають коефіцієнти безпосередньо на цьому рівнянні або записують "чистову" форму збалансованого рівняння:

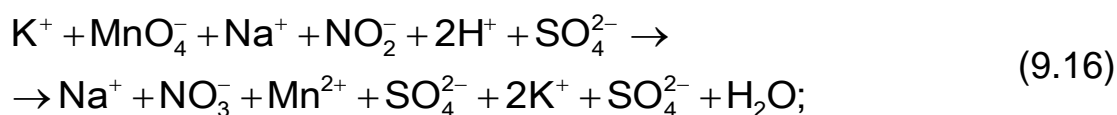


Інший метод балансу застосовують рідше, коли необхідно мати іонно-електронний вигляд рівняння ОВР. Для прикладу розглянемо процедуру підбору коефіцієнтів в реакції

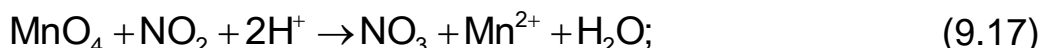




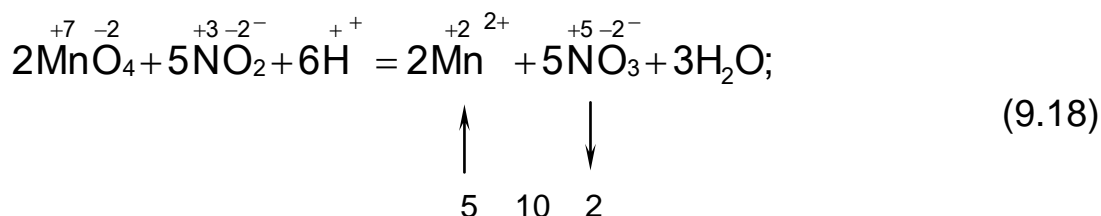
1) рівняння (9.15) записуємо в іонному вигляді:



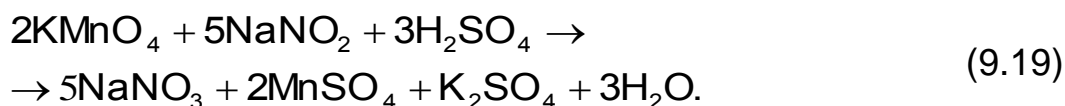
2) скорочуємо однакові іони без урахування їх кількості, тому що рівняння ще не зрівняно:



3) визначаємо окисник і відновник, потім складаємо баланс електронів з визначенням коефіцієнтів аналогічно першому методу:



4) із рівняння в іонній формі (9.18) переносимо відповідні коефіцієнти в загальне рівняння ОВР:



Перебіг ОВР залежить від температури та концентрації реагуючих компонентів, а крім того, часто і від рН середовища, в якому проходить реакція.

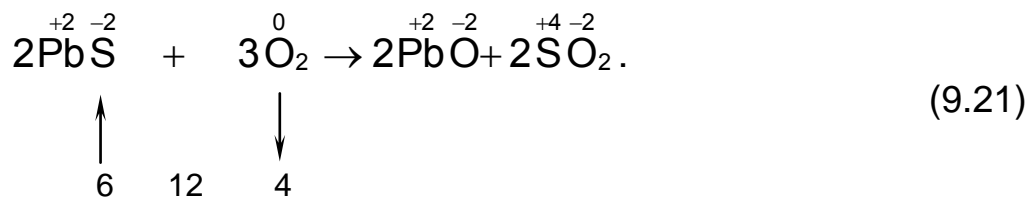
## 9.2. Типи окисно-відновних реакцій

Серед ОВР розрізняють п'ять типів.

**I тип.** У реакції бере участь лише один компонент окисник і лише один – відновник, наприклад:



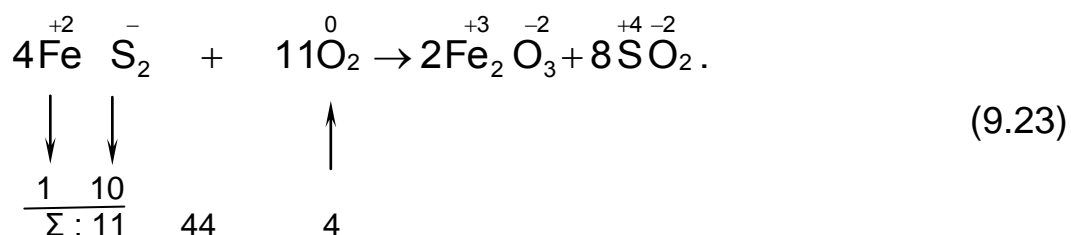
Методом електронного балансу нескладно визначити стехіометричні коефіцієнти та зрівняти (9.20):



**II тип.** Серед компонентів ОВР два відновника й один окиснювач, наприклад:



Для зрівнювання використовуємо метод електронного балансу:

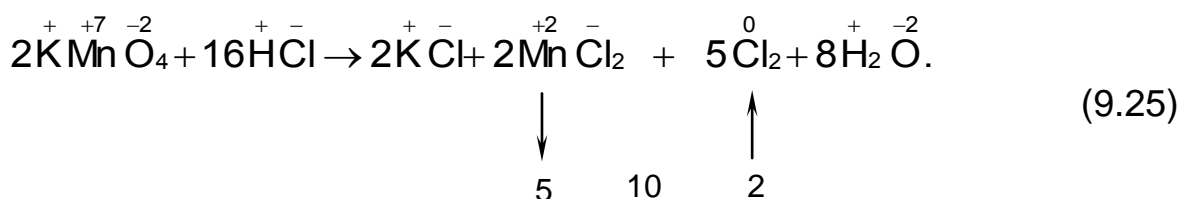


У (9.23) два відновника: ферум і сульфур; причому, ферум віддає 1 електрон, а сульфур 10 електронів (у сумі 11 електронів). Окисник один – кисень, який приймає 4 електрони.

**III тип.** Реакція ОВР протікає спільно з обмінною реакцією, наприклад:

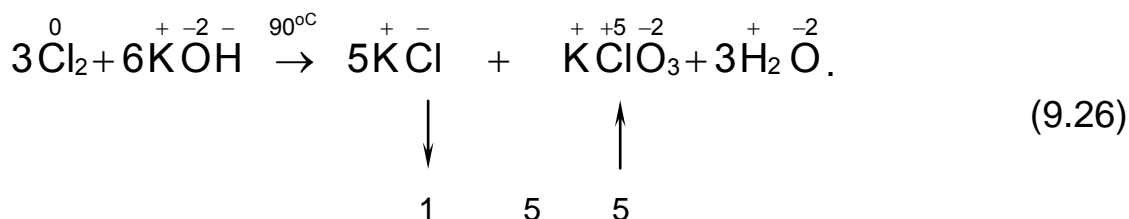


У зрівнюванні цього типу ОВР ураховують тільки праву частину реакції і звертають увагу на сполуки зі зміненим ступенем окиснення елементів:

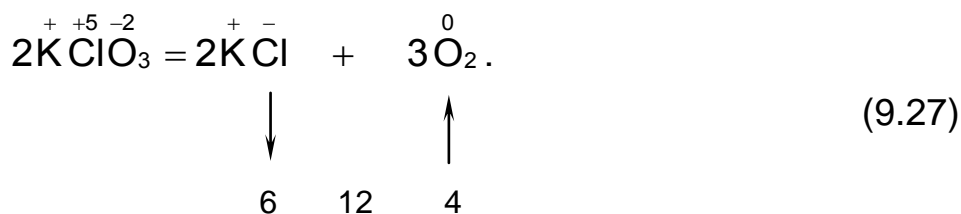


У реакції (9.25) 10 іонів хлору є окисниками, а решта 6 беруть участь в обмінному процесі, пов'язуючи іони  $K^+$  і  $Mn^{2+}$ . Марганець віддає електрони і є відновником.

**IV тип.** Реакції диспропорціонування, в яких спостерігається процес самоокиснення – самовідновлення, тобто окисник і відновник – це один елемент. Як і в попередньому випадку, розглядають тільки праву частину реакції, наприклад:



**V тип.** Реакції внутрішньомолекулярного окиснення – відновлення, в яких окисник і відновник знаходяться в складі однієї молекули. Для визначення стехіометричних коефіцієнтів також користуються тільки правою частиною рівняння реакції, наприклад:



У реакції (9.27) у молекулі  $KClO_3$  містяться і окисник (кисень), і відновник (хлор).

### 9.3. Окисно-відновний потенціал

Окисно-відновні здатності речовин залежать від різниці потенціалів між окисненою і відновленою формами цієї речовини, яку приймають за величину для кількісного оцінювання і називають **окисно-відновним потенціалом** (Е, В). Розглянемо сутність процесів, що призводять до виникнення окисно-відновного потенціалу (ОВП), на прикладах систем: активний метал – вода та малоактивний метал – водний розчин його солі. Як активний метал візьмемо, наприклад, цинк. Цинкову металеву

пластину опустимо в ємність з водою (рис. 9.1). На поверхні пластини буде відбуватися взаємодія атомів (іонів) цинку з полярними молекулами води. У результаті іони металу гідратуються і переходять до розчину, залишаючи на пластині електрони. Відповідно, пластина набуває негативний заряд, а розчин – позитивний.

Гідратовані позитивно заряджені іони цинку будуть локалізовані поблизу пластини через електротягіння різнойменно заряджених частинок. Відповідно, формується приелектродний шар, і на межі поділу цинк – розчин виникає різниця потенціалів. У міру зростання концентрації іонів цинку в розчині збільшується ймовірність "осідання – розряду" іонів цинку на пластині. У певний момент часу швидкість процесів переходу іонів цинку до розчину і їх осідання на поверхні пластини порівнюються, досягаються умови динамічної рівноваги, за яких різниця потенціалів відповідає ОВП цинку.

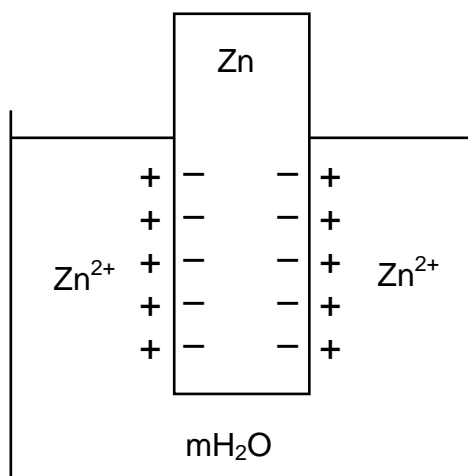


Рис. 9.1. Система активний метал – вода:



Тепер розглянемо систему малоактивний метал – водний розчин його солі: мідна пластина, занурена у розчин купруму сульфур (II), тобто  $\text{Cu} + \text{CuSO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ . У цій системі не мідна пластина постачає іони до розчину, і навпаки – частинки катіонів купруму, що утворилися під час дисоціації солі ( $\text{CuSO}_4 \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ ), які прагнуть до осідання на пластині та заряджають її позитивно (рис. 9.2).

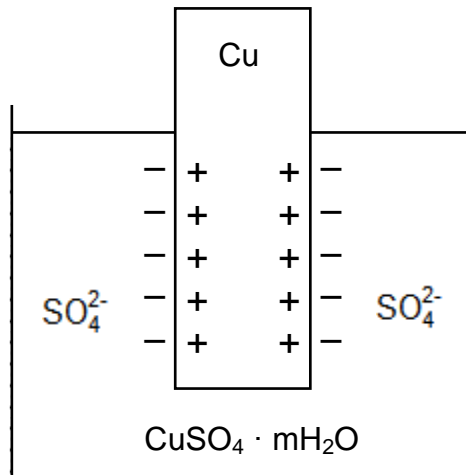


Рис. 9.2. Система неактивний метал – водний розчин його солі

Зрозуміло, що іони будуть групуватися переважно біля поверхні пластини, утворюючи приелектродний шар і обумовлюючи виникнення різниці потенціалів. У стані динамічної рівноваги ОВП купруму матиме протилежний заряд порівняно з раніше розглянутою системою  $Zn + H_2O$ .

ОВП, що виникає в обох випадках, не можна виміряти з визначенням абсолютного значення. У цьому випадку застосовують вимірювання відносного значення – порівняно зі стандартним (нормальним) гідрогенним електродом, значення якого приймають за умовну точку відліку за нуль. Розглянемо сутність процесу з використанням стандартного електрода (рис. 9.3).

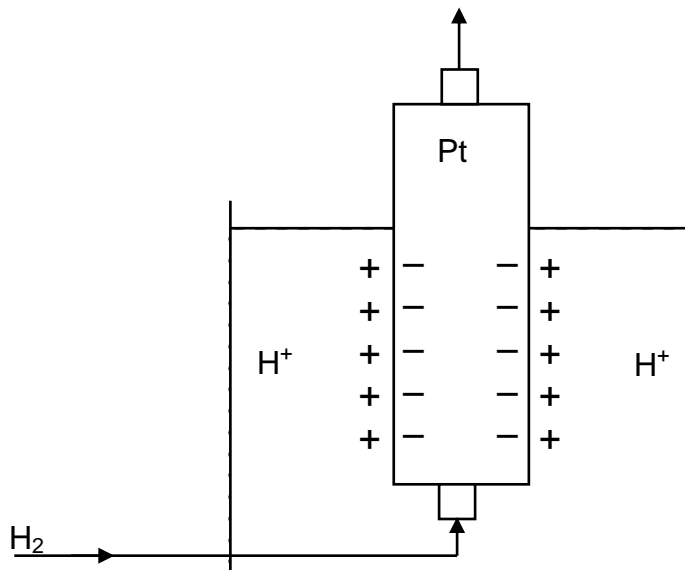


Рис. 9.3. Стандартний гідрогенний електрод

Конструкція на рис. 9.3. – це ємність з одномолярним розчином  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , у якій розміщений електрод з пористої (губчастої) платини. Під електрод подають очищений водень під тиском 101,3 кПа. Губчаста платина насичується воднем, і фактично він виступає електродом через високу інертність платини. Гідроген реагує з полярними молекулами води й у формі іонів переходить до розчину, а електрони заряджають електрод негативно:



Значення ОВП заміряють за 298 К і тому називають нормальним або стандартним водневим ОВП. Усі виміри щодо стандартного водневого ОВП реалізують шляхом занурення нормального водневого електрода (електрода порівняння) і електрода з аналізованого металу в одномолярний розчин його солі; далі вимірюють різницю потенціалів між електродами. Зокрема, для системи  $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^0$  і  $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^0$  електрод із заліза слід занурювати в одномолярний розчин його солей, наприклад:  $\text{FeCl}_2$  і  $\text{FeCl}_3$ , відповідно. Для цього між електродом порівняння і ферумним електродом вимірюють  $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0$  і  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^0}^0$  для першої і другої систем, відповідно.

Для зручності в застосуванні складено **ряд активності металів**. Виміряні значення  $E^0$  для найбільш використовуваних металів розташовані в послідовності зростання алгебраїчної величини. Ряд активності металів наводиться в різних довідниках і починається з літію:  $\text{Li}^+ + e \leftrightarrow \text{Li}^0$  ( $E^0 = -3,04$  В), тобто це найбільш сильний відновник. Францій згідно з положенням у періодичній системі повинен мати найбільш сильні відновні властивості, але поступається літію через найменший орбітальний радіус у літію, внаслідок чого він активніше гідратується із виділенням енергії. Для водню ( $2\text{H}^+ + 2e \leftrightarrow \text{H}_2^0$ ) значення  $E^0 = 0,00$  В, а для золота ( $\text{Au}^+ + e \leftrightarrow \text{Au}^0$ )  $E^0 = +1,69$  В – найвище.

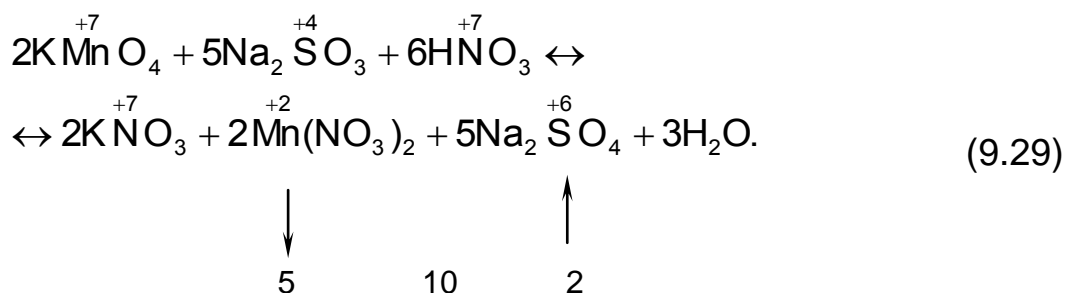
Зазначимо важливі моменти ряду активності металів:

- усі метали, розташовані до водню, здатні витискувати атоми водню із сполук і проявляти себе в таких реакціях відновниками;
- усі метали, розташовані після водню, не витискують атоми водню із сполук і є окисниками, а водень – відновником;
- кожен попередній метал у ряду активності здатний витискувати із сполук будь-який з наступних, виступаючи тут відновником.

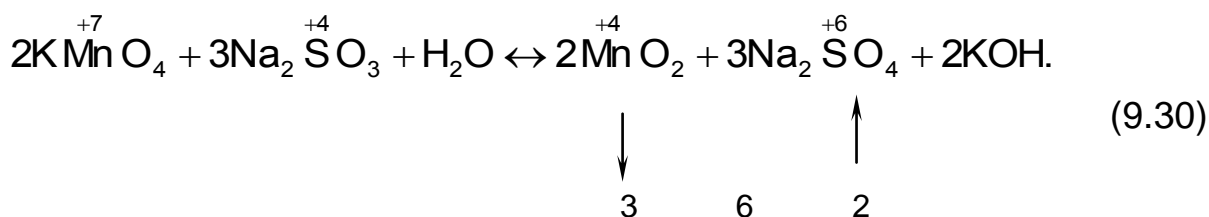
## 9.4. Визначення окисно-відновного потенціалу

Для визначення стандартних (нормальних) електродних потенціалів різних речовин застосовують моделювання систем, в яких електроди роблять інертними (зокрема, Pt), а розчини містять по 1 еквівалентній масі на 1 л окисненої і відновленої форм цієї речовини; наприклад,  $\text{KMnO}_4$ ,  $(\text{Pt})\text{MnSO}_4$ . Значення  $E^0$  для деяких речовин наводяться в довідниках і часто застосовуються для визначення можливості протікання реакцій: реакція йде, якщо  $E^0$  окисника більше, ніж відновника. Зіставлення  $E^0$  різних сполук показує, що найбільше окисні здатності речовин проявляються в кислому середовищі ( $\text{pH} < 7$ ), найменше – в лужних умовах середовища реакції ( $\text{pH} > 7$ ). Цю особливість пояснимо на прикладі відповідних реакцій.

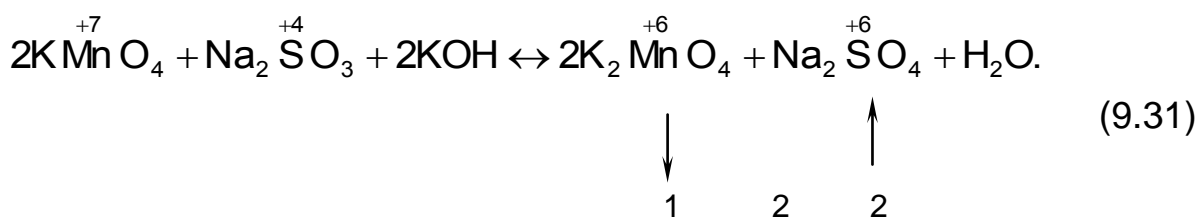
*Приклад 1.*



*Приклад 2.*



*Приклад 3.*



У реакціях (9.29) – (9.31) однотипні компоненти є реагентами ( $\text{KMnO}_4$  і  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), реакція протікає в кислому середовищі –  $\text{HNO}_3$  у (9.29), в нейтральному середовищі –  $\text{H}_2\text{O}$  у (9.30) і в лужному середовищі –  $\text{KOH}$  у (9.31). Під час порівняння ступеня відновлення мангану (VII) у реакціях (9.29) – (9.31) впливає, що максимальний ступінь відновлення забезпечує кисле середовище до +2 у (9.29), у нейтральному середовищі манган відновлюється до +4 (9.30), а в лужному – тільки до +6 (9.31).

Для окисно-відновного потенціалу ( $E$ ) різних речовин справедливо рівняння Нернста:

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{C_{\text{ок}}}{C_{\text{від}}} \right), \quad (9.32)$$

де  $E_0$  – стандартний електродний потенціал;

$C_{\text{ок}}$ ,  $C_{\text{від}}$  – концентрації окисненої і відновленої форм речовини, відповідно;

$R$  – універсальна газова стала;

$T$  – абсолютна температура;

$F$  – число Фарадея;

$n$  – число електронів, що передається від відновника окиснику.

У рівнянні (9.32) замінюють концентрацію одиницею, якщо одна із форм речовини є газоподібною або твердою. Із рівняння Нернста впливає, що  $E$  в більшій мірі залежить від температури, але в меншій мірі – від концентрацій окисненої і відновленої форм речовини. Збільшення рН знижує значення  $E$ . У літературі можна зустріти рівняння Нернста в спрощеній формі, яка створюється з (9.32) шляхом підстановки значень  $R$ ,  $F$ ,  $T = 298 \text{ K}$  і  $\ln = 2,3 \lg$ :

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \left( \frac{C_{\text{ок}}}{C_{\text{від}}} \right). \quad (9.33)$$

У ході протікання реакції значення  $E$  знижується через зменшення концентрації реагентів і підвищення концентрації продуктів взаємодії, тобто знижується електродний потенціал окисника та підвищується у відновника (з вирівнюванням концентрацій настає рівноважний стан).



Рівняння Нернста вказує на необхідність коректно використовувати ОВП гідрогену (в кислому середовищі одномолярного розчину  $H_2SO_4$  приймається за нуль) зі зміною рН розчину. Якщо поєднати два гідрогенних електрода, в одному з яких застосована дистильована вода, а другий є нормальним, то під дією полярних молекул води гідроген у формі іонів буде переходити у воду, а електрони нададуть електроду негативний заряд:



Виникає різниця потенціалів, яку можна визначити за відношенням до стандартного електроду. Відповідно, замість дистильованої води можна використовувати розчини лугів або кислот і визначати залежність  $E = f(\text{pH})$ . Оскільки відновлена форма гідрогену знаходиться у газоподібному вигляді, то в рівнянні Нернста замість його концентрації запишеться одиниця:

$$E_{2H^+/H_2} = E_0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{C_{H^+}^2}{1} = 0,00 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg C_{H^+}^2. \quad (9.35)$$

Множник  $\lg C_{H^+}^2$  можна замінити на  $-2 \text{ pH}$ :

$$E_{2H^+/H_2} = -0,059 \cdot \text{pH}. \quad (9.36)$$

Відповідні значення  $E_{2H^+/H_2}$ , які характерні для різних середовищ, наведені в табл. 9.1.

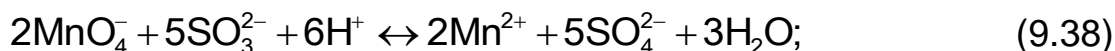
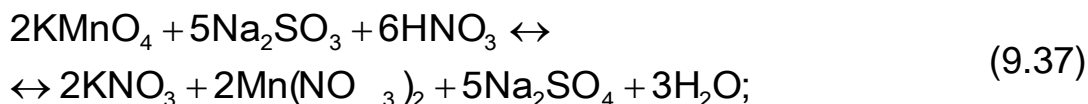
Звертає на себе увагу (табл. 9.1), що в нейтральному середовищі ОВП гідрогену дорівнює  $-0,413 \text{ В}$ .

Таблиця 9.1

**Значення  $E_{2H^+/H_2}$  залежно від рН**

рН розчину	1	7	10	14
Е, В	- 0,059	- 0,413	- 0,590	- 0,826

Кількісно характеризувати ОБП можна із застосуванням константи рівноваги, тому що значна частина таких реакцій зворотна. У цьому випадку рівняння ОБП записують в іонному вигляді на основі іонно-електронного балансу, наприклад:



$$K_p = \frac{C_{\text{Mn}^{2+}}^2 \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}}^5}{C_{\text{MnO}_4^-}^2 \cdot C_{\text{SO}_3^{2-}}^5 \cdot C_{\text{H}^+}^6}. \quad (9.39)$$

Числове значення  $K_p$  визначають за рівнянням:

$$K_p = \frac{(E_1 - E_2) \cdot n}{0,059}, \quad (9.40)$$

де  $E_1$ ,  $E_2$  – потенціал окисника та відновника, відповідно.

У стандартних умовах для (9.34)  $K_p$ :

$$K_p = \frac{(1,46 - 0,17) \cdot 10}{0,059} = 218,6,$$

де 1,46 – стандартний електродний потенціал системи  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$  (взято за довідником, але може бути визначено експериментально);

0,17 – стандартний електродний потенціал системи  $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ;

10 – кількість електронів, які приймають іони  $\text{MnO}_4^-$  або віддають іони  $\text{SO}_3^{2-}$ .

Окисно-відновний потенціал є однією з важливих характеристик екологічного стану природних водних об'єктів. Він значною мірою впливає на геохімічну рухливість елементів зі змінним ступенем окислення і на форми їх міграції, а також на хіміко-біологічний стан водойм.

**Література:** основна [1; 3 – 6; 8], додаткова [9 – 12].

### Контрольні запитання для самодіагностики

1. За якою ознакою реакції відносять до ОВР?
2. Що таке окисник? Які речовини найчастіше є окисниками?
3. Що таке відновник? Які речовини найчастіше мають відновні властивості?
4. Які методи розстановки коефіцієнтів у ОВР використовують на практиці?
5. Назвіть основні типи ОВР?
6. Що називають окисно-відновним потенціалом?
7. З якою метою використовують стандартний водневий електрод?
8. Проаналізуйте ряд активності металів.
9. За яким рівнянням можна визначити окисно-відновний потенціал?
10. Яким чином розраховують константу рівноваги ОВР?

## Розділ 10. Електрохімічні процеси

### 10.1. Класифікація електрохімічних процесів

Розділ хімії, що вивчає окисно-відновні процеси під дією електроенергії і зумовлює виникнення електричної енергії, називають **електрохімією**. Всі електрохімічні процеси поділяють на три **види**:

- отримання постійного електричного струму шляхом проведення окисно-відновних реакцій (ОВР) (так звані *первинні хімічні джерела струму*, або *гальванічні елементи*);
- проведення ОВР під дією зовнішнього джерела постійного електричного струму – *електроліз*;
- перетворення: "хімічна енергія ↔ електрична енергія" і збереження електричної енергії в формі хімічної енергії (так звані *вторинні хімічні джерела струму*, або *акумулятори*).

### 10.2. Гальванічні елементи

Для отримання постійного електричного струму за рахунок проведення ОВР використовують пристрої, які називають **гальванічними елементами**. Конструктивні елементи типового гальванічного елемента відображені на рис. 10.1.

На рис. 10.1 позитивний електрод (1) називають *катодом*, який виготовляють з металів, сплавів, хімічних сполук або певних сумішей, що мають високий позитивний потенціал і відновлюються під час роботи гальванічного елемента. Негативний електрод (2) називають *анодом*, який виготовляють із сильних відновників і який у ході роботи окислюється. У ємності (3) знаходиться *електроліт* (4), яким можуть виступати розчини кислот, лугів, солей, а також розплави або тверді речовини, які здатні забезпечити рух заряджених частинок (*іонів*) і беруть участь в електродних процесах. Очевидно, електроліт повинен мати хорошу електропровідність і бути неагресивним до електродів. *Діафрагма* (5) виконується напівпроникною і служить певним сепаратором, що розділяє катодну частину електроліту (католіт) і анодну (аноліт). Діафрагма виготовляється з інертних матеріалів з відкритою пористістю.

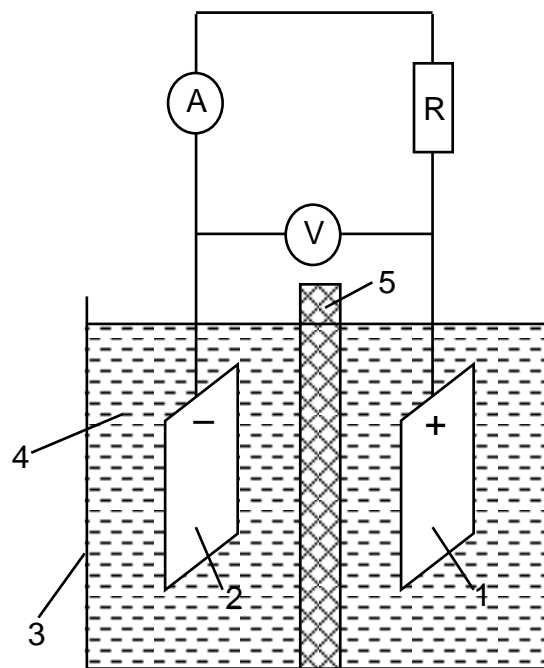


Рис. 10.1. **Конструкція гальванічного елемента**

Різноманітність можливих речовин, матеріалів конструктивних елементів і типів електролітів передбачає величезний асортимент гальванічних елементів. Разом з тим деякі види гальванічних елементів є типовими, мають іменні назви та є зручні для аналізу електрохімічних процесів. Розглянемо роботу деяких видів гальванічних елементів.

### 10.2.1. Гальванічний елемент Даніельса – Якобі

Схема гальванічного елемента наведена на рис. 10.2. У двох різних ємностях (1) розміщені електроди з Zn (2) і Cu (3). Електролітами є водні розчини купрум (II) сульфат і цинк сульфат з концентрацією  $c_M = 1$ . Електроди об'єднані електричним ланцюгом з вольтметром (4) і ключем (5). Електроліти мають можливість до з'єднання за допомогою П-подібної трубки (6).

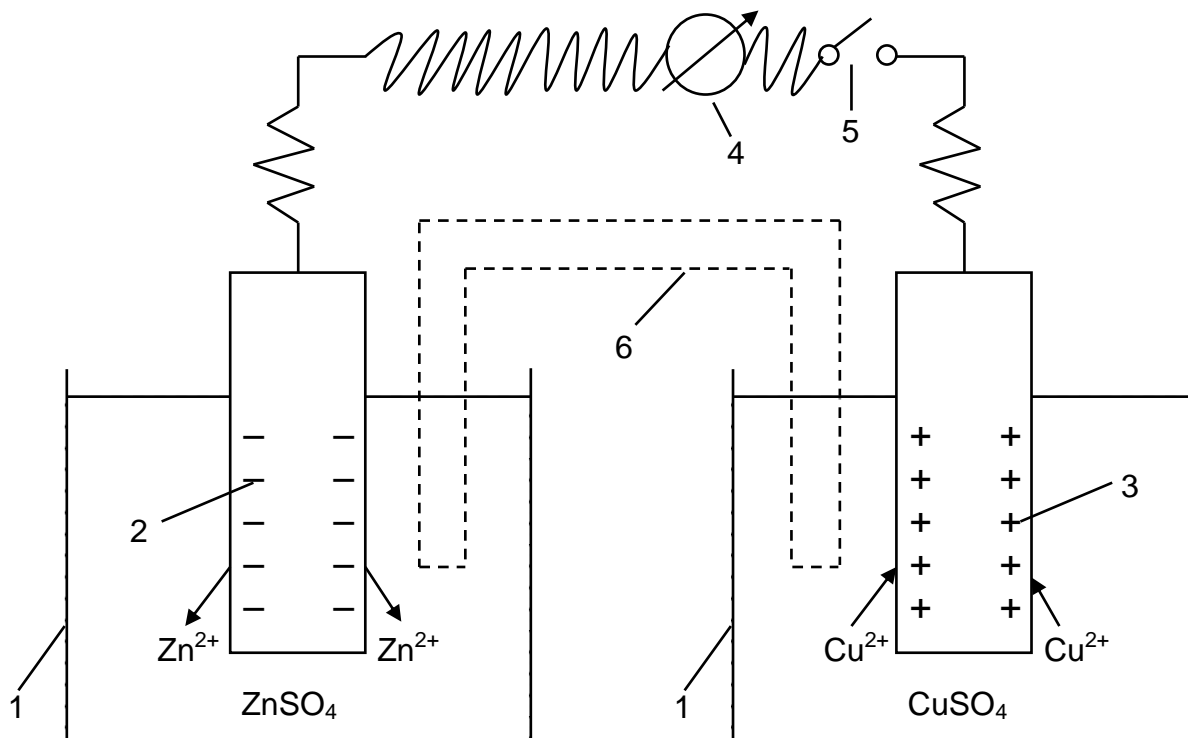
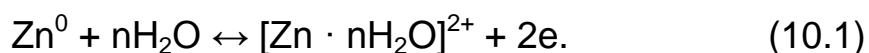


Рис. 10.2. Гальванічний елемент Даніельса – Якобі

У ємності з цинковим електродом під дією полярних молекул води цинк буде гідратувати (окислюватися) і в формі іонів переходити в розчин:



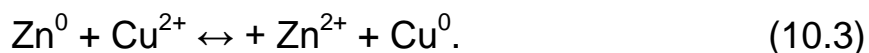
Водночас електрони будуть накопичуватися на поверхні пластини, а іони цинку будуть створювати навколо пластини приелектродний шар. Такий процес відбуватиметься до встановлення динамічної рівноваги, яка для стандартних умов ( $c_M = 1$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ) забезпечує значення стандартного електродного потенціалу  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ V}$ .

У ємності з мідним електродом процес іде інакше через положення міді в ряду активності металів (табл. В. 2 додатку В) – купрум розташовується після гідрогену, що відповідає позитивному значенню стандартного електродного потенціалу:  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$ . Отже, іони купруму від дисоціації  $\text{CuSO}_4$  будуть осідати на платині, заряджаючи її позитивно, а  $\text{SO}_4^{2-}$  – іони будуть утворювати приелектродний шар:  $\text{Cu}^{2+} (\text{розчин}) \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} (\text{твердий})$ . Зі встановленням динамічної рівноваги заряд пластини буде  $+0,34 \text{ В}$ .

У підсумку, пластина з цинку матиме заряд  $-0,76 \text{ В}$ , а мідна  $+0,34 \text{ В}$ . У замиканні ланцюга це забезпечує різницю потенціалів і змушує електрони рухатися від цинкової до мідної пластини. Таким чином виникає спрямований рух електронів – **електричний струм**. Разом з тим, рівноважні процеси змінюються відповідно до принципу Ле-Шательє, і рівновага в електродному процесі зсувається вправо, тобто буде розвиватися подальше окиснення цинку та накопичення іонів  $\text{Zn}^{2+}$  у приелектродному шарі. Навпаки, електрони після переходу з цинкової пластини на мідну відновлюватимуть іони купруму на пластині. Відповідно, мідь осяде, а в приелектродному шарі накопичаться іони  $\text{SO}_4^{2-}$ :  $\text{Cu}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Cu}^0$ . Накопичені іони  $\text{Zn}^{2+}$  у приелектродному шарі першої ємності й іони  $\text{SO}_4^{2-}$  – у другій будуть гальмувати відповідні електродні процеси, і в якийсь момент рух електронів на зовнішньому провіднику припиниться. Отже, електричний струм буде спостерігатися лише певний час. Для збільшення цього часу слід усунути перешкоди (надлишок  $\text{Zn}^{2+}$  і  $\text{SO}_4^{2-}$  з відповідних приелектродних шарів). Таким рішенням може бути сполучення ємностей родинним сольовим містком за допомогою П-подібної трубки, що заповнена дистильованою водою або електролітом. Тут іони  $\text{Zn}^{2+}$  і  $\text{SO}_4^{2-}$  взаємодіятимуть між собою, і перешкоду в протіканні електричного струму буде усунуто. Але слід розібратися, який з іонів ( $\text{Zn}^{2+}$  або  $\text{SO}_4^{2-}$ ) буде рухатися в П-подібній трубці. Очевидно, що це той іон, який сильніше притягується до своєї пластини:  $\text{Zn}^{2+}$  – с потенціалом  $-0,76 \text{ В}$ , а іони  $\text{SO}_4^{2-}$  – з меншим потенціалом  $-0,34 \text{ В}$ . Тому іони  $\text{SO}_4^{2-}$  будуть рухатися П-подібною трубкою з другої ємності в першу і там з'єднуватися з іонами цинку:



Реакція (10.2) забезпечує усунення перешкод (окиснення цинку та відновлення купруму з осадженням на пластині) для тривалої реалізації реакції (10.1). У цілому процес відповідає рівнянню реакції:



Процес (10.3) буде йти до повного розчинення (окиснення) цинку або відновлення купруму. У цьому процесі можна виділити зовнішній і внутрішній етапи:

зовнішній:  $(-)\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \parallel \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu} (+)$ ;

внутрішній:  $(-)\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4 \parallel \text{ZnSO}_4 \mid \text{Zn} (+)$ .

У зовнішньому етапі процесу електрони рухаються від цинкової пластини (катода) до мідної пластини (анода). Загалом, більш активний метал є катодом, а більш пасивний – анодом. У внутрішньому етапі процесу іони  $\text{SO}_4^{2-}$  рухаються від цинкової до мідної пластини, тобто купрум – катод, а цинк – анод.

Електрорушійною силою (ЕРС) гальванічного елемента називають максимальну різницю потенціалів, яку може забезпечити цей гальванічний елемент. Наприклад, у розібраному випадку:

$$\text{ЕРС} = E_{\text{катод}} - E_{\text{анод}} = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ (В)}.$$

Фактично ЕРС визначається різницею нормальних (стандартних) електродних потенціалів. Під час роботи гальванічних елементів окисно-відновні реакції можуть протікати з виділенням газоподібних речовин ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  та ін.), які здатні адсорбуватися на електродах і створювати додаткові перешкоди протіканню електрохімічних процесів, тоді знижується ЕРС. У таких випадках говорять про **хімічну поляризацію** і вона може бути *катодною* або *анодною*. У гальванічному елементі Даніельса – Якобі виникає катодна поляризація, і для її усунення в електроліт додатково вводять **деполяризатори** – речовини, що усувають гази з поверхні електрода. Якщо газ має відновну здатність, то деполяризатор вибирають з окиснювачів ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{KClO}_3$  та ін.), а якщо газ має окиснювальні здібності – з відновників, наприклад:  $\text{KNO}_2$ . Крім того, рідкі електроліти не завжди зручні для застосування і більш поширені загущені або сухі (напівсухі) електроліти.

### 10.2.2. Гальванічний елемент Лекланше

Уперше гальванічний елемент Лекланше, запропонований в 1887 р., знайшов широке застосування завдяки простоті та габаритам, що допускають індивідуальне використання. У побутовому застосуванні цей вид гальванічного елемента отримав назву "батарейка". Конструкція такого гальванічного елемента подана на рис. 10.3.

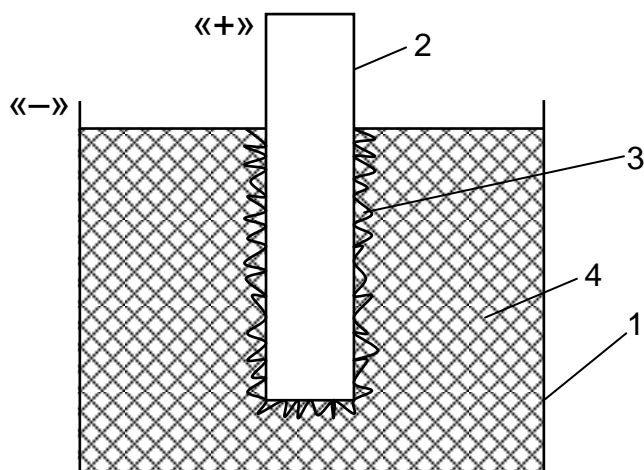
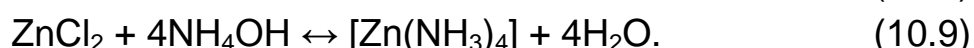


Рис. 10.3. Гальванічний елемент Лекланше

На рис 10.3 корпус (1) виконаний з Zn (анод), катодом (2) слугує графітовий стрижень, навколо якого знаходиться паста з  $MnO_2$  (3), а основним електролітом водний розчин  $NH_4Cl$  (4), загущений крохмалем або желатином.

У ході роботи гальванічного елемента Лекланше відбуваються такі електрохімічні процеси:



Характерне значення ЕРС у процесі 1,4 – 1,6 В. Такі елементи можна об'єднати в послідовну збірку та збільшити ЕРС у кратності числа елементів у збірці. Для цього прагнуть збільшити необхідну **електричну**



**ЄМНІСТЬ** – кількість електрики, що отримується з одиниці маси гальванічного елемента.

### 10.2.3. Концентраційні гальванічні елементи

Різницю потенціалів між анодом і катодом можна регулювати не тільки за рахунок різниці їх стандартних електродних потенціалів, а й іншим способом – зміною концентрації електроліту з однаковим матеріалом обох електродів. Нагадаємо, що електродний потенціал залежить від концентрації окисненої і відновної форм електроліту. Тому обидва електроди можуть бути з того самого металу, але поміщати їх слід у водний розчин солі цього металу з різною концентрацією. Той електрод, який буде в контакті з більш концентрованим електролітом, матиме вищий електродний потенціал і буде виступати катодом, а інший – анодом. Як приклад розглянемо рис. 10.4, коли дві цинкові пластини знаходяться в ємностях з електролітом з водного розчину  $ZnSO_4$  з концентраціями  $0,01 (c_M^I)$  і  $10,00 (c_M^{II})$ .

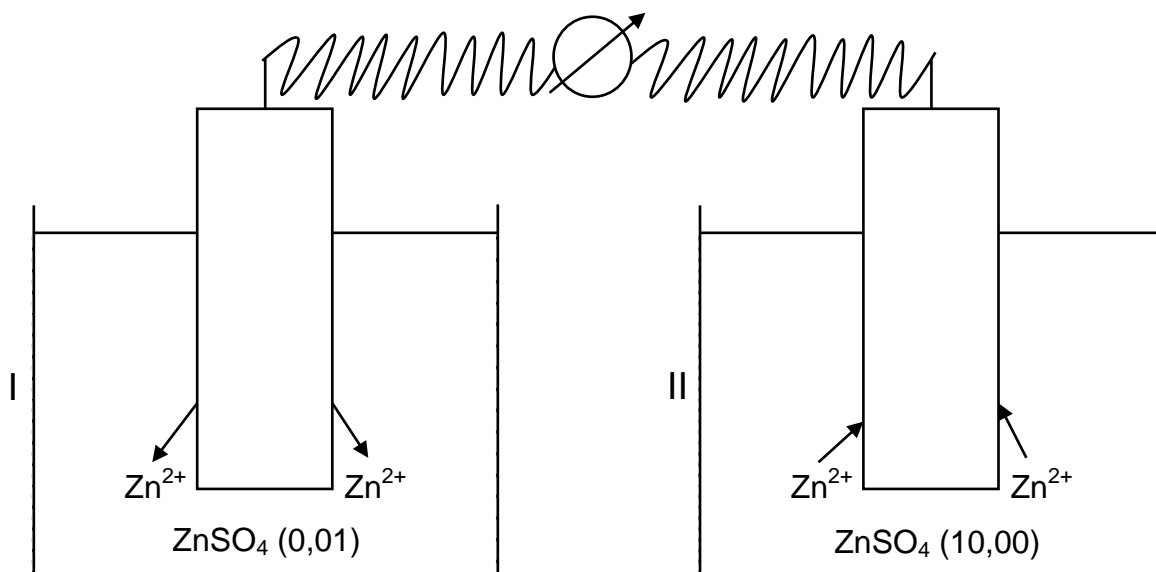


Рис. 10.4. Концентраційний гальванічний елемент  
( $Zn^0 - 2e \leftrightarrow Zn^{2+} + 2e$ )

Електродний потенціал цинку в розчинах його солей підпорядковується рівнянню Нернста, його окислена форма – іони  $Zn^{2+}$ , відновлена – металевий цинк. Отже, концентрацію відновленої форми у написанні рівняння Нернста треба приймати дорівненою одиниці:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\text{I}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{1 \cdot 10^{-2}}{1} = -0,82 \text{ (В)};$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\text{II}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{10}{1} = -0,73 \text{ (В)}.$$

У разі замикання ланцюга (див. рис. 10.4) виникає різниця потенціалів і буде протікати постійний електричний струм завдяки руху електронів від пластини I до пластини II. Катод – пластина I, розміщена в електродолі з меншою концентрацією, анод – пластина II:

$$E_{\text{PC}} = -0,73 - (-0,82) = 0,09 \text{ (В)}.$$

Як бачимо, різниця концентрацій у нашому прикладі 1 000 кратна (10,00 / 0,01), а значення  $E_{\text{PC}}$  дуже мале (всього 0,09 В). Саме цією обставиною обмежене практичне застосування такого типу гальванічних елементів. Однак на практиці часто доводиться зустрічатися з мимовільним виникненням таких гальванічних елементів. Вони є причиною корозії різних металоконструкцій.

Зазначимо характерні риси гальванічних елементів: хімічна енергія речовин безпосередньо переходить в електричну; високий коефіцієнт корисної дії (80% і вище), тому що втрати обмежені в основному нагріванням електродів, провідників і електродоліту.

#### **10.2.4. Паливні гальванічні елементи**

Ідея створення належить В. Оствальду (1894 р.) і полягає в тому, щоб не спалювати паливо, а забезпечувати протікання окисно-відновної реакції в гальванічному елементі. Тобто мова йде про електрохімічні (паливні) генератори електроенергії. У них активні матеріали (пальне й окиснювач) розташовують за межами гальванічного елемента і подають на електроди під час роботи, а продукти реакцій постійно видаляють з реакційної зони. Електроди лише забезпечують протікання реакцій і слугують струмопровідниками та не змінюються. Активними видами палива є газоподібні або рідкі відновники (водень, гідразин, метанол і т.п.). Нині створені лише окремі види паливних гальванічних елементів: воднево-кисневий, пероксидно-гідразіновий, метанола-кисневий і деякі інші.

Основні області застосування – космічні та глибоководні апарати. Принцип їх дії розглянемо на прикладі киснево-водневого паливного гальванічного елемента (рис. 10.5).

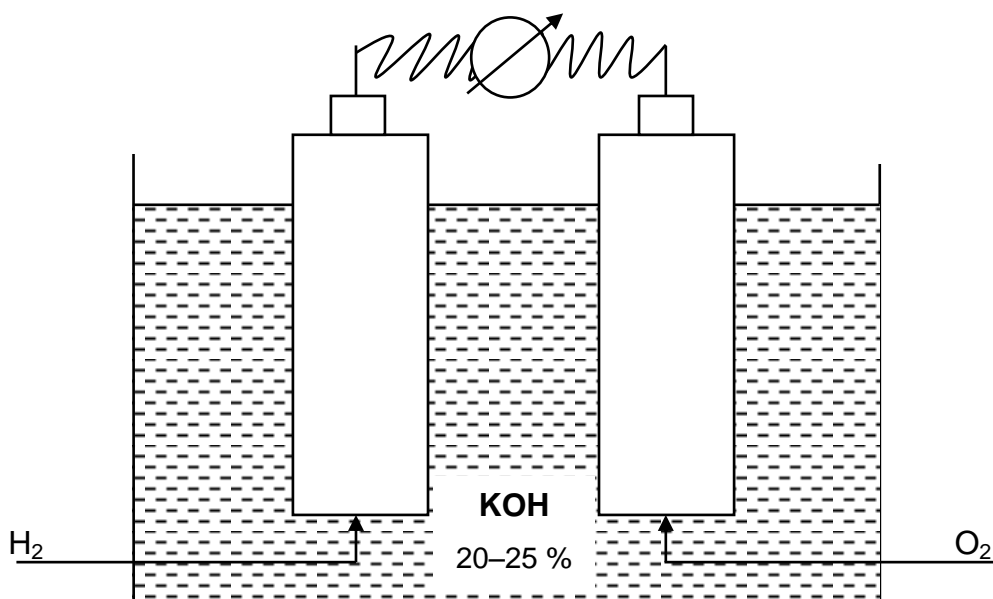
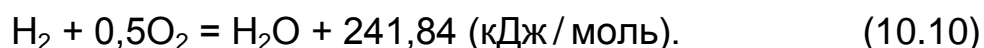


Рис. 10.5. Паливний гальванічний елемент

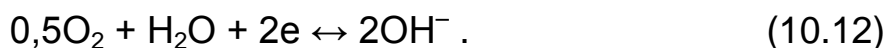
Окисно-відновна реакція між киснем і воднем має значний екзотермічний ефект:



У гальванічному елементі (див. рис. 10.5) катод і анод виконані з пористої платини, гази ( $\text{O}_2$  і  $\text{H}_2$ ) адсорбуються на її поверхні, утворюючи кисневий і водневий електроди. У електроліті – водному розчині КОН відбувається дисоціація на  $\text{K}^+$  і  $\text{OH}^-$ , що шляхом з'єднання електродів забезпечує анодний процес:



Електрони, що виділилися, в (10.11) будуть переміщатися зовнішнім провідником до кисневого електроду та забезпечувати катодний процес (ККД > 90 %):



Сумарний процес:



Перспективи розвитку цього виду гальванічних елементів обумовлені екологічною чистотою, але, як і у всіх інших паливних гальванічних елементах, у них є істотний недолік – незворотність процесів, що призводить до їх одноразового використання.

Асортимент сучасних гальванічних елементів дуже значний. Усі вони можуть бути умовно розділені на дві групи: активні (в них електроди постійно контактують з електролітом) і активовані (резервні) – заливка або заповнення електроліту здійснюється перед експлуатацією. Серед активних виділяють: з водневим або загущеним, неводним (апротонним), розплавленим і твердим електролітом.

### 10.3. Електроліз

**Електроліз** – це сумарний процес, який об'єднує окислювально-відновні реакції на електродах під впливом зовнішнього джерела постійного електричного струму. Пристрої для проведення електролізу називають електролізерами. *Електролізер* – ємність з електролітом, в якій поміщені електроди, на яких відбуваються: відновлення – на катоді та окиснення – на аноді. Як приклад розглянемо електроліт – розплав  $\text{MgCl}_2$ , в який занурені електроди, і через них подається постійний електричний струм. У розплаві  $\text{MgCl}_2$ , як і у водному розчині, буде відбуватися дисоціація солі на іони  $\text{Mg}^{2+}$  і  $\text{Cl}^-$ ; катіони  $\text{Mg}^{2+}$  рухатимуться до катода, а аніони  $\text{Cl}^-$  – до анода. На електродах реалізується окисно-відновна реакція:

на катоді:  $\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Mg}^0$  (відновлення);

на аноді:  $2\text{Cl}^- - 2\text{e} \leftrightarrow \text{Cl}_2^0$  (окиснення);

сумарно:  $\text{Mg}^{2+} + 2\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{Mg}^0 + \text{Cl}_2^0$ .

Характер процесів у електролізі фактично протилежний процесам під час роботи гальванічного елемента. В основу електролізу закладені два закони Фарадея.

**I закон Фарадея.** Маса речовин, що виділяються на електродах, прямо пропорційні кількості електрики, яку пропущено через електроліт:

$$m_T = k_e \cdot G, \quad (10.14)$$

де  $m_T$  – маса речовини, яка теоретично може виділитися на електродах (г);  
 $G$  – кількість електрики (Кл);

$k_e$  – електрохімічний коефіцієнт речовини, який відображає масу речовини, що виділяється на електродах під час пропущення 1 Кл кількості електрики (г/Кл).

Нагадаємо, що заряд електрона  $1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл; один моль електронів вміщує  $6,023 \cdot 10^{23}$  електронів, і тому 1 моль електронів має заряд:  $1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 96\,487$  (Кл). Тому для виділення однієї еквівалентної маси будь-якої речовини теоретично необхідно пропустити 96 487 Кл електрики або за годину (зручніше для практики):  $96\,487 / 3600 = 26,8$  (А / год). Значення кількості електрики 96 487 Кл називають **числом Фарадея** і зазвичай позначають символом  $F$ .

**II закон Фарадея.** У процесі пропущення однакової кількості електрики через різні електроліти маси речовин, що виділяються на електродах, прямо пропорційні їх еквівалентним масам:

$$m_1 / m_2 = E_1 / E_2, \quad (10.15)$$

де  $m_1, m_2$  – маси речовин (г);

$E_1, E_2$  – еквівалентні маси цих речовин (г/екв.).

Досить часто обидва закони Фарадея застосовують в об'єднаній формі з формулюванням: кількість еквівалентних мас речовин, що виділяються в електролізі на електродах, прямо пропорційні кількості пропущеної електрики й обернено пропорційні числу Фарадея. Відповідне рівняння має вигляд:

$$n = G / F, \quad (10.16)$$

де  $n$  – число еквівалентних мас речовин.

У цьому розрахунку враховують:  $G = I \cdot t$ , де  $I$  – сила струму, А;  $t$  – час протікання струму через електроліт в електролізері, год;  $n = m / E$ ;  $F = 96\,487$  Кл = 26,8 А / год. Тоді:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot E}{F} = \frac{I \cdot t \cdot E}{26,8}. \quad (10.17)$$

Часто враховують і можливість протікання на електродах побічних реакцій, що означає виділення реальної або фактичної маси речовини  $m_{\text{ф}}$  завжди в меншій кількості, ніж теоретично можлива. Співвідношення  $m_{\text{ф}} / m_{\text{т}}$  зазвичай виражають у відсотках і називають **виходом за струмом** (BC) – це своєрідний коефіцієнт корисної дії в електролізі:

$$BC = \frac{m_{\text{ф}} \cdot E}{I \cdot t \cdot E} \cdot 100 \%. \quad (10.18)$$

Електроліз також вимагає підведення до електродів постійного електричного струму з певною напругою, яку називають **потенціалом виділення (розкладання) речовин** – це та мінімальна напруга, яка здатна підтримувати безперервність процесу. Потенціал виділення можна розрахувати (теоретично  $U_{\text{т}}$ ) за різницею стандартних електродних потенціалів речовин, які виділяються на електродах. Фактично завжди потрібна більш висока напруга, ніж теоретично розрахована. Різницю фактичної і теоретичної напруг виділення ( $\Delta U$ ) називають **перенапругою**, і чим більше  $\Delta U$ , тим менше вихід по струму (BC). Перенапруження обумовлене втратами напруги: у зовнішньому електричному колі на електродах, в електроліті, в результаті поляризації електродів. Для зниження значення  $\Delta U$  застосовують товсті струмопровідні провідники (шини), електроди з великим поперечним перерізом і високу електропровідність; електроліт підбирають з максимальною електропровідністю, що вимагає меншу кількість застосовуваних деполяризаторів.

Типи електролізу можуть установлюватися за різними класифікаційними ознаками: за видом електроліту (водні розчини або розплави), за видом електродів (інертні електроди або активний анод) та ін. У свою чергу, класифікація може і далі заглиблюватися. Наприклад, електроліз на інертних електродах можна розподіляти на: водні розчини безкисневих кислот і їх солей (крім HF); електроліз кисневмісних кислот і їх солей (у т. ч. HF).

Для з'ясування сутності процесів розглянемо три характерні приклади електролізу.

*Приклад 1.* Електроліз NaCl, електроліт – водний розчин, електроди інертні.

У водному розчині NaCl дисоціює на  $\text{Na}^+$  і  $\text{Cl}^-$ . Вода, хоча є слабким електролітом, також частково дисоціює на  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$ . З приєднанням

до електродів джерела постійного струму виникає спрямований рух іонів:  $\text{Na}^+$  і  $\text{H}^+$  – до катода,  $\text{OH}^-$  і  $\text{Cl}^-$  – до анода.

Крім того, через полярність молекул води виникає їх визначена орієнтація у електродів:

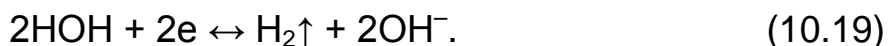
боком з надлишком "+" заряду – до катода,

боком з надлишком "-" заряду – до анода.

За довідником знаходимо значення нормальних електродних потенціалів:

$$E_{\text{Na}^+}^0 = -2,71 \text{ В}; E_{\text{Cl}^-}^0 = -1,36 \text{ В}; E_{\text{H}^+}^0 = -0,413 \text{ В}; E_{\text{OH}^-}^0 = 0,4 \text{ В}; E_{+\text{НОН}}^0 = -0,83 \text{ В}; E_{-\text{НОН}}^0 = 0,83 \text{ В}.$$

На катоді повинні розряджатися насамперед частки з негативним і мінімальним за модулем значенням електродного потенціалу, тобто  $\text{H}^+$ :  $\text{H}^+ + e = \text{H}$ ,  $\text{H} + \text{H} = \text{H}_2\uparrow$ . Але концентрація іонів  $\text{H}^+$  дуже мала ( $1 \cdot 10^{-7}$  моль / л); вона набагато менше концентрації води, тобто  $c_{\text{H}^+} \ll c_{+\text{НОН}}$ . Тому саме диполі води  $+\text{НОН}$  будуть розряджатися з виділенням водню:



На аноді повинні розряджатися іони, електродний потенціал яких позитивний і мінімальний за модулем, тобто  $\text{OH}^-$ :  $4\text{OH}^- - 4e = \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ . Однак концентрація іонів  $\text{OH}^-$  дуже мала ( $1 \cdot 10^{-7}$  моль / л) і набагато менша, ніж концентрація диполів води  $-\text{НОН}$  ( $c_{\text{OH}^-} \ll c_{-\text{НОН}}$ ). Тому саме диполі  $-\text{НОН}$  будуть розряджатися:



Якщо анод виконаний з графіту, то він адсорбує кисень і виникає явище поляризації анода, супроводжуваного ростом потенціалу розкладання води (від 0,83 В до 1,5 – 1,7 В) і, відповідно, збільшенням потенціалу виділення хлору. Тому на аноді буде виділятися хлор, а не кисень:

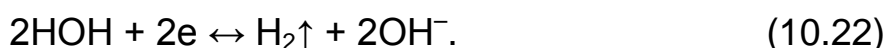


Таким чином, на катоді виділяється водень, на аноді – хлор, а в розчині іони  $\text{OH}^-$  з'єднуються з  $\text{Na}^+$ , утворюючи  $\text{NaOH}$ . Фактично виходять три важливі продукти, а електроліз водних розчинів хлоридів лужних

металів є основою для отримання  $\text{Cl}_2$  і лугів, витіснивши в промисловості інші хімічні методи.

*Приклад 2.* Електроліз  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , електроліт – водний розчин, електроди інертні.

У водному розчині  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  дисоціює на  $2\text{Na}^+$  і  $\text{SO}_4^{2-}$  іони, вода також частково дисоціює на  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$ . З підключенням постійного струму починається рух заряджених частинок: катіони  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$  і диполі  $+\text{HON}$  рухаються до катода, і як в попередньому прикладі, забезпечується:



Аніони  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  і диполі  $-\text{HON}$  рухаються до анода. Потенціали їх розрядження:  $E_{\text{SO}_4^{2-}}^0 = 2,01 \text{ В}$ ;  $E_{\text{OH}^-}^0 = 0,401 \text{ В}$ ;  $E_{-\text{HON}}^0 = 0,83 \text{ В}$ . Порівняння цих значень дає підставу вважати, що повинен розряджатися іон  $\text{OH}^-$ , але через малу концентрацію розряджаються диполі води:



Анодна поляризація через адсорбцію  $\text{O}_2$  на графіті підвищує потенціал розкладання води до  $1,5 - 1,7 \text{ В}$ , але це значення нижче, ніж у  $\text{SO}_4^{2-}$ . Тому кисень все-таки буде виділятися на аноді, а  $\text{SO}_4^{2-}$  залишатиметься в розчині, де також залишилися іони  $\text{Na}^+$ . Фактично  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  залишається без змін, а йде лише розкладання води за сумарним процесом (10.22 + 10.23):



Зазначимо, що теоретично неможливо електролізом водних розчинів солей виділити метали, нормальний електродний потенціал яких менше  $-0,413 \text{ В}$ ; тобто  $E_{\text{H}^+}^0$ , тому буде виділятися водень. Зокрема,  $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ В}$  і залізо вже не можна отримати цим методом; відповідно, не можна отримати і метали, що стоять у ряді напруг вище заліза. На практиці вдається отримувати електролізом водних розчинів солей метали, що стоять у ряді напруг нижче алюмінію. У цьому відіграє роль катодна поляризація за рахунок адсорбції  $\text{H}_2$ , що підвищує потенціал виділення водню до  $-1,5 - 1,7 \text{ В}$ , а  $E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1,66 \text{ В}$ .



*Приклад 3.* Електроліз водних розчинів солей з активним анодом: електроліт – водний розчин NiSO<sub>4</sub>, катод – графіт, анод – металевий Ni.

У електроліті відбувається дисоціація NiSO<sub>4</sub> і частково води:



З підключенням джерела постійного струму Ni<sup>2+</sup>, H<sup>+</sup> і диполі +НОН рухаються до катода; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup> і диполі –НОН – до анода. На катоді буде виділятися нікель, оскільки E<sub>Ni<sup>2+</sup>/Ni</sub><sup>0</sup> = –0,23 В, E<sub>2H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub></sub><sup>0</sup> = –0,413 В, E<sub>+НОН</sub><sup>0</sup> = –0,83 В:



До анода підійдуть аніони SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup> і диполі –НОН, але переважає розчинення нікелю, оскільки потенціал цього процесу зворотний за знаком E<sub>Ni<sup>2+</sup>/Ni</sub><sup>0</sup>, т.е. E<sub>Ni/Ni<sup>2+</sup></sub><sup>0</sup> = +0,23 В:



Тому на катоді нікель виділяється, а Ni-анод розчиняється, тобто відбувається "перекачування" нікелю між двох електродів. Цей вид електролізу дуже ефективний для **рафінування** (очищення від домішок) металів, особливо кольорових, а також для нанесення покриттів на інші метали та неметали. Розглянемо принцип рафінування міді. Чорнову мідь отримують пірометалургічним методом; у ній міститься до 2 % домішок, про що говорить її назва. Домішки в чорновій міді – це рідкісні та дорогі цінні метали, в основному електролітом є водний розчин CuSO<sub>4</sub>, катод – чиста мідь, анод – чорнова мідь.

На катоді йде відновлення:



а на аноді – окиснення:



Фактично йде розчинення чорнової міді й осідання чистої міді на катоді. У електроліті у ході розчинення чорнової міді накопичуються домішки, які осідають на дно електролізера у вигляді **шламу**. Цей шлам є вихідною

сировиною для отримання рідкісних і дорогоцінних металів, вартість такого шламу набагато перевищує витрати на рафінування.

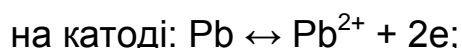
Для гальванічних покриттів використовують Zn, Cd, Cu, Ni, Cr, Sn, Pb, Ag, Au, Pd, Ro та інші. Умовно їх розподіляють на функціональні та захисні. До *функціональних* відносять покриття, які можуть забезпечити певне призначення, наприклад: електропровідність. *Захисні покриття* можуть поділятися на анодні (захищають підложку електролітично, тобто  $E_{\text{покриття}}^0 > E_{\text{підложки}}^0$ ; наприклад: Zn на міді) та катодні (захищають підложку механічно, ізолюючи від корозійного впливу зовнішнього середовища; наприклад: Cu на залізі). Найчастіше використовують покриття, які поєднують багато корисних властивостей і бажані експлуатаційні характеристики.

## 10.4. Акумулятори

**Акумулятори** – це пристрої для перетворення електричної енергії в хімічну та у зворотному порядку, а також для заощадження електричної енергії у вигляді хімічної енергії. Акумулятори називають *вторинними джерелами струму*. У своєму функціонуванні вони об'єднують *принципи роботи гальванічних елементів*:

- з приєднанням постійного джерела струму відбувається електроліз і накопичення електричної енергії;
- з приєднанням споживача до акумулятора реалізується робота у вигляді гальванічного елемента: на катоді – накопичення продуктів відновлення, на аноді – окиснення. У проектуванні акумуляторів виходять з можливості проведення окисно-відновних реакцій, в яких небажані газо- й осадотворення. Виділяють кислотні та лужні акумулятори.

Перші **кислотні акумулятори** запропонував у 1860 р. Г. Планте. Вони знаходять широке застосування завдяки простоті та стабільності роботи. Їх корпус виготовлювався з ебоніту, зараз – з кислотостійких пластмас. Електролітом слугує водний розчин  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (щільність 1,28 – 1,30 г/см<sup>3</sup> або 37,5 – 39 мас. %). Катод виконують з ребристих свинцевих пластин, а анод – з свинцевих решіток, осередки в яких заповнені пастою з  $\text{PbO}_2$ . Зовнішній електричний ланцюг:  $(-)\text{Pb}|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{PbO}_2(+)$ . З приєднанням споживача:



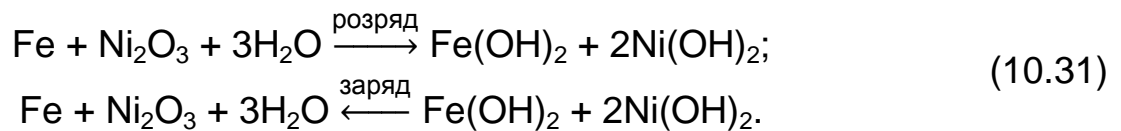
на аноді:  $\text{PbO}_2 + 2e + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ ;

сумарно:  $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\text{розряд}} 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ;

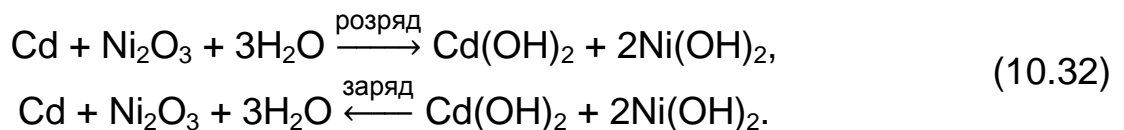
сумарно:  $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \xleftarrow{\text{заряд}} 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

У режимі розряду акумулятор поводить ся як гальванічний елемент (концентрація  $\text{H}_2\text{SO}_4$  зменшується), а в режимі заряду йде електроліз (концентрація  $\text{H}_2\text{SO}_4$  збільшується).

**Лужні акумулятори** знайшли поширення з 1900 – 1901 рр. (В. Юнгер, Т. Едісон) у вигляді залізо-нікелевих акумуляторів. Катодом послугувала ребриста пластина з заліза, анодом – нікелева пластина, покрита пастою  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ . Електроліт – 20 – 24 відсотковий розчин  $\text{KOH}$ . Зовнішній електричний ланцюг:  $(-)\text{Fe}|\text{KOH}|\text{Ni}_2\text{O}_3(+)$ . Сумарний окисно-відновний процес:



Сьогодні спостерігається стійка тенденція до мінімізації акумуляторів через значне зростання потреби в побутових мобільних пристроях. Асортимент акумуляторів дуже значний завдяки різноманітності хімічних елементів для вибору окисно-відновних реакцій, що становлять основу їх працездатності. Багато провідних виробників розробляють кадмій-нікелеві акумулятори, зокрема із зовнішнім електричним колом:  $(-)\text{Cd}|\text{KOH}|\text{Ni}_2\text{O}_3(+)$ . Сумарний електрохімічний процес описується рівнянням:



Важливим показником для акумуляторів є **електроємність** – кількість електрики в А/год, яку здатний запасти акумулятор. Однак стабільно "віддавати" всю ємність він не може, після зниження електроємності ~ на 50 % напруга спадає. Інший важливий показник – **питома енергоємність**, тобто кількість електрики в А/год, яку може запасати акумулятор на одиницю його маси. Не менш важливими показниками для вибору акумулятора є ЕРС, термін служби, питома вартість, вібростійкість, екологічність і т. п.

## 10.5. Корозія металів

Самородні метали в природі зустрічаються вкрай рідко. Найбільш характерною формою існування металів є оксиди – як прості, так і складні. Це просте спостереження вказує на більш високу термодинамічну стійкість оксидів порівняно з відповідними металами. Саме тому для отримання металів людині доводиться відновлювати їх (іноді з дуже високою витратою енергії), а в експлуатації виробів з металів вони будуть схильні до окиснення.

**Корозія** (corrode – роз'їдання) – це процес мимовільного хімічного руйнування (окиснення) металів під дією факторів навколишнього середовища.

Якщо руйнують фактори фізичні, то такий вид корозії називають *ерозією*. Деякі види корозії відносять до конкретних металів. Наприклад, *іржавіння* – термін відповідає корозії заліза та сплавів на його основі. До кольорових металів цей термін застосовують і говорять про їх *кородування*.

Усі види корозії завдають величезної шкоди економікам усіх країн (прямі витрати не менше 3 – 4 % валового національного продукту: заміна машин, конструкцій, деталей, консерваційні заходи і т.п.). Непрямі витрати ще більші, оскільки корозія веде до втрати потужності агрегатів, простоїв у виробництві, аварій, зниження якості товарів, нестабільності проведених процесів, зниження надійності вузлів і точності деталей.

Найчастіше виділяють такі **типи корозії**:

- *рівномірна* – розвивається на поверхні всього металу. Оцінюється на глибині, що дозволяє класифікувати метали та сплави: якщо менше 0,15 мм / рік, то з високою корозійною стійкістю; якщо 0,15 – 1,5 мм / рік – із середньою корозійною стійкістю; більше 1,5 мм / рік – непридатні до експлуатації;

- *місцева* – на окремих ділянках поверхні;

- *мікроскопічна* (пітинг) – у локальних місцях (точках), мікротріщинах вглиб металу;

- *селективна* (вибіркова) – один з компонентів сплаву кородує значно сильніше інших;

- *міжкристалічна* – активно розвивається між зернами полікристалів, часто за наявності в металевих виробках механічної напруги; характерна тим, що прихована від безпосереднього спостереження і цим особливо небезпечна;

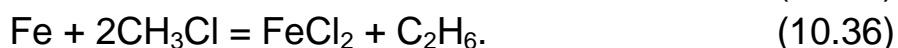
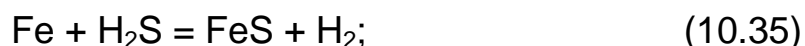
- *транскристалічна* – розвивається вглиб через окремі кристали, зачіпаючи межі полікристалічних зерен; характерна для виробів, експлуатованих в умовах дії циклічних і розтягувальних деформацій.

Часто виділяють хімічну, електрохімічну, біохімічну корозію і корозію змішаного типу.

**Хімічну корозію** розрізняють на:

- *газову* ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , пари органіки і т.п.);
- *високотемпературну* (характерне утворення оксидних плівок – як пухких, так і щільних, що може бути використано для ізоляції: наприклад, Zn и Al);
- *у неводних середовищах* (наприклад,  $\text{Fe} + 2\text{CH}_3\text{COOH} = \text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\uparrow$ ).

Для **газової корозії** запишемо типові види реакцій:



Розглянемо докладніше деякі приклади **електрохімічної корозії**. Для її виникнення потрібен електроліт, і вона реалізується за рахунок мимовільного утворювання *гальванічних пар (гальванопари)* – конденсація атмосферної вологи на металевих поверхнях, утворення розчинів у місці експлуатації і т.п. (рис. 10.6).

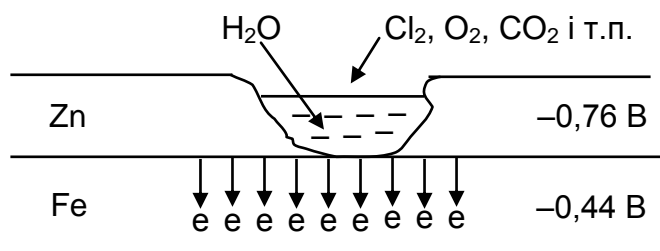


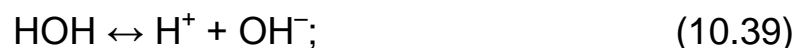
Рис. 10.6. Утворення гальванопари Zn – Fe

Типові умови утворення гальванопар: під час контакту двох різних металів із загальним електролітом; під час контакту металу з електролітом різної концентрації; під час контакту металу з різним ступенем механічної напруги з електролітом.

Ілюстрація умов утворення гальванопар першого типу подана на рис. 10.6, де вода в дефекті покриття (Zn) утворює електроліт, який замикає гальванопари Zn – Fe. І цинк, і залізо можуть віддавати електрони в електроліті:



Різниця стандартних потенціалів зрушує рівновагу реакції (10.37) вправо, а реакції (10.38) – вліво, тобто більш пасивний метал (Fe) захищений активною корозією Zn. Подальші процеси в покритті реалізуються за реакціями:



У розчині буде накопичуватися  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , а водень буде виділятися в атмосферу.

Проаналізуємо тепер протилежний варіант, коли покриття на Fe з більш пасивного металу, наприклад олова (рис. 10.7).

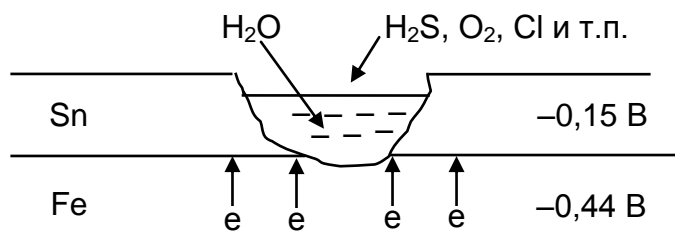


Рис. 10.7. Утворення гальванопари Sn – Fe

У зв'язку з тим, що  $|-0,44| > |-0,15|$ , то електрони з феруму будуть переходити в покриття, і в реакції (10.42) зсувається рівновага вліво, а в реакції (10.43) – вправо:



Таким чином, буде руйнуватися основний шар (Fe), а покриття залишиться в цілісності, тобто корозія йде під шаром покриття з наявним дефектом. У таких ситуаціях не можна допускати дефектів покриття.

Розглянуті випадки (див. рис. 10.6 і 10.7) дозволяють узагальнити ситуацію: у контакті двох металів з електролітом активніший з них буде анодом, а більш пасивний – катодом, захищеним від корозії.

Крім покриттів, для захисту від корозії широко застосовують електричний метод. Накладений на метал (Me) електричний потенціал зрушує рівновагу в реакції загального вигляду вліво:



Таким чином, рівновага, яка зсувається, забезпечує захист від корозії.

**Біохімічна корозія** відбувається електрохімічним шляхом під впливом продуктів життєдіяльності мікроорганізмів.

**Корозія змішаного типу** (атмосферна) – це корозійне руйнування конструкцій, обладнання, споруд, що експлуатують в приземній частині атмосфери. Атмосферну корозію за ступенем зволоженості прийнято поділяти на суху, вологу та мокру. Волога та мокра корозія протікають за електрохімічним механізмом, а суха – за хімічним.

Для захисту від корозії реалізують також такі методи, як: катодний захист, протекторний захист і електродренаж.

У *катодному захисті* до металу, що знаходиться в ґрунті, підключають негативний полюс джерела постійного струму, а позитивний – до додаткового електрода (зазвичай – залізний брус, віддалений від металевого захищеного об'єкта). Струм від додаткового електрода протікає через вологий ґрунт (електроліт) до металевої захищеної конструкції.

*Протекторний захист* передбачає під'єднання до металевого захищеного виробу, "болванки" з більш активного металу (сплави Al, Mg та ін.). Болванки є протектором, що розчиняються катодом.

*Електродренаж* – це захист металевих конструкцій, покладених у землі, від електрохімічної корозії шляхом відводу від них блукаючого струму. Реалізують його, поєднуючи металевий об'єкт, який треба захищати, з джерелом струму, наприклад, трамвайною рейкою. Фактично на об'єкт, який слід захистити, накладається певний електричний потенціал, що зсуває рівновагу реакції вліво та забезпечує захист від корозії.

**Література:** основна [1; 8], додаткова [9 – 11].

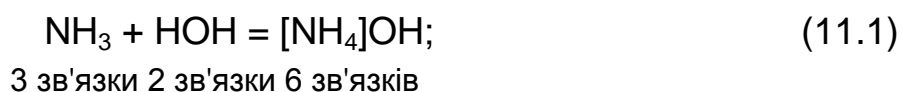
### **Контрольні запитання для самодіагностики**

1. Наведіть класифікацію електрохімічних процесів.
2. Охарактеризуйте типовий гальванічний елемент.
3. Наведіть схему гальванічного елемента Даніельса – Якобі.
4. Наведіть схему гальванічного елемента Лекланше.
5. Поясніть принцип роботи концентраційного гальванічного елемента.
6. Поясніть принцип роботи паливного гальванічного елемента.
7. Роз'ясніть принцип електролізу.
8. Наведіть основні приклади електролізу.
9. Поясніть принцип дії акумуляторів.
10. Наведіть основні види корозії металів.
11. Які існують методи захисту металів від корозії?

## **Розділ 11. Комплексні сполуки та координаційний зв'язок**

### **11.1. Загальні відомості**

Різноманітність типів хімічних реакцій не вичерпується реакціями синтезу, розкладу, заміщення, обміну, окисно-відновними. Існують реакції, характерною особливістю яких є зміна (як правило, збільшення) кількості зв'язків у процесі взаємодії:



Реакції (11.1), (11.2) є типовими **реакціями комплексоутворення**, а продукти – це комплексні або координаційні сполуки, які часто зустрічаються в складноорганізованих біохімічних об'єктах, вітамінах, гормонах, ферментах, гемоглобіні і т. п. До комплексних відносять сполуки, які утворюються з простіших сполук без зміни ступеня окиснення та зі зміною кількості зв'язків за рахунок формування комплексного іона.



Фактично ці сполуки більш високого порядку ієрархії структури, в яких виділяють зовнішню і внутрішню сфери будови. **Зовнішня сфера** представлена звичайними аніонами або катіонами (простими або складними); наприклад:  $[\text{NH}_4]\text{Cl}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3[\text{AlF}_6]$ , де  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}^+$  – зовнішня сфера комплексу. **Внутрішня сфера** представлена складним іоном, який під час запису формули координаційної сполуки виділяють квадратними дужками, зокрема  $[\text{NH}_4]^+$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{AlF}_6]^{3-}$ . Зв'язок між внутрішньою і зовнішньою сферою в комплексних сполуках завжди іонний. У внутрішній сфері виділяють: комплексоутворювачі та ліганди (аденди).

*Комплексоутворювач* може бути представлений будь-яким елементом або його іоном, якщо у них є вільні орбіталі, а їх орбітальний радіус невеликий (частіше – d-елементи і їх іони, а також деякі p-елементи і їх іони). У наведеному прикладі – це  $\text{N}^{3-}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ .

*Ліганди* представлені полярними нейтральними сполуками або іонами з протилежним комплексоутворювачу зарядом. Наприклад:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$  – нейтральні сполуки;  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  – іони.

Для комплексних сполук важливим поняттям є **координаційне число** (КЧ), яке відповідає кількості лігандів, взаємопов'язаних з комплексоутворювачем. Значення КЧ залежить від:

- співвідношення орбітальних радіусів комплексоутворювача та лігандів ( $R_{\text{ко}}$ ,  $R_{\text{л}}$ ): якщо  $R_{\text{ко}} / R_{\text{л}} \leq 0,15$ , значення КЧ = 2; за 0,15 – 0,22 значення КЧ = 3; за 0,22 – 0,41 значення КЧ = 4; якщо 0,41 – 0,76, значення КЧ = 6;
- ступеня окиснення комплексоутворювача. Зазвичай значення КЧ удвічі більше ступеня окиснення комплексоутворювача. Наприклад:  $[\text{Cu}^{+2}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ,  $[\text{Cu}^{+1}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ ,  $\text{K}_2[\text{Zn}^{+2}(\text{CN})_4]$ ; винятками є d-елементи VIII групи – для них значення КЧ переважно дорівнює 6:  $\text{K}_4[\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}^{+3}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{H}_2[\text{Pt}^{+4}\text{F}_6]$ ;
- заряду лігандів: чим він вищий, тим менше значення КЧ; наприклад,  $\text{Na}[\text{AgI}_2]$ ,  $\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}]$ .

## 11.2. Класифікація координаційних сполук

Найчастіше координаційні сполуки класифікують за **типом їх зовнішньої і внутрішньої сфер**:

- *катіонні*, в яких складний комплексний іон є катіоном; наприклад:  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ;

- *аніонні*, в яких складний комплексний іон є аніоном; наприклад:  $\text{H}[\text{BF}_4]$ ,  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ;

- *нейтральні*, в яких немає зовнішньої сфери, вони є лише нейтральним комплексним іоном; наприклад:  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ,  $[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$ ;

- *катионно-аніонні*, в яких неможливо виділити зовнішню і внутрішню сферу, тому що відповідні катіон і аніон є складними комплексними іонами; наприклад:  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]$   $[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ .

Можлива класифікація **за природою лігандів**: *однакові* або *змішані*.  
Приклад координаційної сполуки зі змішаними лігандами:  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Br}]\text{SO}_4$ .

Номенклатура координаційних сполук наразі не вповні сформована. Проте існують певні рекомендації ISO й IUPAC:

1) назву починають з катіона в називному відмінку, як інші сполуки; наприклад:  $\text{K}_2\text{SO}_4$  – калію сульфат;

2) ліганди потрібно називати специфічно:

- заряджені називають латинською назвою із закінченням "о":  $\text{F}^-$  – фторо,  $\text{Cl}^-$  – хлоро,  $\text{Br}^-$  – бромо,  $\text{OH}^-$  – гідроксо,  $\text{NO}^-$  – нітросо,  $\text{NO}_2^-$  – нітро,  $\text{CN}^-$  – ціано,  $\text{S}^{2-}$  – тіо,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  – тіосульфато,  $\text{C}_2\text{H}_4^{2-}$  – оксалато;

- нейтральні називають аналогічно нейтральним молекулам:  $\text{CO}$  – карбоніл,  $\text{NH}_2\text{CH}_3$  – метіламід,  $\text{NH}_2\text{OH}$  – гідроксіламід (виключення:  $\text{H}_2\text{O}$  – аква,  $\text{NH}_3$  – аміно);

3) кількість лігандів указують грецькими цифрами: ди (ді), три, тетра, пента, гекса і т.д.;

4) комплексоутворювач у складі комплексного іона називають українською мовою, наприклад:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  – тетраамінокупрум (II) хлорид, а в складі аніона – на латині із закінченням "ат", наприклад: цинкат, хромат, ферат;

5) назву комплексного іона починають з лігандів, наприклад:  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  – калій гексахлороплатинат (IV);

6) після назви комплексоутворювача вказують римськими цифрами ступінь його окислення, наприклад:  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – калій гексаціаноферат (II),  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – калій гексаціаноферат (III),  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{PO}_4$  – гексаамінохром (III) фосфат;

7) комплексоутворювач у складі нейтральної координаційної сполуки називають українською мовою в називному відмінку, наприклад:  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$  – тетрахлородіаміноплатина (IV);

8) назву комплексного іона вказують разом, одним словом; наприклад:  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  – пентакарбонілферум.

### 11.3. Складання формул комплексних сполук

Комплексні сполуки електронейтральні, що враховується в першу чергу у складанні формули на основі заданих речовин, які містять елемент зі здатністю до комплексоутворення, і групи (аніони), які можуть бути лігандами. Для складання формул треба визначити:

- комплексоутворювач і ступінь його окислення;
- координаційне число, як правило, множенням на два значення ступеня окислення, а для d-елементів VIII групи КЧ = 6 (виняток);
- ліганди та ступінь їх окислення.

Під час запису формули спочатку вказуємо комплексоутворювач; потім праворуч указуємо ліганди, беремо їх в круглій дужці і в нижньому індексі справа відзначаємо їх кількість; позначаємо квадратними дужками комплексний іон і визначаємо ступінь його окислення:

- якщо вона позитивна, то це складний катіон;
- якщо вона негативна, то це складний аніон; відповідно, для "+" ступінь окислення – справа дописуємо необхідну кількість аніонів, а для "-" – зліва дописуємо необхідну кількість катіонів.

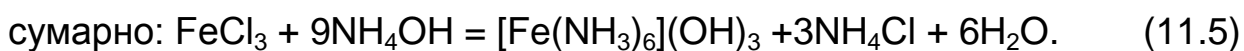
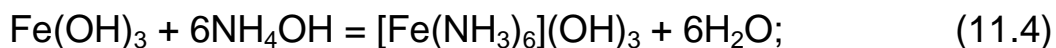
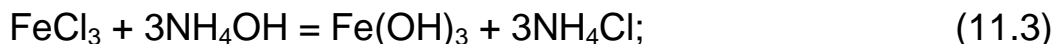
Докладніше ці процеси слід розглянути на прикладах.

*Приклад 1.* Необхідно скласти формулу комплексної сполуки на основі  $\text{FeCl}_2$  і  $\text{KCN}$ . В цьому випадку комплексоутворювач  $\text{Fe}^{2+}$ , ліганди  $\text{CN}^-$ . Координаційне число визначаємо, множачи на два ступінь окислення комплексоутворювача:  $\text{КЧ} = 2 \cdot 2 = 4$ . Але оскільки Fe – елемент VIII групи, то діє виняток і  $\text{КЧ} = 6$ . Записуємо комплексний іон і визначаємо ступінь його окислення:  $[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Вийшов комплексний аніон зі ступенем окислення  $-4$ , отже, для електронейтральності загальний заряд катіонів повинен бути  $+4$ . Катіони  $\text{K}^+$  мають одиничний позитивний заряд, їх повинно бути чотири; тоді, формула:  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

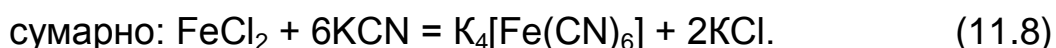
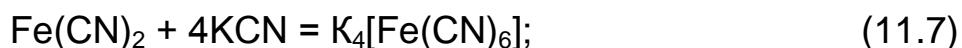
*Приклад 2.* Необхідно скласти формулу комплексної сполуки на основі  $\text{ZnSO}_4$  і  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Комплексоутворювач  $\text{Zn}^{2+}$  з  $\text{КЧ} = 2 \cdot 2 = 4$ ; ліганди –  $\text{NH}_3$ ; комплексний іон  $[\text{Zn}^{2+}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Тобто катіон зі ступенем окислення  $+2$  і необхідний аніон повинен мати сумарний заряд  $-2$  для забезпечення електронейтральності:  $\text{SO}_4^{2-}$  – відповідає цій умові; формула:  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ .

Типові умови отримання комплексних сполук передбачають взаємодію за умови надлишку речовин, що містять іон або групу, що здатні бути лігандами. Розглянемо приклади.

*Приклад 3.* Необхідно отримати координаційну сполуку, в якій комплексоутворювач  $\text{Fe}^{3+}$ , а ліганд –  $\text{NH}_3$ . Виберемо вихідні сполуки з  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{NH}_3$ , наприклад,  $\text{FeCl}_3$  і  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Синтез ведемо з надлишком  $\text{NH}_4\text{OH}$ , тому що утворення комплексних сполук йде ступінчасто:



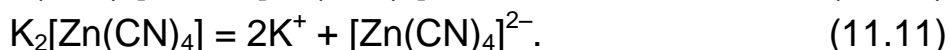
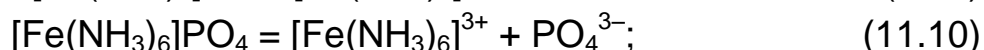
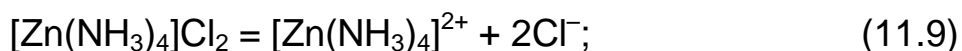
*Приклад 4.* Необхідно отримати комплексну сполуку  $\text{Fe}^{2+}$ , ліганд –  $\text{CN}^-$ . За вихідні речовини беремо сполуки з  $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{CN}^-$ , наприклад:  $\text{FeCl}_2$  і  $\text{KCN}$ . Синтез ведемо з надлишком  $\text{KCN}$ :



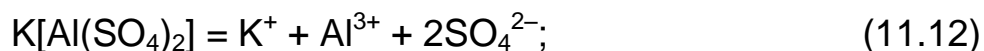
Отже, під час написання формул координаційну сферу (комплекс) замикають у квадратні скобки. Заряд координаційної сфери дорівнює сумі зарядів комплексоутворювача та лігандів і може бути додатнім або від'ємним або нульовим. Іони, які знаходяться за межами координаційної сфери, утворюють зовнішню сферу комплексної сполуки. Сума зарядів зовнішньосферних іонів дорівнює за абсолютним значенням заряду внутрішньої координаційної сфери і протилежна йому за знаком заряду.

## 11.4. Властивості координаційних сполук

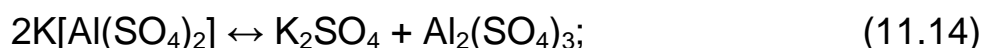
Наявність іонного типу зв'язку між зовнішньою і внутрішньою сферою координаційних сполук обумовлює їх хорошу розчинність у воді, тобто вони дисоціюють за місцем іонного зв'язку. Винятком є нейтральні координаційні сполуки, які не мають зовнішньої сфери та не можуть дисоціювати. Комплексні іони у процесі дисоціації досить стійкі:



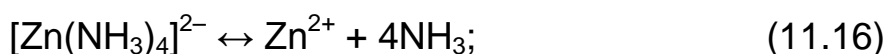
Винятком стійкості комплексних іонів є координаційні сполуки, в яких катіон – s-елемент, а комплексоутворювач – іон р-елемента, наприклад:



Ці винятки представлені координаційними сполуками, які часто називають *подвійними солями*, або *галунами*. У (11.12), (11.13) відповідні координаційні сполуки є подвійними солями:

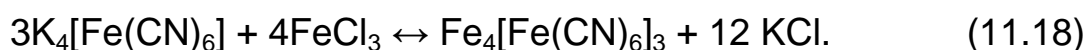


Незважаючи на досить високу стійкість комплексних іонів, певна дисоціація відбувається. Її характеризують константою нестійкості ( $k_H$ ). Ця константа є константою рівноваги у разі часткової дисоціації комплексного іона, зокрема:

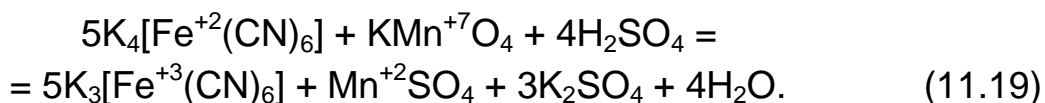


$$k_H = \frac{c_{Zn^{2+}} \cdot c_{NH_3}^4}{\{c_{[Zn(NH_3)_4]^{2-}}\}_H}. \quad (11.17)$$

Значення  $k_H$  залежить від природи комплексоутворювача, лігандів та температури. З ростом температури стійкість комплексного іона зменшується (значення  $k_H$  зростає). Чим менший орбітальний радіус комплексоутворювача та більший його заряд, тим вище стійкість (значення  $k_H$  зменшується). Чим вище полярність лігандів, тим вище стійкість (значення  $k_H$  зменшується). Остання обставина пояснює підвищену стійкість комплексних іонів з зарядженими лігандами порівняно з комплексними іонами з тими ж комплексоутворювачами, але нейтральними лігандами. Для координаційних сполук характерна можливість участі в обмінних реакціях з іншими сполуками, в яких комплексний іон через свою стійкість зазвичай залишається незмінним. Наприклад:

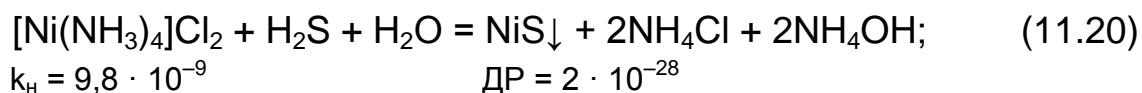


У випадках, коли комплексоутворювач може проявляти різні ступені окислення, координаційні сполуки здатні брати участь в окисно-відновних реакціях, наприклад:

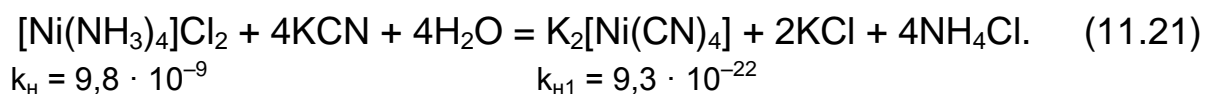


У деяких реакціях комплексний іон координаційної сполуки руйнується, і така поведінка характерна для двох випадків:

1) якщо в результаті реакції утворюється важкорозчинна сполука, то добуток її розчинності менший від константи стійкості комплексного іона ( $DP < k_H$ ):

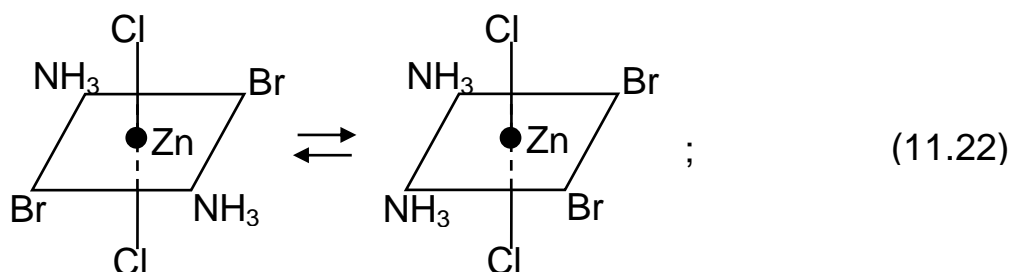


2) якщо в реакціях утворюється більш стійкий комплексний іон ( $k_H > k_{H1}$ ):

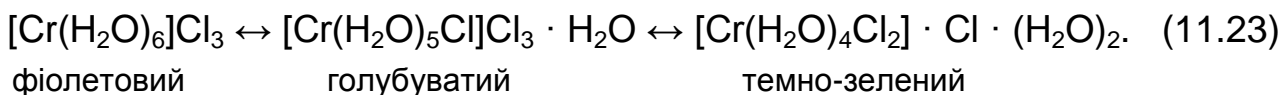


Характерною властивістю для координаційних сполук є **ізомерія**. Розрізняють декілька її типів:

- *геометрична* (цис-транс ізомерія), проявляється в координаційних сполуках зі змішаними лігандами, якщо КЧ = 4; полягає в різному просторовому розташуванні структурних елементів. Наприклад:  $[Zn(NH_3)_2Br_2]Cl_2$  може бути представлено у двох формах:

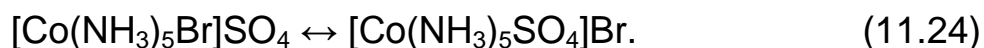


- *гідратна* ізомерія характерна для координаційних сполук з аква-лігандами; полягає в різному розподілі аква-лігандів між зовнішньою і внутрішньою сферами:



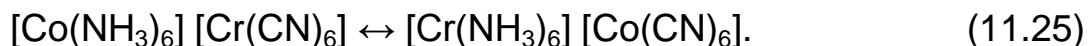
У кожному з ізомерів (11.23) збереження відповідних комплексних іонів різне, саме тому для титрування розчином  $\text{AgNO}_3$  для першої сполуки потрібно в три рази більше аргентум нітрату, ніж для третьої;

- *іонізаційна* ізомерія характерна для координаційних сполук зі змішаними лігандами; полягає в обміні лігандів між зовнішньою і внутрішньою сферами:



Перший з ізомерів має темно-фіолетовий колір і з додаванням розчину  $\text{BaCl}_2$  дає осад через утворення  $\text{BaSO}_4$ , а другий – червоно-фіолетовий і осаду з додаванням розчину  $\text{BaCl}_2$  не утворює;

- *координаційна* ізомерія характерна для катіонно-аніонних координаційних сполук; проявляється під час обміну між катіонним і аніонним комплексним іоном:

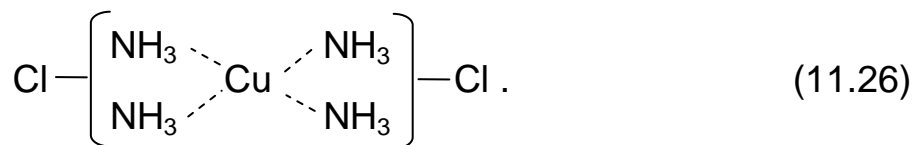


Дуже важлива властивість комплексних сполук – здатність розчинятися у воді та інших розчинниках. Розчинення супроводжується дисоціацією зовнішньосферних іонів за типом сильних електролітів, гідратацією та значними тепловими ефектами. Координаційна сфера повністю або частково зберігається під час розчинення й часто навіть під час розплавлення. Саме в розчинах найчастіше виявляється основна хімічна властивість комплексних сполук – здатність до різноманітних хімічних перетворень за участю і зміною координаційної сфери.

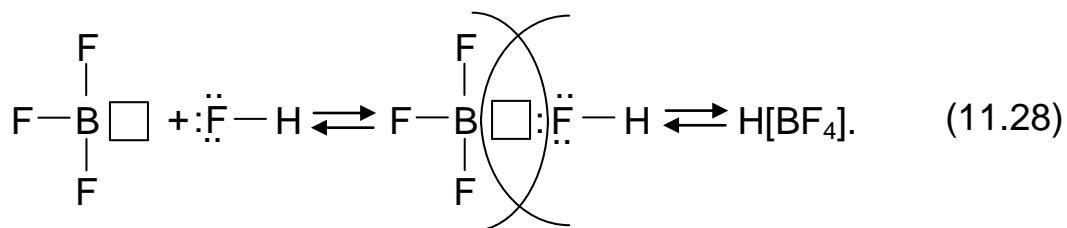
## 11.5. Хімічний зв'язок у комплексному іоні

Одна з перших теорій про можливість комплексоутворювача проявляти не тільки звичайну валентність, але і подібну або додаткову, за допомогою якої зв'язуються ліганди з комплексоутворювачем – теорія Альфреда Вернера (1893 р.).

Приклад відображення більшої кількості зв'язків (пунктир) у  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  дає структурна формула:



Однак, чим є додаткові зв'язки і яка їхня природа, з теорії не слідувало. Наступну спробу зробив Невіл Вінсент Сиджвік (1923 р.) у координаційній або донорно-акцепторній теорії. Відповідно до цієї теорії зв'язок між комплексоутворювачем і лігандами здійснюється вільними орбіталями комплексоутворювача та неподіленими парами валентних електронів лігандів:



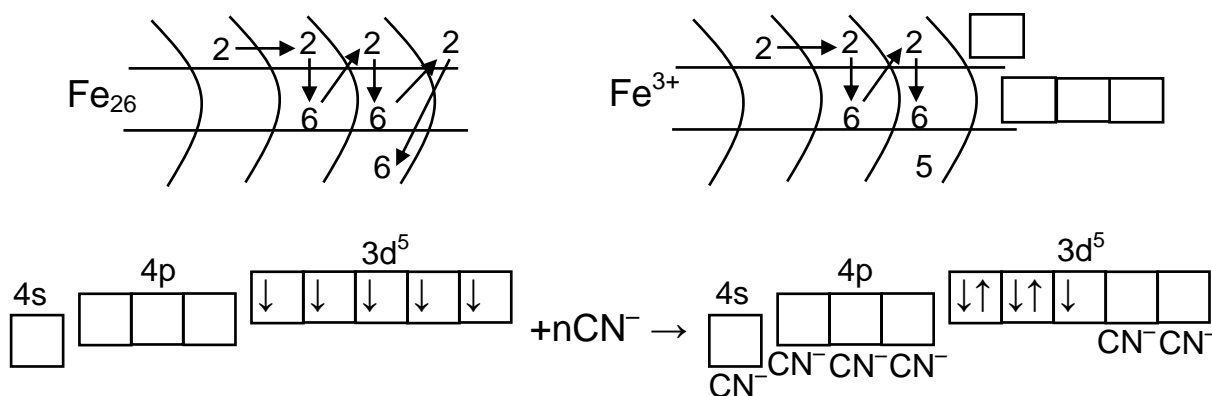
У зв'язку з наявністю у борі вільної орбіталі, а у флуорі трьох неподілених пар валентних електронів, електронна хмара однієї пари електронів флуору перекриває вільну орбіталь іона бору і стає спільною для обох атомів. У загальному випадку електронна хмара неподіленої пари електронів лігандів перекриває вільні орбіталі комплексоутворювача. Атом (іон), який віддає неподілену пару електронів, назвали **донором**, а той, що приймає на свою вільну орбіталь, – **акцептором**. У молекулі  $\text{BF}_3$  донорно-акцепторний зв'язок гібридизується з трьома полярними зв'язками, й утворюються чотири рівноцінних гібридних орбіталі  $[\text{BF}_4]^-$ . Тобто, в цій координаційній сполуці існує  $sp^3$ -гібридизація, чотири  $\sigma$ -зв'язки та геометрія – тетраедр.

Однак ця теорія не дозволяла пояснити магнітні властивості комплексних іонів, координаційне число та міцність зв'язків. У розвиток донорно-акцепторної теорії Г. Бете (1929 р.) запропонував метод кристалічного поля. Згідно з цим методом комплексоутворювач утворює навколо себе магнітне поле; і чим менше його орбітальний радіус і більше заряд, тим сильніше поле. Ліганди, потрапляючи в таке поле, поляризуються,



і зростає їх дипольний момент. Однак ліганди також впливають на комплексоутворювач, і за ступенем дії їх розташовують в ряду:  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ . Під дією лігандів перебудовуються електронні рівні валентних електронів комплексоутворювача, електрони прагнуть до об'єднання в пари. Розглянемо вплив лігандів  $\text{CN}^-$  на прикладах таких комплексоутворювачів, як, Fe, Co і Ni.

*Приклад 5.* Графічним методом відобразимо електронну структуру атома й іона заліза, а також вплив  $\text{CN}^-$  на зміну електронної структури останнього енергетичного рівня за методом квантових осередків (рис. 11.1).



**Рис. 11.1. Схема електронної структури атома й іона заліза та впливу  $\text{CN}^-$  на зміну електронної структури останнього енергетичного рівня**

Іон феруму (III) має чотири вільні орбіталі (одна на 4s і три на 4p енергетичних підрівнях), а валентні електрони перебувають на 3d-підрівні (п'ять електронів). Під впливом  $\text{CN}^-$  лігандів електрони 3d-підрівня спаровуються і утворюється дві вільні орбіталі, а у іона  $\text{Fe}^{3+}$  сумарно утворюється шість вільних орбіталей. Отже, можливе утворення шести донорно-акцепторних зв'язків і  $\text{KЧ} = 6$ , тобто  $[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]^{3-}$  – комплексний іон. У зв'язку з присутністю на 3-d-підрівні одного неспареного електрона комплексний іон парамагнітен.

*Приклад 6.* Аналогічно прикладу 5 накреслимо схему (рис. 11.2). На d-підрівні іона кобальту під впливом лігандів  $\text{CN}^-$  виникає дві вільні орбіталі, а сумарно – шість, тобто аналогічно феруму в прикладі 5:  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  – комплексний іон. Але неспареного електрона немає і такий іон діамагнітен.

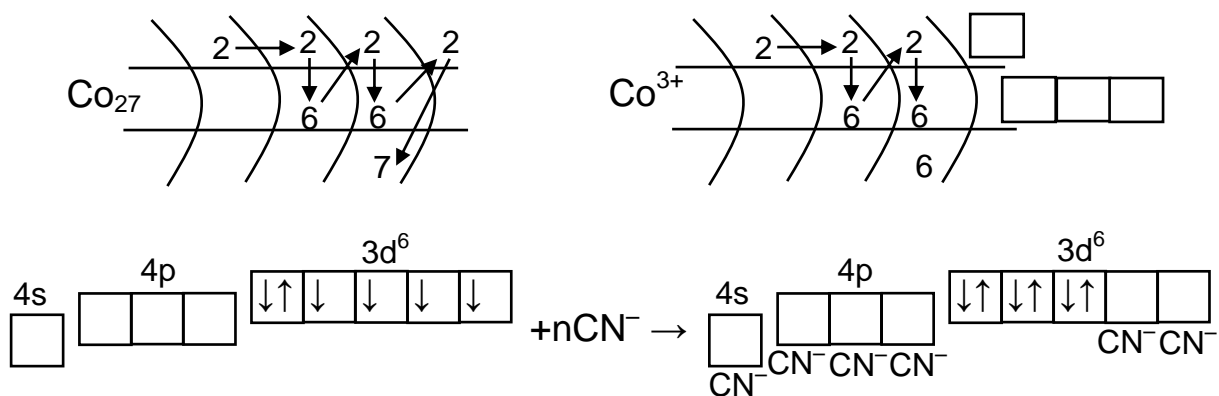


Рис. 11.2. Схема електронної структури атома й іона кобальту та впливу  $\text{CN}^-$  на зміну електронної структури останнього енергетичного рівня

Приклад 7. Аналогічно прикладу 5 розробимо схеми (рис. 11.3).

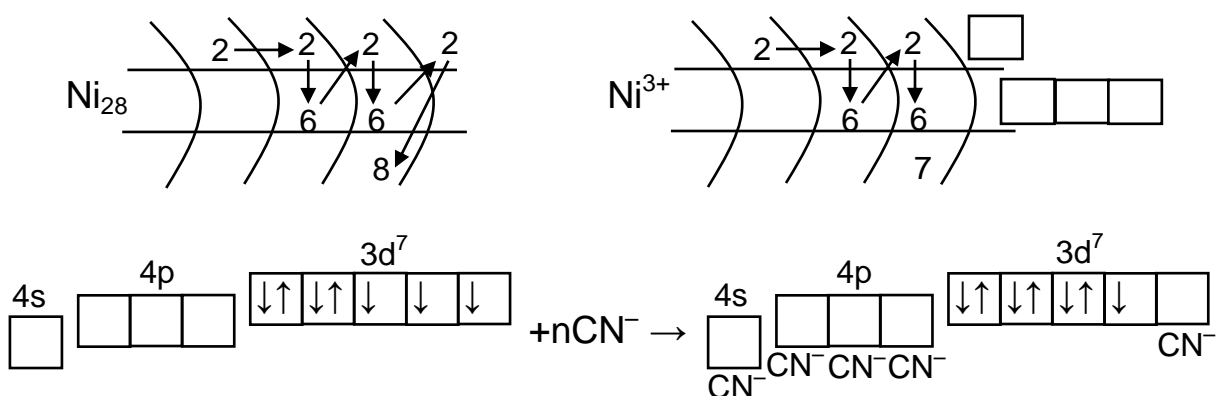


Рис. 11.3. Схема електронної структури атома й іона нікелю та впливу  $\text{CN}^-$  на зміну електронної структури останнього енергетичного рівня

Під впливом лігандів  $\text{CN}^-$  іон нікелю має п'ять вільних орбіталей, відповідно, комплексний іон відповідає формулі  $[\text{Ni}^{3+}(\text{CN})_5]^{2-}$  і через наявність неспареного електрона на d-підрівні буде парамагнітний.

Метод кристалічного поля пояснює магнітні властивості і дозволяє визначати значення КЧ, але не дозволяє виконувати оцінку стійкості комплексного іона координаційних сполук. Останній момент вдається забезпечити за рахунок розвитку методу молекулярних орбіталей (ММО). У цьому методі комплексний іон розглядається в єдності системи ядер та електронів: кожен електрон притягається усіма ядрами та відштовхується від всіх інших електронів. Водночас відбувається перебудова

структури атомних орбіталей валентних електронів комплексоутворювача та лігандів з утворенням нових молекулярних орбіталей, які є суперпозицією стану електронів у полі дії всіх ядер лігандів і комплексоутворювача. Такий стан електронів описують математичною моделлю многоцентрової хвильової функції, що допускає ущільнення електронних хмар валентних електронів і виділення енергії. Цей метод досить складний і менш наочний. Навіть для одиничних розрахунків потрібно складне програмне забезпечення і застосування ЕОМ.

**Література:** основна [1; 8], додаткова [9 – 12].

### **Контрольні запитання для самодіагностики**

1. Розкрийте поняття "комплексні (координаційні) сполуки".
2. Охарактеризуйте особливості хімічної структури комплексних сполук.
3. Розкрийте поняття "координаційне число".
4. Наведіть класифікацію координаційних сполук.
5. Наведіть особливості складання формул комплексних сполук.
6. Охарактеризуйте основні властивості комплексних сполук.
7. Сформулюйте теорію А. Вернера.
8. Розкрийте сутність донорно-акцепторної теорії.
9. Поясніть сутність методу кристалічного поля.

## **Розділ 12. Основні положення органічної хімії**

### **12.1. Особливості органічних сполук**

**Органічна хімія** – це самостійний розділ хімії, предметом вивчення якого є сполуки карбону: їхні будова, властивості, методи добування, можливості практичного застосування. Переважна більшість сполук карбону – природних і синтетичних – належить до органічних, хоча найпростіші його сполуки – оксиди карбону, карбонатну кислоту та її солі та деякі інші – прийнято відносити до неорганічних сполук. Тому провести чітку межу між неорганічною та органічною хімією практично неможливо.

**Органічні сполуки**, крім карбону, найчастіше містять такі елементи, як: водень, кисень, азот; значно рідше – сульфур, фосфор, галогени та деякі метали (окремо чи в різних композиціях).

На відміну від неорганічних речовин органічні сполуки мають ряд характерних особливостей:

- атоми карбону здатні сполучатися один з одним, утворюючи ланцюги та кільця, що не так типово для неорганічних сполук і є причиною різноманітності органічних сполук;

- в органічних молекулах зв'язок атомів ковалентний, тому органічні речовини зазвичай є неелектролітами;

- органічні речовини, що містять прості (одинарні) C–C і C–H зв'язки, на відміну від неорганічних (іонних) сполук, взаємодіють між собою дуже важко або зовсім не взаємодіють;

- з нагріванням у межах 400 – 600 °C органічні сполуки повністю розкладаються і обвуглюються, а за наявності кисню згоряють. Це пояснюється порівняно невеликою міцністю зв'язку між атомами карбону (355,6 кДж);

- серед органічних сполук значно поширене явище ізомерії.

Особливості атома карбону пояснюються його будовою: він має чотири валентних електрони. Атоми карбону утворюють з іншими атомами, а також один з одним спільні електронні пари. Водночас на зовнішньому рівні кожного атома карбону буде вісім електронів (октет), чотири з яких одночасно належать іншим атомам.

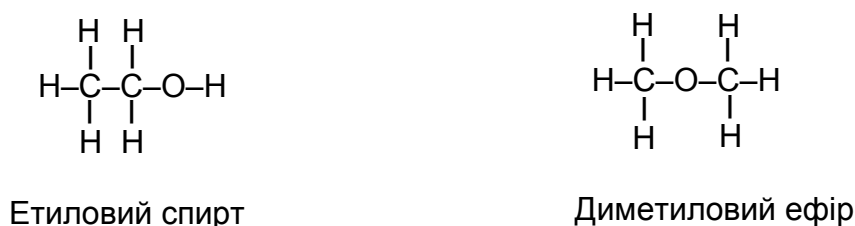
Оскільки атоми в органічних сполуках мають просторове розміщення в молекулах, то в органічній хімії зазвичай користуються структурними формулами. У цих формулах ковалентний зв'язок позначається рисою, що означає спільну електронну пару, яка зв'язує атоми в молекулі. Використовуються також емпіричні й електронні формули (рис. 12.1). Також треба зазначити, що в органічній хімії замість поняття ступеня окиснення застосовують поняття валентності. Валентність атому карбону у збудженому стані завжди дорівнює чотирьом, тобто він утворює чотири ковалентних зв'язки.

	Етилен	Ацетилен
Емпіричні формули:	$C_2H_4$	$C_2H_2$
Електронні формули:	$\begin{array}{c} \overset{\cdot\cdot}{H} \quad \overset{\cdot\cdot}{H} \\ \cdot\cdot \\ C : : C \\ \cdot\cdot \\ \underset{\cdot\cdot}{H} \quad \underset{\cdot\cdot}{H} \end{array}$	$H : C : : C : H$
Структурні формули:	$\begin{array}{c} H \quad H \\ \diagdown \quad / \\ C = C \\ / \quad \diagdown \\ H \quad H \end{array}$	$H-C \equiv C-H$

Рис. 12.1. Приклади емпіричних, електронних та структурних формул органічних сполук

Властивості органічних речовин залежать не тільки від їхнього складу, але й від порядку сполучення атомів у молекулі. Ураховуючи це, речовини, які мають однаковий склад і однакову молекулярну масу, але різну будову молекул, що спричиняє різні властивості, називають **ізомерами**.

Так, наприклад, етиловий спирт і диметиловий ефір – ізомери. Емпірична формула цих речовин однакова –  $C_2H_6O$ , але їхні структурні формули мають різний вигляд (рис. 12.2).



**Рис. 12.2. Структурні формули етилового спирту та диметилового ефіру**

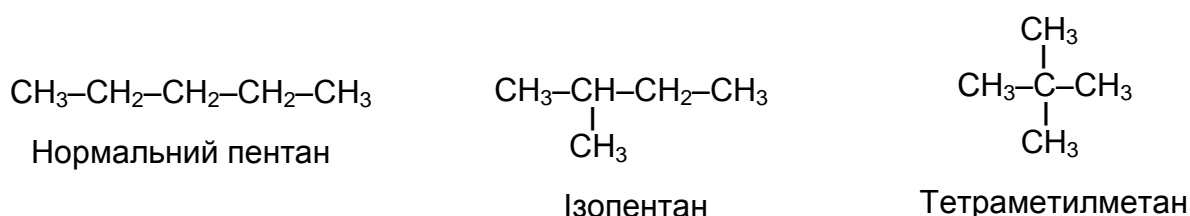
У молекулі етилового спирту один атом гідрогену сполучений з карбоном через кисень (полярний ковалентний зв'язок), а тому цей атом гідрогену більш рухливий, ніж атоми гідрогену, сполучені з карбоном. У молекулі диметилового ефіру всі атоми гідрогену однаково сполучені з атомом карбону (ковалентний зв'язок).

Така різна будова обумовлює різні фізичні та хімічні властивості речовин: етиловий спирт – рідина з температурою кипіння  $78,3^\circ\text{C}$ , а диметиловий ефір – це газ, що зріджується за  $-23,6^\circ\text{C}$ . Різною будовою молекул пояснюється різне відношення цих речовин, наприклад, до металічного натрію. Етиловий спирт взаємодіє з натрієм за рівнянням:



а диметиловий ефір з натрієм не взаємодіє.

Іншим прикладом ізомерії може бути вуглеводень – пентан з емпіричною формулою  $C_5H_{12}$ , у якого можливі три ізомери, що мають структурні формули, зображені на рис. 12.3.



**Рис. 12.3. Структурні формули ізомерів пентану**

У першого ізомеру пентану (нормальний пентан) усі атоми карбону сполучені у вигляді прямого ланцюга, і кожний атом карбону всередині ланцюга сполучений тільки з двома сусідніми атомами С. У другого ізомеру (ізопентан) атом карбону сполучений одночасно з трьома атомами С, унаслідок чого ланцюг розгалужується. У третьому ізомері пентану (тетраметилметан) середній атом карбону одночасно сполучений з чотирма атомами С.

Особливістю явища ізомерії є те, що число ізомерів органічних сполук різко зростає в міру збільшення числа карбонових атомів у молекулі. Так, наприклад, бутан  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  має 3 ізомери, пентан  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  – 3, гексан  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  – 5, гептан  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  – 9, декан  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$  – 75, тридекан  $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$  – 802, ейкозан  $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$  – 366 319 і т.п.

Усі зазначені випадки належать до **структурної ізомерії**. Крім неї, можлива **просторова ізомерія**, яка виникає внаслідок різного розташування окремих частин молекул у просторі та також спричиняє відмінності у властивостях ізомерів. Так, молекули сполук з подвійним зв'язком мають плоску будову в місці, де знаходяться атоми карбону, сполучені цим зв'язком. Зв'язані з ними метильні групи можуть знаходитися по один або по різні боки цієї площини (рис. 12.4).



**Рис. 12.4. Структурна формула сполук з подвійним зв'язком**

В ізомері – цис-Бутен-2 замісники знаходяться по один бік плоскої молекули, а в ізомері – транс-Бутен-2 – по обидва боки плоскої молекули.

## 12.2. Теорія хімічної будови органічних сполук О. М. Бутлерова

Теорію хімічної будови органічних сполук було створено у 60-х рр. XIX ст. великим російським вченим О. М. Бутлеровим, який заклав наукові основи органічної хімії та пояснив її найважливіші закономірності. За значенням її можна порівняти з періодичною системою Д. І. Менделєєва. О. М. Бутлеров виходив з правильних матеріалістичних і філософських уявлень про реалістичність існування атомів і молекул, про можливість пізнання хімічного зв'язку атомів і молекул. Він показав, що будову молекули можна встановити експериментально, вивчаючи хімічні перетворення речовини. І, навпаки, знаючи будову молекули, можна вивести хімічні властивості сполуки.

Вивчення будови органічних сполук залишається основним завданням органічної хімії і у наш час. Для цього, крім хімічних широко застосовуються фізичні методи дослідження – такі, як: спектроскопія, ядерний магнітний резонанс, мас-спектрометрія, визначення електричних моментів диполів, рентгено- та електроннографія.

**Основні положення теорії будови** полягають у такому:

1) у молекулах атоми сполучені один з одним у певній послідовності відповідно до їхньої валентності. Порядок зв'язків атомів називають **хімічною будовою**;

2) властивості речовини залежать не лише від того, які атоми та в якій кількості входять до складу її молекули, а й від того, в якому порядку вони сполучені між собою, тобто від хімічної будови молекули;

3) атоми або групи атомів, що утворили молекулу, взаємно впливають один на одного, від чого залежить **реакційна здатність** молекули.

Отже, теорія хімічної будови пояснює різноманітність органічних сполук. Вона зумовлена здатністю чотиривалентного карбону утворювати карбонові ланцюги та кільця, сполучатися з атомами інших елементів, а також наявністю ізомерії.

У теорії хімічної будови велика увага приділяється взаємному впливу атомів і груп атомів у молекулі, що спостерігається у молекулі будь-якої речовини (органічної чи неорганічної). Пояснимо це на прикладі таких сполук: NaOH, Al(OH)<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, NO<sub>2</sub>-OH (нітратна кислота), SO<sub>2</sub>-OH (сульфатна кислота). Усі вони містять гідроксильну групу OH<sup>-</sup>. Проте

у водному розчині властивості речовин послідовно змінюються: NaOH – сильна основа, Al(OH)<sub>3</sub> – амфотерний гідроксид, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH – практично нейтральна речовина, нітратна та сульфатна кислоти утворюють іони H<sup>+</sup>. Причина різного хімічного характеру групи OH<sup>-</sup> зумовлена впливом сполучених з нею атомів і груп. Із зростанням неметалічних властивостей центрального атома послабляється дисоціація за типом основи та зростає дисоціація за типом кислоти (в ряду Na, Al, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>).

Взаємно впливати один на одного можуть і атоми, безпосередньо не зв'язані між собою. Наприклад, різна реакційна здатність хлору в хлоретані CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-Cl і хлоретилені CH<sub>2</sub>=CH-Cl зумовлена різним впливом на атом хлору етильної (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-) і вінільної (CH<sub>2</sub>=CH-) груп. У молекулі хлоретану хлор досить реакційноздатний, у молекулі хлоретилену – інертний.

З сучасної точки зору основні положення теорії будови потребують деякого доповнення – вказівок щодо просторової та електронної будови. Тоді у пункті 2 основних положень теорії будови слід підкреслити, що властивості органічних сполук визначаються складом їхніх молекул, а також їхньою хімічною, просторовою та електронною будовою.

### 12.3. Гомологічні ряди органічних сполук

Сполуки, подібні за хімічними властивостями та склад яких відрізняється між собою на групу CH<sub>2</sub>, називають **гомологами**. Вони утворюють *гомологічний ряд*, де гомологи розташовані в порядку зростання їхньої відносної молекулярної маси. Група CH<sub>2</sub> називається *гомологічною різницею*. Склад молекули всіх членів гомологічного ряду може бути виражений однією загальною формулою; наприклад: для ряду насичених вуглеводнів (алканів) – C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>, де n – число атомів карбону.

Гомологічні ряди можна побудувати для всіх класів органічних сполук. Знаючи властивості одного з членів гомологічного ряду, можна зробити висновок про властивості інших представників того самого ряду. Це зумовлює важливість поняття гомології у вивченні органічної хімії.

Класифікацію органічних сполук можна подати у вигляді схеми, зображеної на рис. 12.5.



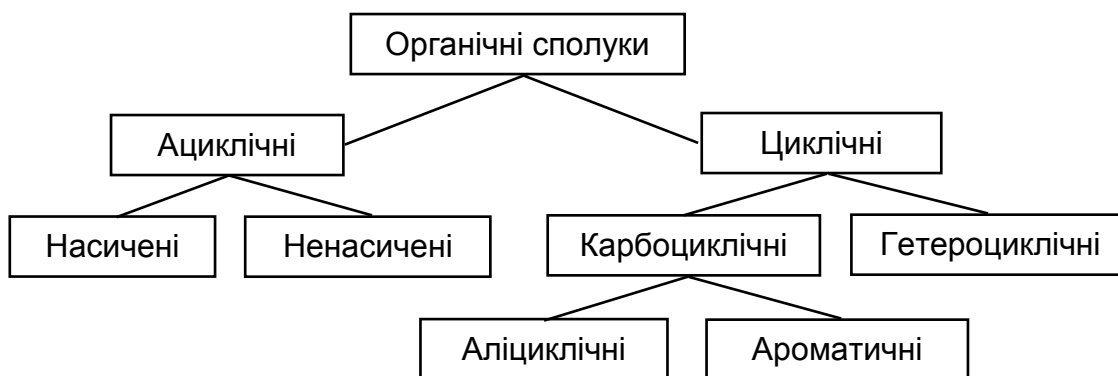


Рис. 12.5. Класифікація органічних сполук

Усі органічні сполуки залежно від природи карбонового скелета можна розподілити на ациклічні та циклічні.

**Ациклічні** (нециклічні, ланцюгові) **сполуки** називають також *жирними*, або *аліфатичними*. Ці назви пов'язані з тим, що одними з перших добре вивчених сполук такого типу були природні жири. Серед ациклічних сполук розрізняють насичені та ненасичені.

**Насиченими** вуглеводнями, або *алканами* (міжнародна назва), називають сполуки, склад яких виражається загальною формулою  $C_nH_{2n+2}$ , де  $n$  – число атомів карбону. Алкани також називають *парафінами* – "ті, що мають мале споріднення". Усі алкани максимально насичені воднем. Їхні атоми карбону перебувають у стані  $sp^3$ -гібридизації, а значить, мають прості (одинарні) зв'язки.

Першим членом гомологічного ряду алканів є метан  $CH_4$ . Закінчення "-ан" характерне для назв насичених вуглеводнів. Гомологами метану є: етан  $C_2H_6$ , пропан  $C_3H_8$ , бутан  $C_4H_{10}$ . Починаючи з п'ятого вуглеводню, назва утворюється з грецького числівника, який вказує кількість карбонових атомів у молекулі, і закінчується на "-ан". Це пентан  $C_5H_{12}$ , гексан  $C_6H_{14}$ , гептан  $C_7H_{16}$ , октан  $C_8H_{18}$ , нонан  $C_9H_{20}$ , декан  $C_{10}H_{22}$  і т.д. Формулу будь-якого наступного гомолога можна отримати додаванням до формули попереднього вуглеводню гомологічної різниці.

У гомологічному ряду спостерігається поступова зміна фізичних властивостей вуглеводнів: підвищується температура кипіння і плавлення, зростає густина. За звичайних умов (температура  $22\text{ }^\circ\text{C}$ ) перші чотири члени ряду (метан, етан, пропан, бутан) – гази, з  $C_5H_{12}$  до  $C_{16}H_{34}$  – рідини, а з  $C_{17}H_{36}$  – тверді речовини.

Алкани, починаючи з четвертого члену ряду (бутану), мають ізомери.

**Ненасиченими** сполуками називають такі вуглеводні сполуки, у молекулах яких атоми карбону сполучені між собою подвійними чи потрійними зв'язками. Ненасиченими їх називають ще й тому, що їхні молекули мають менше число атомів карбону, ніж насичені.

Подвійний зв'язок складається з одного  $\sigma$ -зв'язку й одного  $\pi$ -зв'язку. За своєю природою  $\pi$ -зв'язок різко відрізняється від  $\sigma$ -зв'язку –  $\pi$ -зв'язок менш міцний внаслідок перекривання електронних хмар поза площиною молекули. І хоча подвійний зв'язок зображується двома однаковими рисками, завжди слід враховувати їх нерівноцінність.

Потрійний зв'язок складається з одного  $\sigma$ -зв'язку та двох  $\pi$ -зв'язків, що зумовлює специфічні властивості відповідних сполук.

Слід також ураховувати, що впливаючи з електронної будови, кратні зв'язки (подвійні та потрійні) легше, ніж одинарні, розриваються під час хімічної взаємодії.

Першим представником гомологічного ряду сполук з подвійним зв'язком є етилен, а з потрійним зв'язком – ацетилен (рис. 12.6).



Рис. 12.6. Структурні формули етилену та ацетилену

Сполуки гомологічного ряду етилену зображуються загальною формулою  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . Міжнародна назва етиленових вуглеводнів – *алкени*. Також вони мають назву *олефіни*.

Назви гомологів ряду етилену за раціональною номенклатурою походять від назв відповідних насичених вуглеводнів з заміною закінчення "-ан" на "-ілен" або "-ілен". Наприклад, етан  $\text{C}_2\text{H}_6$  – етилен  $\text{C}_2\text{H}_4$ , пропан  $\text{C}_3\text{H}_8$  – пропілен  $\text{C}_3\text{H}_6$  і т. д.

За системною номенклатурою назви етиленових вуглеводнів виводять з назв насичених вуглеводнів, замінюючи закінчення "-ан" на "-ен" (ен – подвійний зв'язок) і вказуючи номер атома карбону з подвійним зв'язком (головний ланцюг нумеруються з того кінця, до якого ближче розташований подвійний зв'язок) (рис. 12.7).

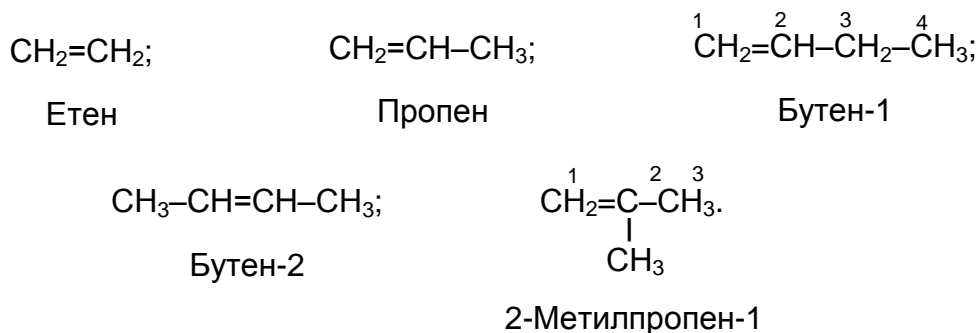


Рис. 12.7. Структурні формули етиленових вуглеводнів

Гомологічний ряд ацетилену має формулу  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ . Загальна міжнародна назва ацетиленових вуглеводнів – *алкіни*.

Гомологи ацетилену розглядаються як його похідні і називаються метилацетилен ( $\text{C}_3\text{H}_4$ ), етилацетилен ( $\text{C}_4\text{H}_6$ ) і т.д. Назви ацетиленових вуглеводнів за системною номенклатурою виводять з назв насичених вуглеводнів, замінюючи закінчення "-ан" на "-ин" чи "-ін". Головний ланцюг нумерується з того кінця, до якого ближче знаходиться потрійний зв'язок (рис. 12.8).

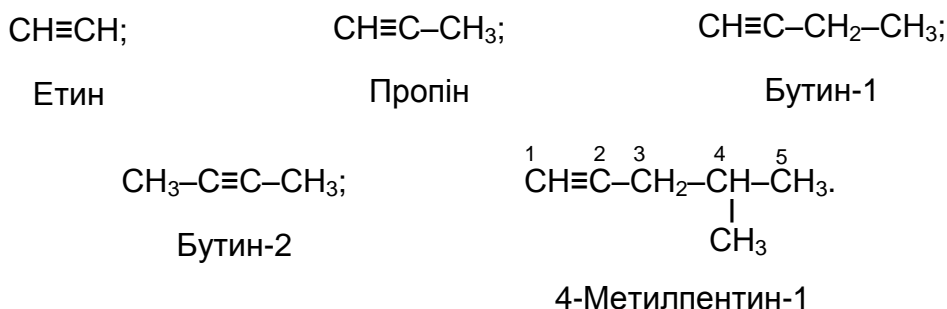


Рис. 12.8. Структурні формули гомологів ацетилену

Серед **циклічних сполук** звичайно виділяють *карбоциклічні*, молекули яких містять кільця з карбонових атомів, і *гетероциклічні*, кільця яких містять крім карбону атоми інших елементів (оксигену, сульфуру, нітрогену та ін.).

Приклади **гетероциклічних сполук** подані на рис. 12.9.



Рис. 12.9. Структурні формули гетероциклічних сполук

**Карбоциклічні сполуки** розподіляють на *аліциклічні* (насичені та ненасичені), подібні за властивостями до аліфатичних, і *ароматичні*, які містять бензольні кільця (рис. 12.10).



Рис. 12.10. Структурні формули карбоциклічних сполук

**Ароматичними** називають сполуки, у молекулі яких міститься циклічна група атомів з особливим характером зв'язку – ядро бензолу. Міжнародна назва ароматичних вуглеводнів – *арени*.

Найпростішим представником аренив є бензол  $C_6H_6$ . Формулу, яка відбиває будову молекули бензолу, вперше запропонував німецький хімік Ф. А. Кекуле (рис. 12.11).

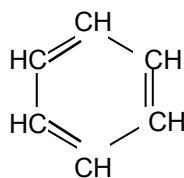


Рис. 12.11. Структурна формула бензолу Кекуле

Кожний атом вуглецю у молекулі бензолу перебуває у стані  $sp^2$ -гібридизації. Він зв'язаний з двома сусідніми атомами карбону й атомом гідрогену трьома  $\sigma$ -зв'язками. Унаслідок цього утворюється плоский шестикутник: усі шість атомів карбону та всі  $\sigma$ -зв'язки C–C і C–H лежать в одній площині. Усі зв'язки між атомами вуглецю у бензолі рівноцінні, чим і зумовлюються характерні властивості бензольного ядра. Найточніше це відображає структурна формула бензолу у вигляді правильного

шестикутника з колом всередині (I) (коло символізує рівноцінність зв'язків між атомами карбону). Однак часто користуються і формулою Кекуле із зазначенням подвійних зв'язків (II) (рис. 12.12).

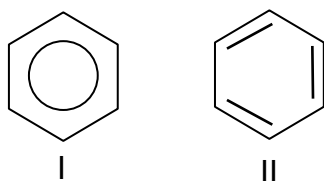


Рис. 12.12. Структурна формула бензолу

Гомологічний ряд бензолу має загальну формулу  $C_nH_{2n-6}$ . Гомологи можна розглядати як похідні бензолу, в якому один або кілька атомів гідрогену заміщені різними вуглеводневими радикалами. Наприклад:  $C_6H_5-CH_3$  – метилбензол, або толуол;  $C_6H_4(CH_3)_2$  – диметилбензол, або ксилол;  $C_6H_5-C_2H_5$  – етилбензол тощо.

Оскільки у бензолу всі карбонові атоми рівноцінні, то у першого його гомолога – толуолу – ізомерів немає. У другого гомолога – диметилбензолу – є три ізомери, які відрізняються взаємним розміщенням металних груп (замісників). Це орто- (скорочено о-), або 1,2-ізомер, у якому замісники знаходяться біля сусідніх атомів карбону. Якщо замісники розділені одним атомом карбону, це мета- (скорочено м-), або 1,3-ізомер, а якщо вони розділені двома атомами карбону, то це пара- (скорочено п-), або 1,4-ізомер. У назвах замісники позначаються буквами (о-, м-, п-) або цифрами (рис. 12.13).

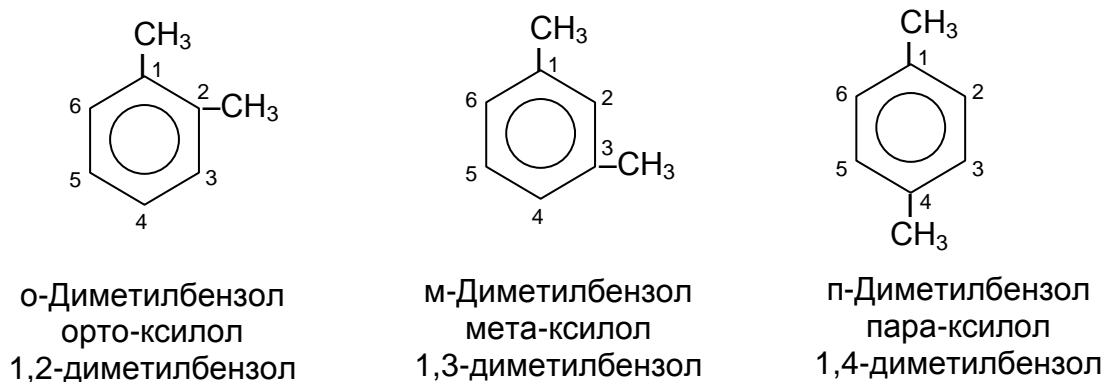
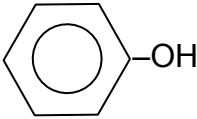
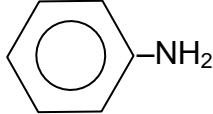


Рис. 12.13. Структурні формули гомологів бензолу

До складу багатьох органічних сполук крім, карбону та гідрогену входять інші елементи, причому у вигляді функціональних груп – груп атомів, які визначають хімічні властивості даного класу сполук. Наявність цих груп дає змогу розподілити зазначені типи органічних сполук на класи і полегшити їх вивчення. Деякі найбільш характерні функціональні групи та відповідні їм класи сполук наведені в табл. 12.1.

Таблиця 12.1

### Класи органічних сполук

Функціональні групи	Назва групи	Класи сполук	Приклади
-OH	Гідроксил	Спирти	$C_2H_5OH$ Етиловий спирт
		Феноли	 Фенол
$\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C=O} \\ \diagdown \end{array}$	Карбоніл	Альдегіди	$CH_3-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown H \end{array}$ Оцтовий альдегід
		Кетони	$CH_3-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown CH_3 \end{array}$ Ацетон
$\begin{array}{l} \diagup O \\ \text{C} \\ \diagdown OH \end{array}$	Карбоксил	Карбонові кислоти	$CH_3-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown OH \end{array}$ Оцтова кислота
-NO <sub>2</sub>	Нітрогрупа	Нітросполуки	$CH_3NO_2$ Нітрометан
-NH <sub>2</sub>	Аміногрупа	Первинні аміни	 Анілін
$\begin{array}{l} \diagup O \\ \text{C} \\ \diagdown NH_2 \end{array}$	Амідогрупа	Аміди кислот	$CH_3-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown NH_2 \end{array}$ Амід оцтової кислоти
-F, -Cl, -Br, -I	Галогени	Галогенопохідні	$CH_3Cl$ Хлористий метан

До складу молекул органічних сполук можуть входити дві чи більше однакових або різних функціональних груп (рис. 12.14).

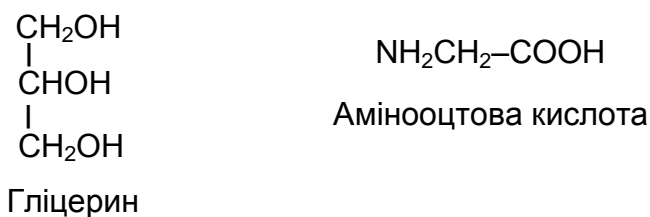


Рис. 12.14. Структурні формули гліцерину та амінооцтової кислоти

Отже органічні сполуки будь-якого класу утворюють власні гомологічні ряди, кожний з них має свою загальну формулу.

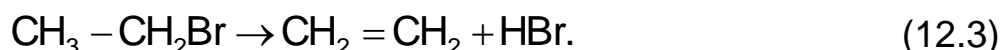
## 12.4. Типи органічних реакцій

Органічні реакції, як і неорганічні, звичайно розподіляють на три основних типи.

1. **Реакція заміщення**, наприклад:



2. **Реакція відщеплення**, наприклад:



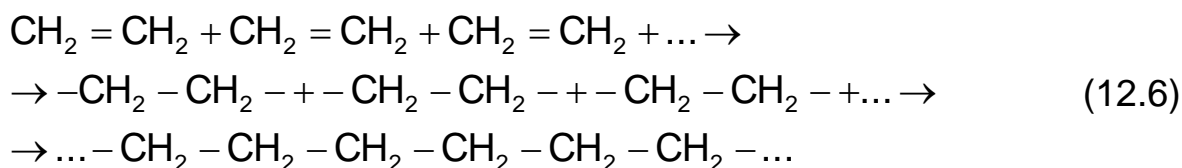
3. **Реакція приєднання**, наприклад:



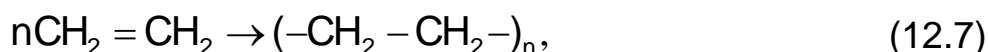
До реакцій приєднання також належать *реакції полімеризації* – послідовного сполучення однакових молекул. Продукт таких реакцій називають *полімером*, а вихідну речовину – *мономером*. Полімер – це речовина з дуже високою молекулярною масою, молекула якої складається з великої кількості повторюваних угруповань, що мають однакову будову.

Ці угруповання називають *елементарними ланками*, або структурними одиницями. Число елементарних ланок, що повторюються в макромолекулі, називають *ступенем полімеризації*. Залежно від ступеня полімеризації з одних і тих самих мономерів можна добувати речовини з різними властивостями.

Реакції полімеризації особливо характерні для ненасичених сполук. Так, наприклад, з етилену утворюється високомолекулярна сполука – поліетилен. Сполучення молекул етилену відбувається за місцем розриву подвійного зв'язку:



Скорочено рівняння цієї реакції записується так:



де  $(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2-)$  – елементарна ланка поліетилену;

$n$  – ступінь полімеризації.

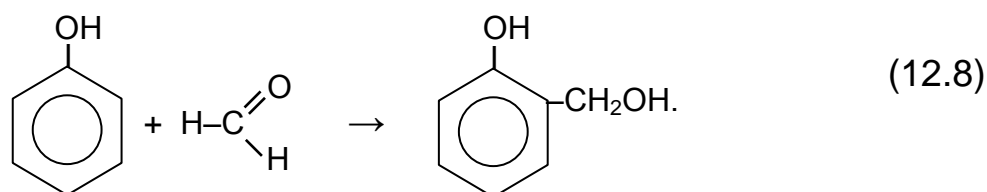
Поліетилен з короткими ланцюгами ( $n = 20$ ) є рідиною, що має властивості мастил. Поліетилен з довжиною ланцюга 1500 – 2000 ланок – це твердий, але гнучкий пластичний матеріал, з якого можна виготовляти плівки, пляшки, еластичні труби тощо. Поліетилен з довжиною ланцюга 5 – 6 тис. ланок є твердою речовиною, з якої можна виготовляти тверді труби, міцні нитки, литі вироби.

Особливим типом органічних реакцій є **реакції поліконденсації** – утворення високомолекулярних сполук з низькомолекулярних, що звичайно супроводжується виділенням побічних речовин, а саме води аміаку, хлороводню тощо. У ході таких реакцій ланцюг росте поступово: спочатку взаємодіють між собою вихідні полімери, потім утворена сполука по черзі реагує з молекулами тих самих мономерів, утворюючи в результаті полімерну сполуку.

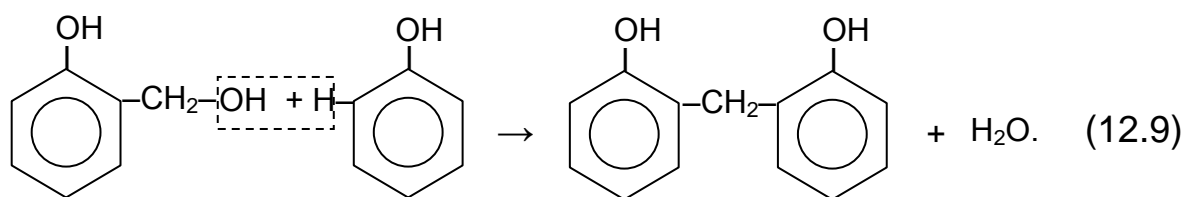
Прикладом реакції поліконденсації може бути утворення фенолоформальдегідних смол, що використовуються для виготовлення пластичних мас. Оскільки у молекулі фенолу атоми гідрогену рухливі (особливо



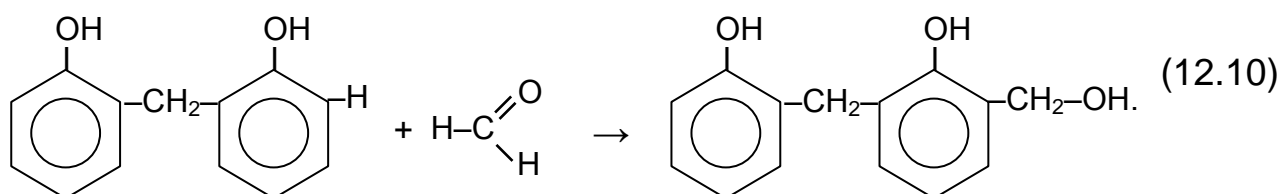
в положенні 2, 4, 6), а карбонільна група альдегіду здатна до реакції приєднання, то спочатку фенол і формальдегід взаємодіють між собою:



Далі сполука, що утворилася, взаємодіє з фенолом з виділенням молекули води:



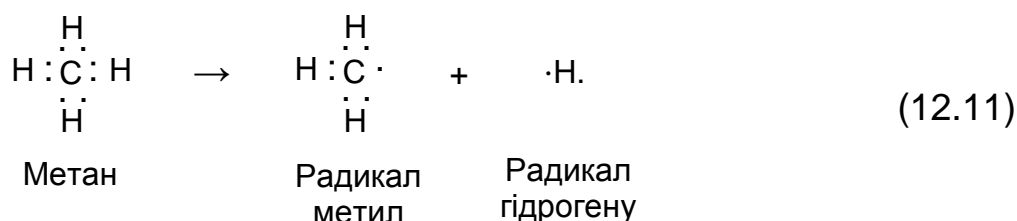
Нова сполука взаємодіє з формальдегідом:



Ця сполука конденсується з фенолом, потім знову з формальдегідом і т. д.

Органічні реакції можна класифікувати і за механізмом розриву ковалентних зв'язків у реагуючих молекулах. Залежно від способів його розриву і будується класифікація:

1. Якщо спільна електронна пара ділиться між атомами, то утворюються радикали – частинки, що мають неспарені електрони. Такий розрив зв'язку називається **радикальним**, або **гомолітичним**:

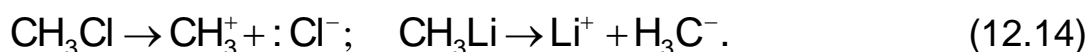


Радикали, що утворюються, взаємодіють з молекулами, які містяться в реакційній суміші, або один з одним:



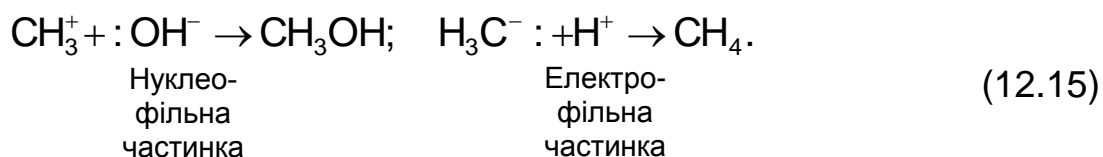
За радикальним механізмом відбуваються реакції, у яких розриву підлягають зв'язки малої полярності (C–C, C–H, C–N) за високої температури, під дією світла або радіоактивного випромінювання.

2. Якщо після розриву зв'язку спільна електронна пара залишається біля одного атома, то утворюються іони – катіони й аніони. Такий механізм називають **іонним**, або **гетеролітичним**. Він приводить до утворення органічних катіонів та аніонів:



Органічні іони вступають у подальші перетворення. Катіони взаємодіють з нуклеофільними частинками ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  та інші аніони кислот тощо), а органічні аніони – з електрофільними частинками ( $\text{H}^+$ , катіони металів, галогени та ін.).

Іонний механізм спостерігається, як правило, під час розриву ковалентного зв'язку (карбон – галоген, карбон – кисень та ін.). Наприклад:



Органічні іонні частинки подібні до іонів у неорганічній хімії – вони мають відповідні заряди. Проте вони різко відрізняються: іони неорганічних сполук існують у водних розчинах постійно, а органічні іонні частинки виникають тільки у момент реакції. Тому в багатьох випадках правильніше говорити не про вільні органічні іони, а про сильно поляризовані молекули.

**Література:** основна [2; 7], додаткова [9].

## Контрольні запитання для самодіагностики

1. У чому полягають особливості органічних сполук порівняно із неорганічними?
2. Які типи формул використовують для запису органічних сполук?
3. Які речовини називають ізомерами? Наведіть приклади ізомерів.
4. Назвіть основні особливості явища ізомерії.
5. Проаналізуйте основні положення теорії хімічної будови органічних сполук О. М. Бутлерова.
6. Що таке гомологи та гомологічні ряди?
7. Наведіть загальну класифікацію органічних сполук.
8. Охарактеризуйте ациклічні та циклічні органічні сполуки.
9. Назвіть основні класи органічних сполук. У чому полягає їх відмінність?
10. Які існують типи органічних реакцій?

## Рекомендована література

### Основна

1. Басов В. П. Хімія : навч. посіб. / В. П. Басов. – Київ : Каравела, 2008. – 318 с.
2. Домбровський А. В. Органічна хімія : навч. посіб. / А. В. Домбровський. – Київ : Вища школа, 1992. – 503 с.
3. Іванов В. Г. Хімія : конспект лекцій / В. Г. Іванов. – Харків : ХНЕУ, 2006. – 87 с.
4. Контрольні завдання та методичні рекомендації до їх виконання з навчальної дисципліни "Хімія" для студентів напряму підготовки "Комп'ютерні науки" всіх форм навчання / укл. В. Г. Іванов. – Харків : ХНЕУ, 2008. – 62 с.
5. Методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт з навчальної дисципліни "Хімія" для студентів спеціальностей 7.080407, 7.092702, 6.092704 "Комп'ютеризовані технології та системи видавничо-поліграфічного виробництва" всіх форм навчання / укл. В. Г. Іванов. – Харків : ХНЕУ, 2007. – 55 с.
6. Методичні рекомендації до виконання самостійної роботи з навчальної дисципліни "Хімія" для студентів напрямів підготовки "Комп'ютерні науки" та "Видавничо-поліграфічна справа" всіх форм навчання / укл. В. Г. Іванов. – Харків : ХНЕУ, 2010. – 31 с.
7. Мітрясова О. П. Вступ до органічної хімії : навч. посіб. / О. П. Мітрясова. – Київ : Професіонал, 2007. – 394 с.
8. Хомченко Г. П. Хімія для вступників до вузів / Г. П. Хомченко. – Київ : Вища школа, 1991. – 423 с.

### Додаткова

9. Глинка Н. Л. Общая химия / Н. Л. Глинка. – Москва : Изд. "Металлургия", 1988. – 719 с.
10. Загальна та неорганічна хімія : практикум / М. С. Слободяник, Н. В. Улько, К. М. Бойко та ін. – Київ : Либідь, 2004. – 334 с.
11. Телегус В. С. Основы общей химии / В. С. Телегус. – Львов : Изд. "Свет", 2000. – 423 с.
12. Хомченко Г. П. Сборник задач по химии для поступающих в вузы / Г. П. Хомченко, И. Г. Хомченко. – Москва : "Издательство Новая Волна" ; Издатель Умеренков, 2002. – 278 с.

# Додатки

Додаток А  
Таблиця А.1

## Словник

Російська	Українська	Англійська	Французька	Арабська
1	2	3	4	5
абсолютный	абсолютний	absolute	absolu	مطلق
агрегатное состояние	агрегатний стан	physical state, state of matter	état d'aggregation	الحالة الفيزيائية
адсорбция	адсорбція	adsorption	adsorption	الامتصاص
акцептор	акцептор	acceptor	accepteur	القابل
аллотропия	алотропія	allotropy	allotropie	تأصل
аллотропный	алотропний	allotropic	allotropique	تأصلي
амфотерный	амфотерний	amphoteric	amphotère	مذبذب
анод	анод	anode	anode	مصعد (انود)
антипараллельный	антипаралельні	antiparallel (opposite directions)	antiparallèle	مضاد التوازي
ассоциация	асоціація	association	association	جمعية
атом	атом	atom	atome	ذرة
атомная единица массы	атомна одиниця маси	atomic mass unit	unité de masse atomique	وحدة الكتلة الذرية
бесцветное	без кольору	colourless	incolore	عديم اللون
бинарный	бінарний	binary, binomial	binaire	ثنائي
больше	більше	more	plus de	أكثر
валентность	валентність	valence	valence	تكافؤ
величина	величина	value	valeur	القيمة
вещество	речовина	substance	substance	مادة
взаимодействие	взаємодія	interaction	interdépendence	تفاعل
взаимодействовать	взаємодіяти	interact, interplay	interférer	تفاعل
вид	вид	form, type	type	نوع؛ شكل
внутримолекулярные	внутрішньо-молекулярні	intramolecular	intra moléculaire	الداخل الجزيئي , امل ضمن جزيئي
вода	вода	water	eau	ماء
водородный показатель	водневий показник	hydrogen ion exponent	valeur de ph	الأس الهيدروجيني
возбужденное состояние	збуджений стан	excited state	état excité	حالة الارق
воздух	повітря	air	air	هواء
возможный	можливий	possible	possible	ممکن

Продовження додатка А  
Продовження табл. А.1

1	2	3	4	5
возникать	виникати	to create, to occur	apparaitre	تنشأ؛ تبرز
волна	хвиля	wave	vague	موجة
восстановитель	відновник	reductant	agent réducteur	مختزل
восстановление	відновлення	reduction	réduction	خفض التاكسد , حدد , اختزل
вступать в реакцию (с чем)	вступати в реакцію (з чим)	to react (with)	reagir, entrer en reaction	يستجيب؛ يتأثر
входить	входити	to enter	enter	يدخل
выделение	виділення	to evolve	se dégager	خرج
выделяться	виділяться	to evolve, to release	se dégager	يحتمل
выражать	виражати	to express	exprimer	يعكس؛ يحسد
высокий	високий	high	hauf	ارتفاع
высший	найвищий (максимальний)	highest	supérieur	اعلى
газообразный	газоподібний	gaseous	gaseux	غاز
гальванический элемент	гальванічний елемент	galvanic element	cellule galvanique	الخلية الجلفانية, بطارية
генетический	генетичний	genetic	génétique	الجينية
гетерогенная	гетерогенна	heterogeneous	hétérogène	غير متجانسة
гетерогенная система	гетерогенна система	heterogeneous system	heterogene systeme	النظام الغير متماثل
гибридизация	гібридизація	hybridization	hybridation	تهجين
гидрат	гідрат	hydrate	hydrate	هيدرات
гидратация	гідратація	hydration	hydratation	تفاعل ضم الماء
гидролиз	гідроліз	hydrolysis	hydrolyse	تمیؤ (تحلل الماء)
главная	головна	main (major)	maison	منزل
главная под-группа	головна під-група	main group	sous-groupe	رئيسية فرعية
гомогенная	гомогенна	homogeneous	homogène	متجانسة
гомогенная система	гомогенна система	homogeneous system	homogene systeme	متجانس
горение	горіння	combustion	combustion	احترق؛ هيجان
группа	група	group	groupe	مجموعة
давление	тиск	pressure	pression	الضغط
движение	рух	movement, motion	mouvement	حركة
двойной	подвійний	binary, double	double	مزدوج
двойной электрический слой	подвійний електричний шар	double electrical layer	double couche électrique	طبقة كهربائية كزدوجة

Продовження додатка А  
Продовження табл. А.1

1	2	3	4	5
двойственность	двоїстість	ambivalence	dualité	ازدواجية
двухосновная	двохосновна	dibasic	double base	ثنائي القاعدة
динамический	динамічний	dynamic	dynamique	ديناميكي
диспропорционирование	диспропорціонування	disproportionation	disproportionale	عدم التناسب في التخطيط
диссоциация	дисоціація	dissociation	dissociation	تفكك
длина связи	довжина зв'язку	bond distance, bond length	longueur de liaison	ترابط الطول
доля	частка	part, portion	partie, partie	جزء
донор	донор	donor	donateur	المانح
единица	одиниця	unit	unite	وحدة
жидкое	рідке	liquid	liquide	سائل
зависеть (от)	залежати (від)	to depend	dépendre	تعتمد ، يعتمد
зависимость	залежність	relation, dependence	dépendance	علاقة
закон	закон	law	loi	قانون
закон действующих масс	закон діючих мас	law of mass action	loid'action de masses	قانون العمل الجماعي (العام)
замерзание	замерзання	freezing	congélation	تجمد
замещать	заміщати	to replace	substituer	يبدل ، البديل
замещение	заміщення	replacement, substitution	replacement	تبدال ؛ تعويض
запах	запах	odour	odeur	رائحة
запись	запис	record	réponse	كتابة؛ تسجيل؛ تدوين
заряд	заряд	charge	charge	شحنة
значение	значення	value	valeur	قيمة
избыток	надлишок	surplus	excès	فائض
изменяться	змінюватися	to change	changer	تغير؛ تبديل؛ تحويل
измерять	вимірювати	to measure	mésurer	يقيس
изотоп	ізотоп	isotope	isotope	نظير
ингибитор	інгібітор	inhibitor, stopping agent	inhibiteur de	المانع
индекс	індекс	index	index	مؤشر
индикатор	індикатор	indicator	indicateur	يؤكد (يقرر القانون او العلاقة)
инертный анод	інертний анод	inert anode	anode inerte	الانود الخامل
ион	іон, йон	ion	ion	أيون
ионная связь	йонний зв'язок	ionic bond	liaison ionique	رابط أيوني
ионное уравнение	іонне рівняння	ionic equation	équation ionique	معادلة ايونية كاملة
ионный	іонний	ionic	ionique	ايوني
исключение	виняток	exception	exception	استثناء, حذف, ازالة, ابعاد

Продовження додатка А  
Продовження табл. А.1

1	2	3	4	5
испарение	випарювання	evaporation	évaporation	تبخر
использовать	використовувати	to use	utiliser	استخدام؛ أستعمل
истинная	істинна	veritable, true	vrai, véritable	حقيقي
исходное вещество	вихідна речовина	initial substance	substance initiale	استنادا الى المواد
исходный	вихідний	initial	initiale	ابتدائي؛ اولي
исчезать	зникати	destroy, disappear	disparaitre	يحطم
катализ	каталіз	catalysis	catalyse	العامل المساعد
катализатор	каталізатор	catalyst	cataliseur	محفز
каталитический яд	каталітична отрута	catalyst [contact] poison	poison catalytique	السام الحفاز
катод	катод	cathode	cathode	مهبط (كاثود)
качественная реакция	якісна реакція	qualitative reaction	réaction qualitative	نوعية رد الفعل
качественный	якісний	qualitative	qualificatif	نوعي؛ ذو علاقة بالنوع
квантово-механическая	квантово-механічна	quantum-mechanical	mécanique quantique	الكمية الميكانيكية
квантовые числа: главное (n) побочное (l) (орбитальное) магнитное (m) спин (s)	квантові числа: головне (n) побічне (l) (орбітальне) магнітне (m) спін (s)	quantum numbers: principal (n) subsidiary (l) (azimuthal) magnetic (m) spin (s)	nombres quoniques: principal cote (orbital) magnétique tour	أعداد الكم : • الرئيسية • كوك (المدار) • المغناطيسي • زيادة ونقصان
кинетика	кінетика	kinetics	cinétique	حركية
кинетическое уравнение	кінетичне рівняння	kinetic equation	équation cinétique	الحركية المعادلة
кипение	кипіння	boiling	ebullition	غليان
кислая соль	кисла сіль	acid salt	sel d'acide	ملح حامضي
кислород	кисень	oxygen	oxygene	اوکسجين
кислородсодержащая кислота	кисневмісна кислота	oxyacid	oxyde	اوکسید حامضي
кислота	кислота	acid	acide	حامض
кислотность	кислотність	acidity	acidité	حموضة
кислотность основания	кислотність основи	acidity of base	acidité de base	حموضة
кислотный остаток	кислотний залишок	acid residue	acide résidu	بقايا حمض
классификация	класифікація	classification	classification	صنيف



Продовження додатка А  
Продовження табл. А.1

1	2	3	4	5
классифицировать	класифікувати	to classify	classer	صنف , بوب
ковалентная	ковалентна	covalent	covalent	التساهمي , التكافؤ
ковалентная связь	ковалентний зв'язок	covalent bond	liaison covalente	الرابطة التساهمية
ковалентность	ковалентність	covalence	covalence	تكافؤ
количественный	кількісний	quantitative	quantitatif	كمي؛مقداري
количество	кількість	quantity	quantite	كمية
коллоидный раствор	колоїдний розчин	colloidal solution	solution colloïdale	محلول غروي
компонент	компонент	component	constituant	مركبه ، مركب
конденсация	конденсація	condensation	condensation	تكثف؛تكثيف
конечный	кінцевий	final	final	هائي , طرفي
константа диссоциации	константа дисоціації	dissociation constant	constante de dissociation	ثابت الانحلال (التفكك)
концентрация	концентрація	concentration	concentration	تركيز
концентрированный	концентрований	concentrated	concentrés	تركيز المحاليل
коэффициент	коефіцієнт	coefficient	coefficient	معامل
кратная связь	кратний зв'язок	multiple bond	une liaison multiple	متعددة السندات
кратность	кратність	multiplicity	multiplicité	تعددية
кривая	крива	curve	curve	منحنى
кристаллизационная вода	кристалізаційна вода	crystal (lization) water	l'eau critalisée	الكريستال المياه
кристаллическая решетка	кристалічна решітка (рратка)	crystalline lattice	réseau cristallin	الكريستال شعريية
кристаллическая структура	кристалічна структура	crystal(line) structure	structure de crystal	البنية البلورية
кристаллогидрат	кристалогідрат	crystalline hydrate	hydratée	هيدرات بلوريه
лед	лід	ice	glace	جليد
лимитирующая	лімітуюча	establish a quota	limitation	الحد
малорастворимый	малорозчинний	slightly soluble	légèrement soluble	للذوبان بشك طفيف
масло	олія	oil	péhole	نפט
масса	маса	mass	masse	كتلة
массовая доля	масова частка	mass concentration	fraction de masse	عدد الشامل
массовый	масовий	mass	masse	كتلي

Продовження додатка А  
Продовження табл. А.1

1	2	3	4	5
материя	матерія	matter	matière	مادة
между	між	between	entre	بين ، ما بين
межмолекуляр- ные	міжмолеку- лярні	intermolecular	inter- moléculaire	بين الجزيئات
мел	крейда	chalk	craie	طباشير
металлическая связь	металевий зв'язок	metallic bond	obligation métalique	رابط فلزي
метан	метан	methane	methane	الميثان
механизм	механізм	mechanism	mechanism	اللية
механизм реак- ции	механізм реак- ції	chemical reac- tion passing	mécanisme de réaction	رد الفعل آلية
механическая смесь	механічна су- міш	mechanical mixture	mélange mécanique	خليط الميكانيكية
многозарядный	багатозаряд- ний	multiply charged	multichargés	
многокислотный	багатокислот- ний	polyacid	polyacide	
многоосновный	багатооснов- ний	polybasic	polybasique	
многоцентро- вость	багатоцентро- вість	multiplehub	multi-centrique	
многоэлектрон- ность	багатоелект- ронність	many-electron	multi-électron	
молекула	молекула	molecule	molécule	جزئ
молекулярная формула	молекулярна формула	molecular for- mula	formule moleculaire	الصيغة الجزيئية
молекулярность	молекуляр- ність	molecularity	molécularité	
моль	моль	mole	mole	مول
молярная кон- центрация	молярна кон- центрація	molar concentration	concentration molaire	تركيز جزيئي
молярный объем	молярний об'єм	molar volume	volume molaire	حجم مولي
нагревание	нагрівання	heating	chauffe	حرارة
название	назва	name	nom	اسم
наименьший	найменший	the least	le plus petit	الاقفل
наклон	нахил	tilt; incidence	la pente	منحدر
направление	напрямок	direction	direction, sens	تويب , الاتجاه
направленность	спрямованість	directionality	directivité	توجيهية
насыщаемость	насичуваність	saturability	saturabilité	
насыщенный	насичений	saturated	saturé	مشبع

Продовження додатка А  
Продовження табл. А.1

1	2	3	4	5
насыщенный раствор	насичений розчин	saturated solution	solution saturée	محلول مشبع
нейтрон	нейтрон	neutron	neutron	النيوترون
ненасыщенный	ненасичений	unsaturated	insaturé	غير المشبعة
необратимая	необоротна	irreversible	irréversible	التفاعل لا عكوس (لا عكسي)
необратимая реакция	необоротна реакція	irreversible reaction	réaction irréversible	تفاعل غير انعكاسي
неподеленный	неподільний	unshared	solitaire	غير مقسمة
непосредственно	безпосередньо	directly	directement	مباشرة
нерастворимый	нерозчинний	insoluble	insoluble	لا يذوب
неспаренный	неспарений	uncoupled, unpaired	impaire	غير مزوج
неудобный	незручний	inconvenient	incommode	غير مريح
низкий	низький	low	bas	منخفض
низший	найнижчий (мінімальний)	lowest	inférieur	الاقفل
ноль	нуль	zero	zéro	صفر
номенклатура	номенклатура	nomenclature		تسمية
нормальное (основное состояние)	нормальный (основний) стан	normal (ground) state	état normal	الحالة ( المنتظمة ) الاعتيادية
нормальные условия	нормальні умови	normal (standard) conditions	condition normale	الظروف العادية
обжиг	випал	roasting, burning	tir	حرق
обмен	обмін	exchange	échange	استبدال
обозначать	позначати	to mark	marquer	يوفر
образование	утворення	formation	formatiom	نشوء؛ تكون
обратимый	оборотний	reversible	reversible	عكسها
обратимый процесс	оборотний процес	reverse process	réversible	عملية عكسية
обратная реакция	зворотна реакція	back reaction	réaction inverse	رجع
общий	загальний	common	commun	عام
объем	об'єм	volume	volume	حجم
одинаковый	однаковий	equal, same	pareil	متشابه
однородный	однорідний	homogeneous	homogène	متجانس
окисление	окиснення	oxidation	oxydation	الاكسدة , تاكسد
окислитель	окисник	oxidant	oxydant	مؤكسد

Продовження додатка А  
Продовження табл. А.1

1	2	3	4	5
окислительно-восстановительная реакция	окисно-відновна реакція	oxidation-reduction reaction	réaction	التفاعل التاكسدي الاختزالي
оксид	оксид	oxide	oxide	اوکسید
определение	визначення	definition	definition	تعريف؛ تحديد
определенный	певний	certain, definite	certain, défini	معین
определять	визначати	identify	identifier	يكشف , يعرف
орбиталь	орбіталь	orbital	orbit	مداري
ориентация	орієнтація	orientation	orientation	اتجاه
ориентация в пространстве	орієнтація у просторі	spatial orientation	orientation spatiale	التوجه في الفضاء
осадок	осад	precipitate	précipité	مفاجئ؛ يحنثه بعجله
осаждаются	осаджуватися	precipitate	précipité	عجل
основание	основа	base	de base	قاعدة
основная соль	основна сіль	basic salt, hydroxy salt	sel de base	الملح الأساسية
основность	основність	basicity	basicité	قاعدية
основность кислоты	основність кислоти	basicity of acid	acide de base	القاعدية
остаток	залишок	residuum, remainder, rest	rédidus	موازنة
отдавать	віддавати	to lose	rendre	يفقد , يعطي
относительная атомная масса	відносна атомна маса	relative atomic mass	masse atomique	نسبه الكتلة الذرية
относительная молекулярная масса	відносна молекулярна маса	relative molecular mass	masse moléculaire	نسبه الكتلة الذرية
относительный	відносний	relative	relative	نسبي
отношение	відношення	relation, ratio	rélation	علاقة
отрицательный	негативний	negative	négatif	سلبی
отстаивание	відстоювання	desilting	régler	حل
отщеплять	відщеплювати	chip off	rift	صدع
охлаждение	охолодження	cooling	refroidissement	تجميد؛ ترید
пар	пара	vapour, steam	vapeur	بخار
параллельные	паралельні	parallel	paralle'le	موازي
парциальное давление	парціальний тиск	partial pressure	pression partielle	الضغط الجزئي
пассивация	пасивація	immunization, passivation	passivation	كساء

Продовження додатка А  
Продовження табл. А.1

1	2	3	4	5
перекривание	перекривання	overshoot	chevauche	سد
переменная	перемінна	variable	grandeur variable	المتغير
перераспределение	перерозподіл	redistribution, repartition	redistribution	إعادة التوزيع
пересыщенный	пересичений	supersaturated	sursaturé	الإشباع
период	період	period	période	فترة
плавление	плавлення	melting	fusion	يذوب؛ ينصهر
пластина	пластина	plate	plate, plaque	لوحة
плотность	густина	density	densité	كثافة
площадь	площа	area	superficiel	مساحة
побочная подгруппа	побічна підгрупа	side subgroup (transition elements)	sous-accessoire	سلبية فرعية
поверхность	поверхня	surface	surface	السطح
поверхность раздела	поверхня поділу	interface	interface	واجهة قسم
поглощение	поглинання	absorption	absorber	امتصاص
подуровень	підрівень	sub-level	niveau	طبقة ثانوية
подчиняться	підкорятися	to obey	se soumettre	طاعة
подчиняться закону	підкорятися закону	to take (down) law, according to the law	obéir à la loi	طاعة القانون
показывать	показувати	to demonstrate, to show	monter	دل
поле	поле	field	champs	مجال
положение	положення	position	position d'un corps	موضع؛ حالة
положительный	позитивний	positive	positif	ايجابي
получение	одержання	obtaining production	prodiction, obtention, préparatifs	حصول؛ استلام؛ تسلّم
полярная молекула	полярна молекула	polar molecules		جزيئات قطبية
полярность	полярність	polarity	polarité	قطبية
понижается	знижується	to decrease	il diminue	يقلل
понятие	поняття	conception (notion)	notion	مفهوم
порошок	порошок	powder	poudre	مسحوق
порядковый номер	порядковий номер	atomic number	numéro atomic	رقم متسلسل

Продовження додатка А  
Продовження табл. А.1

1	2	3	4	5
порядок реакції	порядок реакції	order of reaction	bonne réaction	رد فعل النظام
последовательность	послідовність	succession, sequence	séquence	تسلسل
постоянная	стала	constant	constant	ثابت؛ دائم؛ مستمر
постоянный	постійний	constant	constant	ثابت؛ دائم؛ مستمر
правый	правий	right	droit	ایمن
превращать	перетворювати	to convert	convertir	يُتحوّل؛ يُقلّب الى
превращение	перетворення	transformation	transformation	تحوّل كيميائي
при помощи, с помощью	за допомогою	with the help of	a l'aide de	بمساعدة ال
приблизительный	приблизний	approximate	approximative ment	تقريبي
признак	ознака	feature, indication	indice, signe	دليل , ميزة , علاقة
принцип Ле-Шателье	принцип Ле-Шательє	Le Chatelier's principle	principe Du Chatelieu	مبدأ لي-شاتيل
принцип наименьшей энергии	принцип найменшої енергії	aufbau principle	le principe de l'énergie la plus basse	مبدأ الطاقة الأدنى
принцип Паули	принцип Паулі	Pauli's exclusions principle	principe de Pauli	مبدأ باولي
природа	природа	nature	nature	طبيعة
природный газ	природний газ	natural gas	gaz naturel	غاز طبيعي
присоединять	приєднувати	to gain	acquerir	بكسب , يختزل
притяжение	тяжіння	attraction	attraction	
пробирка	пробірка	test-tube	eprouvette	انبويه الاختبار
проводимость	провідність	conductivity	conductivité	الموصلية
проводник	провідник	conductor	conducteur	موصل
продукт	продукт	product	produit	نتائج , منتج
продукт реакции	продукт реакції	product of reaction	produit de reaction	شيء؛ مادة؛ ناتج
прозрачность	прозорість	transparent	transparence	شفاف
произведение	добуток	product	produit	محصول؛ ناتج
происходит	відбуватися	to take place	provenir	حدث
промежуток времени	проміжок часу	time interval period of time	interval de temps	متوسط الزمن
промежуточный	проміжний	intermediate	intermédiaire	متوسط
простая связь	простий зв'язок	single bond	connexion simple	بسيطة اتصال

Продовження додатка А  
Продовження табл. А.1

1	2	3	4	5
простое вещество	проста речовина	simple substance	corps simple	مادة بسيطة
протекание	перебіг	proceeding process	évaluation	حدوث , سريان
протекание реакции	перебіг реакції	reaction route	évaluation de réaction	سرب التفاعل , جرى , سرى
протон	протон	proton	proton	بروتون
проходит	проходити (відбуватись)	to take place	provenir	تحدث
процентная концентрация	відсоткова концентрація	percent concentration mass percent	concentration en pourcentage	تركيز المحاليل بنسب مئوية
процентный	відсотковий	percentage	pourcentage	نسبة مئوية
прямая	пряма	forward	ligne droit	مستقيم , مباشر
прямая реакция	пряма реакція	direct reaction, forward reaction, straight reaction	réaction directe	رد فعل مباشر
равно	дорівнює	equal	égal	مساوي
равновесный	рівноважний	equilibrium	équilibre	توازن
разбавленный	розведений	dilute	dilué	المخفف
разделить	поділити	to divide	diviser	يقسم
различать(ся)	відрізняти(сь)	to differ	differer	تميز
различают	розрізняють	to differ	différer	يميز
разложение	розкладання	decomposition	décomposition	تفكك
размер	розмір	dimension	taille	مقياس؛ قياس
размерность	розмірність	dimensional	dimension	البعديّة
размещаться	розміщуватися	take seats, places	placé	نشر
разный, различный	різний	different, various	different	مختلف
разрушаться	руйнуватися	to disintegrate	se detruire	تحطم؛ تدمير
разрядка	розрядка	discharge	décharge	
распад (деление)	розщеплення	fission	décadence	انشطر ( تحلل ) الى ايونات
распариваться	розпарюватися	break apart	compagnon	
расплав	розплав	flux, liquid melt, melt	fondre	سبيكة
располагаться	розташовуватися	take up position, settle	se ranger	حل
расположенный	розташований	is situated	qui est situe	يقع
распределение	розподіл	distribution	distribution	تتوزع بالتساوي
расстояние	відстань	distance	distance	مسافة
рассчитать	розрахувати	to calculate	calculer	يعد؛ يحسب

Продовження додатка А  
Продовження табл. А.1

1	2	3	4	5
раствор	розчин	solution	solution	حل ، محلول
растворенное вещество	розчинена речовина	permeate, solute	soluté	مواد مذيبه
растворимость	розчинність	solubility	dissolubilité	قابلية الذوبان؛ ذوبانية
растворимый	розчинний	soluble	soluble	قابل للذوبان
растворимый анод	розчинний анод	sacrificial anode	anode soluble	ذوبان القط الموجب
растворитель	розчинник	(dis)solvent	dissolvant	مذيب
расходование	витрачання	spending, expense	dépense	الإنفاق
расщепление	розщеплення	breaking up, disintegration	frangmentation	شق
реагент	реагент	reagent	réactif	كاشف
реагировать	реагувати	to react	reagir	تأثر؛ رد على؛ تفاعل مع
реакция	реакція	reaction	réaction	يستجيب؛ يتأثر
реакция нейтрализации	реакція нейтралізації	neutralization reaction	réaction de neutralisation	تحديد رد فعل
результат	результат	result	resultat	نتيجة
ряд напряжений металлов	ряд напруг металів	electric series	série électrique	مجموعة من الجهد المعادن
свойство	властивість	property	propriété	خصائص
связь	зв'язок	bond	liason	رابطة
селективность	селективність	selectivity	sélectivite	الانتقائية
серебро	срібло	silver	argent	فضة
сильный	сильний	strong	fort	قوي
сильный электролит	сильний електроліт	strong electrolyte	électrolyte fort	قوية بالكهرباء
символ	символ	symbol	symbole	رمز
система	система	system	système	نظام
скачкообразно	стрибокподібно	by leaps and bounds	sauter	بشكل متقطع
скорость	швидкість	rate	vitesse	السرعة , رتبة
скорость реакции	швидкість реакції	response rate, speed of response	vitesse de réaction	استجابة السرعة
слабый электролит	слабкий електроліт	weak electrolyte	électrolyte faible	ضعف بالكهرباء
следствие	наслідок	consequence	conséquence	نتيجة
сложное вещество	складна речовина	complex, composite substance	corps complexe	معقد



Продовження додатка А  
Продовження табл. А.1

1	2	3	4	5
сложный эфир (эстер)	складний ефір (естер)	ester	ester	استر
смесь	суміш	mixture	melange	خليط؛ مخلوط
смещение	зміщення	shift	transformation	وردية
совпадать	співпадати	be congruent	correspondre	مباراة
содержать	містити	to contain	contenir	يحتوي
соединение	сполучення	composition	composition	رابط
соединение	сполука	compound	composé	صلة
солеобразующий	солеутворюючий	salifiable	salufiable	
соль	сіль	salt	sel	ملح
соответствовать	відповідати	correspond (to/with)	correspondre	مباراة
состав	склад	composition	composition	بناء؛ تكوين؛ تركيب
состоит из	складається з	to consist of	se composer de	يتكون من
состояние	стан	state	etat	حالة
специальный	спеціальний	special	special	خاص
спирт	спирт	alcohol	alcool	كحول
сплав	сплав	alloy	alliage	خليط من المعادن
способ	спосіб	method, way	méthode, moyen	طريقة
сравнивать	порівнювати	to compare	comparer	قارن ، يقارن
средство к электрону	спорідненість до електрона	electron affinity	affinité électronique	تقارب مع الإلكترون
стакан	стакан (склянка)	glass	verre	اناء
стандартные условия	стандартні умови	standard condition	conditions standarts	ظروف معيارية (قياسية)
стекло	скло	glass	verre	زجاج
степень	ступінь	power	degré	القوة , الأس
степень диссоциации	ступінь дисоціації	degree of dissociation	degré de dissociation	درجات الانحلال (التفكك)
степень окисления	ступінь окиснення	oxidation state, oxidation number	numéro d'oxydation	حالة التاكسد , عدد التاكسد
столкновение	зіткнення	clash	collision	تصادم
стрелка	стрілка	hand, arrow	aiguille, flèche	أبره؛ عقرب ساعة
строение	будова	constitution	structure	بناء
структура	структура	structure	structure	تركيب
структурная формула	структурна формула	structural formula	formule structurale	المعادلة الهيكلية

Продовження додатка А  
Продовження табл. А.1

1	2	3	4	5
ступенчатая реакция	ступінчата реакція	reaction in stages	la vitesse de réponse	تفاعل متدرج
ступенчато	ступінчасто	stepwise	stepwise	خطوات
сумма	сума	sum	somme	بعض؛كمية؛مجموع
существовать	існувати	to exist	exister	وجد؛بقى
твердое	тверде	solid	solide	صلب
тело	тіло	body	corps	جسم
температура	температура	temperature	temperature	درجة الحرارة
температура кипения	температура кипіння	boilingpoint	température d'ébullition	درجة الغليان
температура плавления	температура плавлення	meltingpoint	température de fusion	نقطة الذوبان
температурный коэффициент	температурний коефіцієнт	temperature coefficient	coefficient de température	درجة الحرارة معامل
тепловое	теплове	heat	thermique	حراري
тепловой	тепловий	heat	thermique	حراري
тепловой эффект	тепловий ефект	thermal effect	éffect thermique	تأثير حراري
теплота	теплота	heat	chaleur	حرارة
термохимическое уравнение	термохімічне рівняння	thermochemical equation	équation thermochimique	المعادلة الحرارية
термохимия	термохімія	thermochemistry	thermochimie	الكيمياء الحرارية
триглицерид	тригліцерид	triglyceride		الدهون الثلاثية
увеличивать	збільшувати	to increase	s'accroitre, accroissement	يزيد
удаленный	віддалений	the farthest, the most distant	a distance	بعيد
указывать	вказувати	to indicate	definir	تشير
уменьшаться	зменшуватися	to decrease	diminuer	يزداد
универсальный	універсальний	universality	universalite	عالمي
упаривание	упарювання	evaporation		التبخير
уравнение	рівняння	equation	équation	معادلة
уравнивать	урівнювати	to balance	équilibrer	يعادل
условный	умовний	conditional	conditionnel	شرطي
устойчивые	стійкий	stable	stable	مستقر
учение	вчення	teaching, doctrine	doctrine	دراسة
фаза	фаза	phase	phase	المرحلة
фактор	фактор	factor	facteur	عامل
фенол	фенол	phenol	phenol	الفينول

Продовження додатка А  
Продовження табл. А.1

1	2	3	4	5
филътрование	фiлътрування	filtering	filtrage	تصفية
форма	форма	form	forme	شكل
формула химической	формула хiмiчна	chemical formula	formule chimique	قانون؛
функциональная группа	функцiональна група	functional group	groupe fonctionnel	مجموعة وظيفية
хаотично	хаотично	chaotic	chaotique	باضطراب
характеристика	характеристика	characteristic	characteristique	خاص؛ مميز
химическая связь	хiмiчний зв'язок	chemical bond	liaison chimique	رابطة كيميائية
химический источник электрического тока	хiмiчне джерело електричного струму	chemical current source	source chimique de courant électrique	مصدر الكيمائية التيار الكهربائي
химическое равновесие	хiмiчна рiвновага	chemical equilibrium	chémical équilibre	التوازن الكيمائي
цвет	колiр, забарвлення	colour	couleur	لون
частица	частинка	particle	parcelle	جسم اولي دقيق
часть	частина	part	part	جزء
число	число	number	nombre	رقم؛ عدد
щелочь	луг	alkali	alcalin	القلوي
эквивалент	еквiвалент	equivalent	équivalence	مكافئ
эквивалентная масса	еквiвалентна маса	equivalent weight	masse équivalente	الكتلة المكافئة
экзотермическая	екзотермiчна	exothermic	exothermiaue	فاعل اكسوثيرمي
электрический ток	електричний струм	electric current	courant électrique	تيار كهربائي
электричество	електрика	electricity	électricité	كهرباء
электрод	електрод	electrode	électrode	قطب كهربائي
электрод сравнения	електрод порiвняння	reference electrode	électrode de référence	إشارة الكهربائي
электродвижущая сила	електрорушiйна сила	electromotive force	force électromotrice	القوة المحركة الكهربائية
электролит	електролiт	electrolyte	électrolyte	كهرباء
электролитическая диссоциация	електролiтична дисоцiацiя	electrolytic dissociation	dissociation électrolytique	تفكك كهربائي
электрон	електрон	electron	électron	الإلكترون
электронейтральный	електронейтральный	electronneutral	électron neutre	كهربائيا
электронная конфигурация	електронна конфiгурацiя	electronic configuration of an atom	configuration électronique	التوزيع الإلكتروني

Закінчення додатка А  
Закінчення табл. А.1

1	2	3	4	5
электронная конфигурация атома	електронна конфігурація атома	electronic configuration of an atom	configuration électronique de l'atome d'	التوزيع الإلكتروني
электронная оболочка	електронна оболонка	electron shell	enveloppe électronique	هالة الاكترون
электронное облако	електронна хмара	electron cloud	nuage d'électrons	سحابة الكترون
электронный слой	електронний шар	electron layer	enveloppe électronique	طبقة الاكترون
электроотрицательность	електронегативність	electro-negativity	électronégativité	كهروسلبية
электропроводность	електропровідність	electrical conduction	conductibilité électrique	موصلة للكهرباء
электростатическое взаимодействие	електростатична взаємодія	electrostatic interaction	interaction électrostatique	كهرباء التفاعل
электрохимия	електрохімія	electro-chemistry	électrochimie	الكيمياء الكهربائية
элемент	елемент	element	élément	معادن
элементарная стадия	елементарна стадія	elementary stage	stade élémentaire	المرحلة الابتدائية
элементы – аналоги	елементи – аналоги	analogue elements	éléments analogues	نظائرها –العناصر
эмпирическая формула	емпірична формула	empirical formula	formule empiricale	الصيغة التجريبية
эндотермическая	ендотермічна	endothermic	endothermique	تفاعل اندوثيرمي
энергетический барьер	енергетичний бар'єр	energy barrier	barrière d'énergie	الطاقة حاجز
энергетический уровень	енергетичний рівень	energy level	niveau d'énergie	مستوى الطاقة
энергия активации	енергія активації	activation energy	énergie d'activation	تفعيل الطاقة
энергия ионизации	енергія іонізації	ionization energy	énergie d'ionisation	تأين الطاقة
энергия связи	енергія зв'язку	bond(ing) energy	énergie de liaison	ملزمة الطاقة
энтальпия	ентальпія	enthalpy	enthalpie	اسر , صيغة هيبس الحرارية
эффективный	ефективний	efficacious, effective	éffectif	فعال
явление	явище	phenomenon	phénomène	ظاهرة
ядро	ядро	nucleus	noyau	نواة
ячейка	комірка	electron-in-boxes	cellule	الخلية

Періодична система хімічних елементів Д. І. Менделєєва

ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ЕЛЕМЕНТІВ Д.І. МЕНДЕЛЄЄВА

		ГРУПИ ЕЛЕМЕНТІВ										
ПЕРІОДИ	ГРУПИ	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIІІ	VIII		
I	1	(H)										
II	2	Li Літій	Be Берилій	B Бор	C Карбон	N Нітроген	O Оксиген	F Флуор	Ne Неон	He Гелій		
III	3	Na Натрій	Mg Магній	Al Алюміній	Si Силіцій	P Фосфор	S Сульфур	Cl Хлор	Ar Аргон			
IV	4	K Калій	Ca Кальцій	Sc Скандій	Ti Титан	V Ванадій	Cr Хром	Mn Манган	Fe Залізо	Co Кобальт	Ni Нікель	
	5	Cu Мідь	Zn Цинк	Ga Галій	Ge Германій	As Арсен	Se Селен	Br Бром	Kr Криптон			
V	6	Rb Рубідій	Sr Стронцій	In Індій	Zn Цинк	Nb Ніобій	Mo Молибден	Tc Технецій	Ru Рутеній	Rh Родій	Pd Паладій	
	7	Ag Срібло	Cd Кадмій	Hg Лантан	Tl Талій	Pb Свинець	Bi Висмут	Po Полоній	At Астат	Rn Радон		
VI	8	Cs Цезій	Ba Барій	La Лантан	Hf Гафній	Ta Тантал	W Вольфрам	Re Реній	Os Осмій	Ir Ірідій	Pt Платина	
	9	Au Золото	Hg Ртуть	Tl Талій	Pb Свинець	Bi Висмут	Po Полоній	At Астат	Rn Радон			
VII	10	Fr Францій	Ra Радій	Ac Актиній	Rf Резерфордій	Db Дубній	Sg Сиборгій	Bh Борій	Hn Хасій	Mt Мейтнерій	Ds Дармштадтій	
ВИЩІ ОКСИДИ		R <sub>2</sub> O	RO	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RO <sub>2</sub>	RO <sub>3</sub>	RO <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	RO <sub>4</sub>			
ЛЕГКІ СПОЛУКИ ПИРОГЕНУ				RH <sub>4</sub>	RH <sub>3</sub>	RH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> R	HR				

\*Лантаноїди

58	Ce	140,12	59	Pr	140,908	60	Nd	144,24	61	Pm	62	Sm	150,4	63	Eu	151,96	64	Gd	157,25	65	Tb	158,925	66	Dy	162,50	67	Ho	164,93	68	Er	167,26	69	Tm	168,93	70	Yb	173,04	71	Lu	174,97						
Церій	Прасасодим	Неодим	Прометій	Самарій	Европій	Гадопліній	Тербій	Диспрозіій	Гольмій	Ербій	Тулій	Йттербій	Лютецій	Лантан	Цезій	Барій	Лантан	Селеній	Гафній	Тантал	Вольфрам	Реній	Осмій	Ірідій	Платина	Золото	Срібло	Мідь	Нікель	Кобальт	Жалізо	Манган	Хлор	Аргон	Неон	Гелій	Літій	Магній	Алюміній	Силіцій	Фосфор	Сульфур	Хлор	Аргон	Неон	Гелій

\*\*Актиноїди

90	Th	232,038	91	Pa	231	92	U	238,029	93	Np	237	94	Pu	244	95	Am	243	96	Cm	247	97	Bk	247	98	Cf	251	99	Es	254	100	Fm	257	101	Md	258	102	No	259	103	Lr	262					
Торій	Протактиній	Уран	Нептуній	Плутоній	Америцій	Кюріій	Берклій	Каліфорній	Ейнштейній	Фермій	Менделєєв	Нобелій	Дармштадтій	Лантан	Цезій	Барій	Лантан	Селеній	Гафній	Тантал	Вольфрам	Реній	Осмій	Ірідій	Платина	Золото	Срібло	Мідь	Нікель	Кобальт	Жалізо	Манган	Хлор	Аргон	Неон	Гелій	Літій	Магній	Алюміній	Силіцій	Фосфор	Сульфур	Хлор	Аргон	Неон	Гелій

This periodic table is dated 19 February 2010

© 2010 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry

**Хімічні елементи й утворені ними прості речовини**

Назва хімічного елемента	Назва простої речовини	Формула простої речовини	Агрегатний стан за звичайних умов	Метал чи неметал
Алюміній	алюміній	Al	твердий	метал
Аргентум	срібло	Ag	твердий	метал
Арсен	арсен	As	твердий	неметал
Аурум	золото	Au	твердий	метал
Барій	барій	Ba	твердий	метал
Бор	бор	B	твердий	неметал
Бром	бром	Br <sub>2</sub>	твердий	неметал
Гідроген	водень	H <sub>2</sub>	газоподібний	неметал
Йод	йод	I <sub>2</sub>	твердий	неметал
Калій	калій	K	твердий	метал
Кальцій	кальцій	Ca	твердий	метал
Карбон	алмаз	C	твердий	неметал
	графіт	C	твердий	неметал
Купрум	мідь	Cu	твердий	метал
Магній	магній	Mg	твердий	метал
Манган	манган	Mn	твердий	метал
Меркурій	ртуть	Hg	рідкий	метал
Натрій	натрій	Na	твердий	метал
Нітроген	азот	N <sub>2</sub>	газоподібний	неметал
Окисен	кисень	O <sub>2</sub>	газоподібний	неметал
	озон	O <sub>3</sub>	газоподібний	неметал
Плюмбум	свинець	Pb	твердий	метал
Силіцій	силіцій	Si	твердий	неметал
Станум	олово	Sn	твердий	метал
Сульфур	сірка	S <sub>8</sub>	твердий	неметал
Ферум	залізо	Fe	твердий	метал
Фосфор	фосфор	P <sub>4</sub>	твердий	неметал
Флуор	фтор	F <sub>2</sub>	газоподібний	неметал
Хлор	хлор	Cl <sub>2</sub>	газоподібний	неметал
Цинк	цинк	Zn	твердий	метал

Розчинність солей, кислот і лугів у воді

183

Іони	H <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>
OH <sup>-</sup>		р	р	р	р	-	р	м	м	н	н	н	н	н	н	-	н	н	н	н
F <sup>-</sup>	р	р	м	р	р	р	м	н	м	р	м	р	р	м	р	-	м	н	м	м
Cl <sup>-</sup>	р	р	р	р	р	н	р	р	р	р	р	р	р	м	р	р	р	р	р	р
Br <sup>-</sup>	р	р	р	р	р	н	р	р	р	р	р	р	р	м	р	м	р	р	р	р
I <sup>-</sup>	р	р	р	р	р	н	р	р	р	р	р	р	р	н	-	м	р	-	р	р
S <sup>2-</sup>	р	р	р	р	р	н	-	-	-	н	н	н	н	н	н	н	н	-	-	-
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	р	р	р	р	р	н	м	м	м	м	м	н	-	м	-	-	м	-	-	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	р	р	р	р	р	м	н	м	р	р	р	р	р	н	р	р	р	р	р	р
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	р	р	р	р	р	н	н	н	н	н	н	-	-	н	-	-	н	-	-	-
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	н	-	р	р	р	-	н	н	н	н	н	н	-	н	-	-	н	-	-	-
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	р	р	м	р	р	н	н	н	н	н	н	н	н	н	-	-	н	н	н	н
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	-	р	р

р – розчинна (більше 1 г на 100 г води); н – нерозчинна (менше 0,001 г на 100 г води); м – малорозчинна (від 1 г до 0,001 г на 100 г води); "-" – речовина розкладається водою або не існує.

В.2. Ряд активності металів / електрохімічний ряд напруги

Li Rb K Cs Ba Sr Ca Na Mg Be Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H) Cu Hg Ag Pt Au

активність металів зменшується →

## Зміст

Вступ.....	3
Розділ 1. Основні поняття, терміни та закони хімії.....	5
1.1. Зміст основних понять і термінів хімії .....	5
1.2. Основні хімічні закони .....	10
Розділ 2. Будова атома.....	13
2.1. Складна структура атома .....	13
2.2. Основні положення квантової механіки .....	17
2.3. Квантове число електронів у атомі .....	19
2.4. Структура багатоелектронних атомів .....	21
2.5. Здатність хімічних елементів до радіоактивних перетворень .	25
2.6. Періодичний закон і таблиця Д. І. Менделєєва .....	28
2.7. Характеристики електронної будови атомів і хімічний зв'язок	34
2.8. Метод валентних зв'язків.....	42
2.9. Водневий зв'язок .....	47
Розділ 3. Агрегатний стан речовин .....	50
Розділ 4. Закономірності хімічної взаємодії.....	55
Розділ 5. Хімічна кінетика .....	60
Розділ 6. Хімічна рівновага.....	69
Розділ 7. Поняття про розчини.....	73
7.1. Загальні властивості розчинів .....	73
7.2. Способи вираження концентрації розчинів.....	75
7.3. Змішування розчинів.....	77
7.4. Електроліти та неелектроліти .....	80
7.5. Механізми електролітичної дисоціації .....	86
Розділ 8. Дисоціація води та гідроліз солей .....	89
8.1. Дисоціація води. Кислотність розчинів.....	89
8.2. Механізм розчинення речовин у воді .....	92
8.3. Буферні розчини та їх властивості .....	94
8.4. Гідроліз солей.....	96
Розділ 9. Окисно-відновні реакції.....	101
9.1. Характеристика окисно-відновних реакцій .....	101
9.2. Типи окисно-відновних реакцій.....	105
9.3. Окисно-відновний потенціал.....	107
9.4. Визначення окисно-відновного потенціалу.....	111



Розділ 10. Електрохімічні процеси .....	115
10.1. Класифікація електрохімічних процесів .....	115
10.2. Гальванічні елементи.....	115
10.3. Електроліз .....	124
10.4. Акумулятори .....	130
10.5. Корозія металів .....	132
Розділ 11. Комплексні сполуки та координаційний зв'язок .....	136
11.1. Загальні відомості .....	136
11.2. Класифікація координаційних сполук.....	137
11.3. Складання формул комплексних сполук .....	139
11.4. Властивості координаційних сполук.....	140
11.5. Хімічний зв'язок у комплексному іоні.....	143
Розділ 12. Основні положення органічної хімії .....	147
12.1. Особливості органічних сполук .....	147
12.2. Теорія хімічної будови органічних сполук О. М. Бутлерова .	151
12.3. Гомологічні ряди органічних сполук .....	152
12.4. Типи органічних реакцій.....	159
Рекомендована література.....	164
Основна .....	164
Додаткова .....	164
Додатки.....	165

НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

**Логвінков** Сергій Михайлович  
**Борисенко** Оксана Миколаївна  
**Михайлова** Євгенія Олександрівна  
**Попенко** Галина Степанівна

## **ХІМІЯ**

**Навчальний посібник**

*Самостійне електронне текстове мережеве видання*

Відповідальний за видання *Ю. В. Буц*

Відповідальний редактор *М. М. Оленич*

Редактор *Н. І. Ганцевич*

Коректор *Т. А. Маркова*

План 2019 р. Поз. № 12-ЕНП. Обсяг 186 с.

---

Видавець і виготовлювач – ХНЕУ ім. С. Кузнеця, 61166, м. Харків, просп. Науки, 9-А

---

*Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного реєстру  
ДК № 4853 від 20.02.2015 р.*