

О. М. Степаненко, Л. Г. Рейтер,
В. М. Ледовських, С. В. Іванов

ЗАГАЛЬНА ТА НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

У двох частинах

Частина I

*Допущено Міністерством освіти і науки України
як підручник для студентів
вищих навчальних закладів*

КИЇВ
«Педагогічна преса»
2002

Допущено Міністерством освіти і науки України
(лист від 03.06.99 № 212)

Рецензенти:

д-р хім. наук, проф. Б. М. Ємельянов (Київський технічний університет будівництва і архітектури);

д-р хім. наук, проф. В. О. Калібабчук (Київський національний медичний університет ім. О. О. Богомольця)

© О. М. Степаненко, Л. Г. Рейтер,
В. М. Ледовських, С. В. Іванов, 2002
© В. П. Литвиненко. Художник об-
кладинки, 2002

ЗМІСТ

<i>Від авторів</i>	6
Розділ 1. Розвиток хімічної науки	8
§ 1. Предмет і завдання хімії	8
§ 2. Короткий огляд історії розвитку	9
§ 3. Основні проблеми сучасної хімії	15
Розділ 2. Атомно-молекулярне вчення	18
§ 1. Основи хімічної атомістики	18
§ 2. Стехіометричні закони хімії	31
§ 3. Закони ідеальних газів	36
Розділ 3. Будова атома	54
§ 1. З історії створення сучасного вчення про будову атома	54
§ 2. Основні положення теорії Бора	59
§ 3. Хвильовий характер електрона	69
§ 4. Квантові числа та орбіталі	76
§ 5. Багатоелектронні атоми. Принцип Паулі	85
§ 6. Послідовність заповнення електронами енергетичних підрівнів у багатоелектронних атомах	87
§ 7. Складання електронно-конфігураційних формул та електронно-графічні зображення атомів	89
Розділ 4. Періодична система елементів і періодичний закон	92
§ 1. Спроби класифікації хімічних елементів	92
§ 2. Періодичний закон	95
§ 3. Дослідження Г. Мозлі та сучасне формулювання періодичного закону	97
§ 4. Зв'язок періодичної системи з будовою атомів	101
§ 5. Періодичні та неперіодичні властивості елементів	108
§ 6. Розміри атомів	108
§ 7. Енергія іонізації	110
§ 8. Спорідненість до електрона	114
§ 9. Електронегативність	116
§ 10. Застосування періодичного закону та періодичної системи елементів	120
Розділ 5. Хімічний зв'язок	124
§ 1. Міцність і довжина хімічного зв'язку	124

§ 2. Валентність елементів	127
§ 3. Теорія ковалентного зв'язку	132
§ 4. Метод валентних зв'язків	134
§ 5. Властивості ковалентного зв'язку: напрямленість, насиченість, поляризованість	140
§ 6. Донорно-акцепторний механізм утворення ковалентного зв'язку	154
§ 7. Метод молекулярних орбіталей	164
§ 8. Іонний зв'язок	179
Розділ 6. Властивості молекул та міжмолекулярна взаємодія	196
§ 1. Полярність молекул	196
§ 2. Здатність молекул до поляризації	201
§ 3. Взаємодія між молекулами	203
§ 4. Водневий зв'язок	209
Розділ 7. Фазовий стан речовин	215
§ 1. Агрегатний стан	215
§ 2. Кристалічний стан	216
§ 3. Класифікація кристалічних форм	219
§ 4. Типи хімічного зв'язку в кристалах	222
§ 5. Металічний стан	226
§ 6. Природа металічного зв'язку	227
§ 7. Рідкі кристали	231
§ 8. Аморфний стан	232
Розділ 8. Комплексні сполуки	234
§ 1. Основні положення координаційної теорії	235
§ 2. Номенклатура комплексних сполук	238
§ 3. Систематизація комплексних сполук	240
§ 4. Просторова будова комплексних сполук	240
§ 5. Ізомерія комплексних сполук	241
§ 6. Хімічні властивості комплексних сполук	243
§ 7. Пояснення властивостей комплексних сполук з погляду хімічного зв'язку	248
Розділ 9. Елементи хімічної термодинаміки	265
§ 1. Деякі поняття хімічної термодинаміки	265
§ 2. Теплові ефекти. Внутрішня енергія та ентальпія	266
§ 3. Термохімічні рівняння. Закони термохімії. Способи розрахунку теплових ефектів	270
§ 4. Направленість процесів. Ентропія. Ізобарно-ізотермічний потенціал	278
Розділ 10. Основи кінетики хімічних реакцій	289
§ 1. Кінетика гомогенних реакцій	290
§ 2. Залежність швидкості реакцій від концентрації реагуючих речовин	291
§ 3. Вплив температури на швидкість реакцій. Енергія активації	296
§ 4. Поняття про каталіз	301
§ 5. Ланцюгові реакції	305
§ 6. Особливості кінетики реакцій у гетерогенних системах	307
Розділ 11. Хімічна рівновага	309
§ 1. Константа рівноваги	310

§ 2. Зміщення хімічної рівноваги. Принцип Ле Шательє	314
Розділ 12. Фазові рівноваги в однокомпонентних системах	319
Розділ 13. Розчини	326
§ 1. Загальна характеристика розчинів	326
§ 2. Концентрація розчинів	327
§ 3. Процес розчинення. Сольватація. Теплота, ентропія та вільна енергія розчинення	333
§ 4. Розчинність. Вплив на розчинність природи речовин, температури і тиску	336
§ 5. Тиск насиченої пари розчинів. Кипіння і замерзання розчинів	341
§ 6. Осмос. Осмотичний тиск	347
Розділ 14. Розчини електролітів	350
§ 1. Особливості розчинів електролітів	350
§ 2. Основи теорії електролітичної дисоціації	354
§ 3. Роль розчинника у процесі дисоціації	357
§ 4. Слабкі та сильні електроліти. Коефіцієнт активності	362
§ 5. Дисоціація слабких електролітів	365
§ 6. Іонна рівновага в гетерогенних системах. Добуток розчинності	373
§ 7. Дисоціація комплексних сполук	378
§ 8. Реакції обміну в розчинах електролітів	385
§ 9. Дисоціація води. Водневий показник. Кислотно-основні індикатори	390
§ 10. Буферні розчини	399
§ 11. Гідроліз	402
§ 12. Теорії кислот та основ	417
Розділ 15. Процеси окиснення-відновлення	433
§ 1. Окиснення та відновлення	433
§ 2. Електродні потенціали	435
§ 3. Гальванічні елементи	442
§ 4. Вимірювання електродних потенціалів	451
§ 5. Використання стандартних електродних потенціалів. Напрямок перебігу окисно-відновних реакцій	455
§ 6. Корозія та захист металів	462
§ 7. Електроліз	473
§ 8. Використання електрохімічних процесів	483
Розділ 16. Окисно-відновні реакції	487
§ 1. Загальні поняття	487
§ 2. Класифікація окисно-відновних реакцій	490
§ 3. Електронна будова атомів та функції речовин в окисно-відновних реакціях	496
§ 4. Вплив середовища на перебіг окисно-відновних реакцій	501
§ 5. Реакції елементотермічного окиснення-відновлення	504
Список рекомендованої літератури	508
Іменний покажчик	509
Предметний покажчик	511

ВІД АВТОРІВ

Багато українських учених ще до 1991 р. працювали над створенням української хімічної термінології та номенклатури, зокрема у цьому процесі брали участь учені Національного університету ім. Тараса Шевченка під керівництвом професора А. М. Голуба (1918–1977).

Хімічна номенклатура — це сукупність правил присвоєння назв хімічним сполукам певної структури, опанувавши якими, можна однозначно написати формулу речовини за її назвою і, навпаки, знаючи формулу речовини, дати їй назву.

До 1991 р. українська хімічна термінологія та номенклатура були максимально наближені до російської. Зокрема, назви всіх елементів, крім елемента №6 (вуглецю С), збігалися з назвами простих речовин, а в назвах сполук використовували корені як російських (українських), так і латинських назв елементів. Останні майже завжди використовували, коли елемент входив до складу аніона або негативно зарядженої частинки сполуки. Наприклад: NO — оксид азоту(II), але Mg₃N₂ — нітрид магнію, Mg(NO₃)₂ — нітрат магнію; FeCl₃ — хлорид заліза(III), але K₂FeO₄ — ферат калію.

У 1994 р. було опубліковано державний стандарт України ДСТУ 2439–94 «Елементи хімічні та речовини прості», у розробці якого брали участь учені Національного університету ім. Тараса Шевченка.

Згідно з цим стандартом для 19 елементів, традиційні назви яких відрізнялися від латинських, затверджено нові назви, що відповідають латинським.

Для простих речовин згідно з ДСТУ 2439–94 допускаються як латинізовані, так і традиційні назви, наприклад α-Sn, α-станум, α-олово, сірий станум.

Система хімічних назв, запропонована у ДСТУ 2439–94, безсумнівно, має багато позитивних рис і переваг. Однак ця робота ще не завершена і далека від досконалості. Тому поки що запропонована нова номенклатура не стала загально-визнаною.

Грунтуючись на вищесказаному, автори пропонованого підручника вважають за доцільніше в період становлення, вдосконалення і доопрацювання нової української хімічної номенклатури з метою уникнення плутанини користуватися традиційними назвами хімічних елементів. Змінено лише такі не зовсім вдалі і не характерні для української лексики терміни, як «миш'як», «сурма», «кремній», «вісмут», «марганець», на міжнародні латинізовані відповідники «арсен», «стибій», «силіцій», «бісмут», «манган».

Для довідки на форзаці підручника вміщено періодичну систему елементів Д. І. Менделєєва, в якій наведено як назви хімічних елементів, так і назви простих речовин.

Автори

Розділ 1 РОЗВИТОК ХІМІЧНОЇ НАУКИ

§ 1. Предмет і задачі хімії

Хімія — одна з природничих наук, які вивчають явища та об'єкти природи. Це — наука про склад, будову, властивості речовин та їхні перетворення.

Сучасна хімія належить до точних наук, для яких характерні абстрактні міркування, відтворюваність фактів, застосування в практичній діяльності.

Роль абстрактних міркувань у хімії відіграють теорії, гіпотези, закони, відкриті і розроблені відповідно до фактів, установлених під час лабораторних експериментальних досліджень. Якщо ці факти та їх інтерпретація правильно відображають об'єктивну реальність, то результати можна застосувати для вирішення практичних проблем чи одержання інших експериментальних даних.

Сучасна хімія тісно пов'язана з іншими природничими науками та з усіма галузями промисловості.

Історично склалися два основні напрями хімії: неорганічна та органічна. **Неорганічна хімія** вивчає хімічні елементи та їхні прості і складні сполуки (крім сполук вуглецю). Предметом вивчення **органічної хімії** є сполуки вуглецю (найпростіші сполуки цього елемента розглядаються в курсі неорганічної хімії). Поділ хімії на неорганічну та органічну досить умовний. Неорганічну та органічну хімію поєднує галузь — хімія елементоорганічних сполук.

На межі хімії з іншими сферами знань виникли суміжні науки: **фізична хімія**, яка, в свою чергу, включає низку деякою мірою самостійних розділів (хімічна термодинаміка, хімічна кінетика, електрохімія, колоїдна хімія, квантова хімія, фото- та радіаційна хімія тощо), біохімія, молекулярна біологія, геохімія, біогеохімія. Теоретична хімія тісно пов'язана з математикою і головні її висновки формулюються математичною мовою. Хімія значною мірою впливає на філософію і водночас зазнає сильного

впливу філософії. Внаслідок практичного застосування результатів хімічних досліджень виникли такі дисципліни, як **хімічна технологія** з багатьма її галузями, а також **металургія**, **агрохімія**, **медична хімія** та ін.

§ 2. Короткий огляд історії розвитку хімії

Становлення хімії як науки було досить складним і суперечливим. Насамперед це пов'язано з тим, що хімічні дослідження мають молекулярний рівень, а його важко досягти без створення належних фізичних методів.

Як галузь практичної діяльності хімія почала розвиватись з глибокої давнини. Ще задовго до нашої ери людина використовувала різні хімічні перетворення для задоволення своїх потреб. Однією з найдавніших галузей хімії є металургія. За 3–4 тис. років до н. е. людина навчилася виплавляти мідь із руд, у II тисячолітті до н. е. — залізо. В давні часи з природних матеріалів добували фарби, ліки та інші продукти.

До витоків хімії як науки відносять атомістичні уявлення про будову речовини, розроблені давньогрецькими філософами.

Основним науковим методом давньогрецьких філософів була дискусія, спір. З метою пошуку «першопричин» у таких дискусіях обмірковувались різноманітні логічні завдання. Одним із них було завдання про камінь: що має відбуватися, якщо почати його подрібнювати. Більшість філософів вважали, що цей процес може тривати нескінченно довго. І тільки Левкіпп (500–440 рр. до н. е.) та його учні стверджували, що цей процес не є нескінченним, оскільки врешті-решт утвориться така частинка, яку далі подрібнити буде неможливо. Левкіпп вважав, що матеріальний світ — дискретний, він складається з найменших частинок і пустоти.

Учень Левкіппа Демокріт (460–370 рр. до н. е.) назвав такі найменші частинки **атомами**, що грецькою означає «неподільні». Демокріт, розвиваючи свою «атомістику», приписав атомам такі властивості, як розмір і форма, здатність рухатися.

Послідовник Демокріта Епікур (342–270 рр. до н. е.) логічно завершив давньогрецьку атомістику, припустивши, що атоми мають внутрішнє джерело руху і здатні взаємодіяти між собою.

Здогади давньогрецьких філософів досить близькі до сучасних уявлень про атомну будову речовини, але в давнину їх неможливо було експериментально підтвердити.

Давньогрецькі філософи навіть не ставили завдання визначити масу та розміри атомів.

На початку нашої ери, й особливо за часів середньовіччя, панувала натурфілософія великого грецького філософа Арістотеля (384–322 рр. до н. е.). Згідно з його вченням в основі світу ле-

жить вічна, незмінна першоматерія, яку не можна ні створити, ні знищити і яка має чотири попарно протилежні якості: теплоту і холод, сухість і вологість. Така першоматерія, одночасно виявляючи дві якості, — теплоту і сухість, теплоту і вологість, холод і сухість, холод і вологість — утворює чотири стихії: вогонь, повітря, землю і воду. Обмінюючись якостями, стихії здатні перетворюватись одна на одну, а сполучаючись у різних співвідношеннях, — утворювати всю різноманітність речовин, що є у світі.

Стосовно хімічних перетворень учення Арістотеля сприймалось як можливість перетворень одних речовин на інші внаслідок зміни їхніх якісних особливостей. Це підтверджували деякі спостереження. Наприклад, утворення міді на поверхні заліза під час її витіснення залізом з розчину, утворення жовтих сплавів з неблагородних металів, подібних до золота, пояснювали перетворенням одних металів на інші.

Перетворення неблагородних металів на золото здавалося найпривабливішим. Упродовж багатьох віків досягнення цієї мети було основним завданням донаукової хімії, яку нині називають *алхімією*. Вона розвивалася з III–IV до XVII ст..

Незважаючи на неправильність теоретичних уявлень і нездійсненність завдань алхіміків, у їхніх працях було накопичено величезний, дуже корисний експериментальний матеріал. Зокрема, було розроблено і вдосконалено конструкції печей та лабораторного обладнання, методи очищення речовин (кристалізацію, перегонку), синтезовано нові хімічні сполуки.

Нові течії в хімії з'явилися в епоху Відродження. У XV–XVI ст. розпочався бурхливий розвиток виробництва, який сприяв розвитку науки. Було винайдено книгодрукування, що забезпечило можливість обміну досвідом та інформацією, створено університети як центри наукових досліджень. Хімія поступово почала звільнятися від алхімічних ідей.

Починаючи з епохи Відродження, все більшого значення в алхімії набувають практичні питання: металургія, виробництво скла, кераміки, фарб, виникає новий медичний напрям — *ятрохімія*, засновником якого був знаменитий лікар Т. Парацельс (1493–1541). Він вважав, що справжня мета хімії полягає не в добуванні золота, а в приготуванні ліків, оскільки здоровий організм містить чітко визначені кількості хімічних речовин, а хвороби виникають у разі їх зміни. Отже, для лікування потрібні ліки у вигляді хімічних препаратів. Розвиток медицини довів примітивність таких уявлень, і ятрохімія була спростована.

Уже в цей період хіміки почали розуміти, що якісні спостереження треба доповнювати експериментальними дослідженнями як єдиним надійним джерелом знань. У XVII ст. експериментальний метод став загальновизнаним. Цьому сприяла плідна

діяльність видатних практиків, серед яких — сучасник Т. Парацельса мінералог і металург Георг Агрікола (1494–1555). У його знаменитій праці «Про гірничу справу» чітко і наочно описано практичні способи добування металів з руд. Твори Г. Агріколи використовували в практичній хімії упродовж двох століть.

Видатним фізиком і хіміком XVII ст. був англієць Роберт Бойль (1627–1691), який надавав великого значення експериментальним дослідженням і вважав за необхідне цілком віддаватися проведенню дослідів, накопиченню спостережень і перевірці теоретичних уявлень тільки експериментальним шляхом. Р. Бойль упровадив у науку уявлення про хімічні елементи, під якими він розумів прості речовини, не здатні до подальшого розкладу жодними доступними засобами. Згідно з його тлумаченням елементи є складовими усіх відомих речовин. Тим самим Р. Бойль уперше підійняв хімію до рівня науки.

У XVII ст. багато досліджень присвячувалося вивченню процесів горіння, окиснення і відновлення, що було зумовлено їх великою практичною значимістю. На початку XVII ст. з'являється теорія флогістону Г. Шталя (1659–1734). Відповідно до цієї теорії під час горіння речовин з них виділяється невагомий елемент *флогістон*, а продуктом горіння є вихідна речовина, позбавлена флогістону. Багаті на флогістон речовини, наприклад вугілля, передають його іншим речовинам, у цьому полягає суть процесу відновлення. Ця теорія стала загальновизнаною, хоча не спроможна була пояснити широковідомого експериментального факту — збільшення маси багатьох речовин під час їх випалювання. Оскільки за тих часів ще вважалося, що якісні спостереження вичерпують пізнання, кількісним вимірюванням не приділяли належної уваги.

Роль кількісних методів у дослідженнях уперше оцінив видатний російський учений М. В. Ломоносов (1711–1765).

У 1748 р. М. В. Ломоносов, а згодом і видатний французький учений А. Л. Лавуазьє (1745–1794) відкрили закон збереження маси. А. Л. Лавуазьє визначив склад повітря як суміші азоту і кисню, створив кисневу теорію горіння, внаслідок чого наприкінці XVIII ст. хімія набула рис справжньої науки.

На початку XIX ст. у зв'язку з бурхливим розвитком кількісних досліджень у хімії вдалося встановити низку важливих закономірностей і наблизитися до експериментального обґрунтування атомістичних уявлень про будову речовини. Зокрема, вивчення хімічних сполук з кількісного боку дало змогу відкрити дуже важливий закон сталості складу речовини, який у 1801 р. сформулював французький хімік Ж. Л. Пруст (1754–1826).

Цей період можна вважати заключним етапом розвитку, який передував становленню сучасної хімії. У 1803 р. англійсь-

кий учений Дж. Дальтон (1766–1844), виходячи з ідей атомістики, сформулював закон кратних відношень, а в 1804 р. підтвердив його експериментально. На цій основі ввів поняття про атомні маси і валентність, склав першу таблицю відносних атомних мас.

Уявлення про молекули та їх відмінність від атомів у 1811 р. висунув італійський учений А. Авогадро (1776–1856), але тоді воно не було сприйняте хіміками. Шведський хімік Й. Я. Берцеліус (1779–1848) підтвердив закон кратних відношень і поширив його на органічні сполуки. У 1814 р., спираючись на результати власних досліджень, він навів таблицю уточнених (порівняно з дальтонівськими) значень атомних мас 45 елементів, уперше запропонував хімічні символи елементів. Й. Я. Берцеліус разом зі своїми учнями відкрив нові елементи — церій, торій, селен, уперше добув у незв'язаному стані силіцій, титан, тантал і цирконій. Він визначив формули деяких органічних кислот, уперше виявив органічні сполуки з однаковим складом, але різними властивостями, і в 1830 р. назвав це явище *ізомерією*.

У 1852 р. англійський хімік Е. Франкленд (1825–1899), вивчаючи металоорганічні сполуки, сформулював основи вчення про валентність. Згодом німецький учений Ф. А. Кекуле (1829–1896) запровадив це поняття для гомологів метану. У 1858 р. шотландський учений А. С. Купер (1831–1891) вперше склав графічні формули деяких органічних сполук.

Узагальнення щодо будови молекул органічних сполук зробив російський учений О. М. Бутлеров (1828–1886), який у 1861 р. сформулював основні положення теорії хімічної будови. Запропоновану О. М. Бутлеровим теорію хімічної будови спочатку застосували до органічних речовин. Вона стверджувала, що молекула навіть найскладнішої сполуки є не випадковим довільним сполученням атомів, а частинкою з цілком визначеною будовою. На хімічні властивості такої частинки впливають як якісний і кількісний склад, так і її просторова будова. Будову молекули речовини можна встановити на основі вивчення хімічних перетворень. Встановлення залежності між хімічною будовою молекули і реакційною здатністю речовини дає відповіді на найголовніші питання, які вивчає хімія, і відкриває практично безмежні можливості свідомого синтезу нових сполук. Нині теорія О. М. Бутлерова охоплює всі хімічні сполуки і визначає головний напрям досліджень сучасної хімії — вивчення будови і встановлення залежності між будовою і фізичними та хімічними властивостями речовини.

І Міжнародний конгрес хіміків, який відбувся у 1860 р. у Карлсруе, чітко розмежував поняття атома, молекули, еквівалента, що сприяло бурхливому розвитку хімії.

Під час вивчення хімічних властивостей елементів та їх сполук був накопичений великий експериментальний матеріал.

Багато вчених намагалися виявити закономірності в зміні властивостей елементів та їх типових сполук. Проте найбільшого успіху досяг великий російський учений Д. І. Менделєєв (1834–1907), який у 1869 р. сформулював періодичний закон. Саме з цього відкриття починається сучасний період у розвитку хімії.

Відкриття закону періодичності надзвичайно сильно вплинуло на розвиток природознавства. Цей закон довів, що всі елементи природи є цілісною сукупністю і кожний елемент у ній посідає суворо визначене місце. Грунтуючись на періодичному законі, хіміки мають можливості наукового передбачення і накреслення перспектив відкриття нових шляхів у дослідженні властивостей елементів.

Із середини ХІХ ст. велика увага приділяється вивченню закономірностей перебігу хімічних реакцій. На основі фундаментальних праць російських учених Г. І. Гесса (1802–1850) та М. М. Бекетова (1826–1911), американського вченого Дж. Гіббса (1839–1903), голландського вченого Я. Х. Вант-Гоффа (1852–1911), французьких учених П. Берглю (1827–1907) та А. Ле Шательє (1850–1936) закладено підвалини хімічної термодинаміки.

У другій половині ХІХ ст. швидкого розвитку набуло вчення про швидкість хімічних реакцій. Вагомий внесок у розвиток цього вчення зробили праці Я. Х. Вант-Гоффа, шведських учених К. М. Гульдберга (1836–1902), П. Вааге (1833–1900) та С. А. Арреніуса (1859–1927).

Водночас було закладено основи вчення про розчини, яке ґрунтувалося на працях таких видатних вчених, як М. Фарадей (1791–1867), Р. Клаузіус (1822–1888), І. В. Гітторф (1824–1914), Д. І. Менделєєв, С. А. Арреніус.

Великий вплив на подальший розвиток неорганічної хімії і хімії комплексних сполук справила координаційна теорія, розроблена швейцарським хіміком А. Вернером (1866–1919). Її положення вперше були сформульовані у 1894 р., однак лише через 20 років після опублікування результатів фундаментальних праць А. Вернера та його учнів вона була визнана хіміками. Ця теорія задовго до впровадження рентгеноструктурного аналізу правильно пояснювала будову і властивості комплексних та багатьох неорганічних сполук, які можна було розглядати як координаційні.

На початку ХХ ст. були зроблені визначні відкриття в галузі теорії будови атома.

Після встановлення англійським ученим Е. Резерфордом (1871–1937) існування в атомі ядра та електронної оболонки виникли нові уявлення про природу сил хімічного зв'язку.

Видатний датський фізик Н. Бор (1885–1962) довів існування в атомі так званих дозволених квантових орбіталей. На основі теорії будови атома він також пояснив фізичний зміст періодичного закону й особливості будови періодичної системи.

У 1916 р. німецький учений В. Коссель (1888–1956) та американський учений Г. Н. Льюїс (1875–1946) запропонували перші електронні теорії іонного та ковалентного зв'язку.

Подальший розвиток теорії хімічного зв'язку ґрунтується на досягненнях квантової механіки. Працями німецьких учених В. Г. Гайтлера (1904–1989), Ф. Лондона (1900–1954), Х. А. Бете (1906–1978), американських учених Л. К. Полінга (1901–1994), Дж. К. Слетера (1900–1979) започатковано сучасні теорії хімічного зв'язку — метод валентних зв'язків, теорію поля лігандів, метод молекулярних орбіталей.

Розвиток ядерної фізики і відкриття ізотопів довели, що не атомна маса, а заряд ядра атома визначає місце елемента в періодичній системі. Методи ядерної фізики було використано для синтезу елементів, ядра атомів яких є нестабільними, і тому ці елементи практично відсутні в земній корі. Особливо цінними є праці італійських учених Е. Сегре (1905–1989) та К. Перр'є (1886–1948), які вперше за допомогою ядерних реакцій добули технецій, а також американських учених під керівництвом Г. Сиборга (нар. 1912), які відкрили та вивчили властивості низки елементів, розміщених у періодичній системі після урану (трансуранових елементів).

Ядерні перетворення і фізико-хімічні явища, що супроводжують такі перетворення, радіоактивні ізотопи стали об'єктами вивчення ядерної та радіаційної хімії, що виникли в першій половині ХХ ст. Ці роботи мають важливе значення для добування і переробки сировини для ядерної промисловості, використання радіоактивних матеріалів насамперед в електроенергетиці.

Розробка теорій будови атомів і хімічного зв'язку дала змогу розвинути уявлення про електронну природу процесів окиснення і відновлення. Було накопичено величезний матеріал стосовно механізмів окисно-відновних реакцій, а також процесів, які відбуваються під час електролізу. Успіхи теоретичної електрохімії дали змогу створити основу численних промислових електрохімічних процесів.

Квантово-механічний підхід до співвідношень, виявлених Я. Х. Вант-Гоффом і С. А. Арреніусом, сприяв виникненню вчення про абсолютні швидкості реакцій, яке є основою сучасної хімічної кінетики.

Велике значення мають праці видатних учених — російсько-го М. М. Семенова (1896–1986) та англійського С. Н. Хіншеллуда (1897–1967), які розробили теорію ланцюгових реакцій. Їхні кінетичні дослідження істотно вплинули на розвиток теорії переробки нафти, горіння палива, утворення високомолекулярних сполук, зв'язування азоту. На базі вивчення кінетики та механізмів реакцій розроблено теоретичні основи методів синтезу неорганічних та органічних сполук. Особливих успіхів було

досягнуто в галузі органічної хімії: синтезовано найскладніші природні сполуки, зокрема деякі білки, хінін, вітамін В₁₂, хлорофіл, визначено структуру багатьох білків, ферментів, токсинів.

Досягнення теоретичної органічної хімії справили великий вплив на розвиток біохімії та молекулярної біології, їх було покладено в основу створення сучасної промисловості органічного синтезу.

З 30-х років ХХ ст. швидкого розвитку набула хімія полімерів. Для сучасного етапу характерним є поглиблення вивчення механізмів каталітичної полімеризації, будови полімерів, залежності властивостей полімерних матеріалів від їхньої будови. Успіхи хімії полімерів дали змогу створити такі важливі галузі хімічної промисловості, як виробництво пластмас, синтетичного каучуку, хімічних волокон, клеїв та лаків.

У ХХ ст. відбулись істотні зміни в методах хімічних досліджень. Так, для вивчення геометрії молекул, будови кристалічних речовин почали застосовувати рентгеноструктурний аналіз, для визначення енергії орбіталей, ефективних зарядів — метод рентгенівської спектроскопії. Для дослідження будови речовин, кінетики та механізмів реакцій розроблено такі спектроскопічні методи, як ядерний магнітний резонанс, електронний парамагнітний резонанс, ядерний квадрупольний резонанс, гамма-резонансна спектроскопія. Для з'ясування будови молекул та іонів, а також у хімічному аналізі широко застосовують оптичні методи, зокрема електронну та інфрачервону спектроскопію, спектрополяриметрію, мас-спектроскопію.

У другій половині ХХ ст. важливого значення набула електронно-обчислювальна техніка. Електронно-обчислювальні прилади використовують для керування хіміко-технологічними процесами, проектування хімічного обладнання, моделювання хіміко-технологічних процесів, квантово-механічних розрахунків, визначення будови і властивостей складних молекул.

Особливе значення електронно-обчислювальна техніка має для пошуку і накопичення інформації з усіх питань хімії і хімічної технології.

§ 3. Основні проблеми сучасної хімії

Однією з найгостріших проблем сучасної хімії, яка особливо чітко вималювалась останнім часом, є *проблема охорони навколишнього середовища*. Крім суворого екологічного виховання, питання якого потрібно вирішувати терміново, треба знаходити і суто хімічні шляхи. Головними забрудниками довкілля шкідливими речовинами (насамперед хімічними сполуками) є промисловість і транспорт. Найчутливішими до впливу забруднень є вода й атмосфера. Простежується необоротне збіднення

флори і фауни річок, озер і морів. На Міжнародній конференції з проблем кліматичних змін на Землі, що відбулася в 1997 р., були присутні представники понад 160 держав світу, що свідчить про величезну стурбованість людства цією проблемою.

Серед 12 країн світу, які найбільше забруднюють атмосферу, Україна посідає дев'яте місце (щорічно викидається 430 млн тонн CO₂). Атмосфера надзвичайно болісно реагує на забруднення, що зумовлює поступову зміну клімату. Внаслідок забруднення за останні 100 років температура на Землі підвищилась на 1 градус. До 2100 р. вона зросте ще на 3,5 градуса. Це призведе (особливо в полярних широтах) до танення величезних масивів льодовиків, почастишає випадання дощу та снігу. Збільшаться об'єми води, що випаровується, почастишають урагани, тропічні шторми, циклони та тайфуни, великі площі суходолу поглине море. Значно зміняться клімат і умови проживання людей на материках. І все це може статися упродовж лише одного наступного століття, якщо людина не зупинить розвиток таких зловісних тенденцій. Нині земна цивілізація перебуває в стані страхотливої війни з природою, для перемоги в якій треба створювати не різні види озброєнь, а шукати і впроваджувати виробництва і транспортні засоби, які б якомога менше забруднювали довкілля. Не можна допустити, щоб наша унікальна у Всесвіті планета стала подібною до інших неживих небесних тіл.

Шляхи вирішення цієї проблеми очевидні — різке скорочення обсягів непотрібних для розвитку людини виробництв, насамперед озброєнь, зменшення виробництва різних синтетичних матеріалів, збільшення частки екологічно чистих джерел енергопостачання (сонячної, вітрової, геотермальної енергії, енергії морських припливів), створення нешкідливих хімічних джерел електричної енергії тощо.

Отже, ми стикаємося з іншою гострою проблемою — *створення нових екологічно чистих, надійних і достатньо потужних джерел виробництва енергії та її транспортування*. Людство має щонайшвидше відмовитися від традиційних надзвичайно дорогих і екологічно небезпечних способів добування електричної енергії спалюванням природних запасів газу, нафти та інших горючих матеріалів. Грабіжницьке використання цих природних ресурсів відбувається з низьким коефіцієнтом корисної дії перетворення теплової енергії на електричну і спричинює катастрофічне забруднення довкілля, тому використанню ядерної, геотермальної, сонячної енергії, енергії вітру, припливів у майбутньому немає альтернативи. Водночас слід розуміти, що кожне з нових джерел енергії, у свою чергу, потребує створення нових матеріалів і способів виробництва і передачі енергії від джерела до споживача.

Це зумовлює виникнення третьої важливої проблеми, що постає насамперед перед хіміками, — *створення матеріалів із заздалегідь заданими властивостями* — напівпровідників, надпровідників, ефективних каталізаторів, термостійких пластмас, композиційних полімерів для машинобудування і будівельної промисловості. На цьому шляху потрібно зробити ще надзвичайно багато.

Наступна проблема, у вирішенні якої мають брати участь хіміки, пов'язана з *добуванням продуктів харчування*. Тут хімікам доведеться постійно створювати нові засоби боротьби з хворобами і шкідниками рослин, розробляти найефективніші добрива.

Є й інші важливі проблеми, вирішувати які мають хіміки, наприклад освоєння безмежного простору океану, створення високоефективних ліків.

Розділ 2 АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЕ ВЧЕННЯ

§ 1. Основи хімічної атомістики

Відродження давньої атомістики та атомістика Дальнона. Про вчення стародавніх атомістів не згадували майже 20 століть. Лише на початку XVII ст. їхні ідеї було відроджено завдяки працям французького філософа П'єра Гассенді (1592–1655). Понад 20 років життя він присвятив відтворенню та збиранню воедино забутих концепцій давньогрецьких філософів і виклав їх у книжках «Про життя, звичаї і вчення Епікура» та «Звіт філософії Епікура». У цих двох книжках погляди стародавніх філософів було систематизовано, і вони стали підручниками для європейських учених і філософів. Цікаво, що саме в цей час Р. Бойль установив фундаментальний взаємозв'язок між об'ємом і тиском газу. Якісне пояснення фактів, які спостерігав Р. Бойль, могла дати тільки атомістика: якщо газ має дискретну будову, тобто складається з атомів і порожнечі, то легкість його стискування зумовлюється зближенням атомів унаслідок зменшення вільного простору між ними.

Нові змістовні формулювання в рамках атомістичної теорії на початку XIX ст. висловив шкільний учитель з Англії Дж. Дальтон. Свою атомістичну теорію він опублікував у 1803–1807 рр., обґрунтував її експериментальними спостереженнями і запропонував її для пояснення законів сталості маси і складу. Ця теорія виявилася настільки вдалою, що відразу ж посіла чільне місце в науці і майже не зазнавала подальших уточнень.

Головні постулати теорії Дальнона зводились до такого:

- хімічні елементи складаються з атомів, які є найменшими частинками речовини; їх неможливо розділити на ще менші складові частинки і перетворити одну на одну;
- атоми неможливо знищити;
- усі атоми одного елемента абсолютно однакові і мають однакову масу;
- атоми різних елементів мають різні маси;

- під час хімічних реакцій між двома або більшим числом елементів їхні атоми сполучаються між собою в простих, ціло-числових відношеннях;

- відносні масові частки елементів, що сполучаються один з одним, безпосередньо пов'язані з масою самих атомів. Отже, коли 1 г сірки зв'язується з 2 г міді у співвідношенні 1:1, то це означає, що кожен атом міді вдвічі важчий за атом сірки.



Джон Дальтон

Джон Дальтон (1766–1844) — англійський фізик і хімік. Створив теорію випаровування та змішування газів. Описав дефект зору, названий згодом дальтонізмом. Відкрив три закони, покладені в основу фізичної атомістики газових сумішей: парціальних тисків газів (1801), залежності розширення газів за сталого тиску від температури (1802, незалежно від Ж. Л. Гей-Люссака) і залежності розчинності газів від їхніх парціальних тисків (1803). Висунув і обґрунтував (1803–1804) хімічну атомістику. Теоретично передбачив і відкрив (1803) закон кратних відношень. Склавав (1803) першу таблицю відносних атомних мас, запропонував (1804) хімічні символи.

Ці постулати Дж. Дальнона покладено в основу сучасної атомної теорії. Вони прості й зрозумілі, а тому захочували дослідників до пошуку інших кількісних закономірностей у хімічних реакціях. Найважливіший висновок з теорії Дальнона такий: якщо атоми справді існують, то вони мають характеризуватися цілком певною атомною масою. Тому відразу хіміки почали шукати надійні методи визначення атомної маси та встановлення формул хімічних сполук.

Теорія Дж. Дальнона змогла пояснити відкриті на той час кількісні закони, які описували хімічну взаємодію.

У 1803 р. Дж. Дальтон, аналізуючи випадки, коли два елементи утворюють між собою не одну, а кілька сполук, відкрив **закон кратних відношень**:

якщо два елементи утворюють один з одним кілька хімічних сполук, то вагові кількості одного з елементів, що припадають у цих сполуках на одну й ту саму вагову кількість іншого елемента, відносяться між собою, як невеликі цілі числа.

Так, в оксидах азоту N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 на 14 масових часток азоту припадає відповідно 8, 16, 24, 32, 40 масових часток кисню. Останні відносяться між собою, як 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

Отже, закон кратних відношень стверджує, що склад бінарних хімічних сполук змінюється стрибкоподібно, а це, в свою чергу, підтверджує атомістичні уявлення Дж. Дальнона і те, що в подібних сполуках простежується зміна співвідношень між числами сполучених між собою атомів.

Атомістична теорія Дальтона поставила на порядок денний хімічної атомістики проблему визначення атомних мас, але розв'язати її не зуміла.

Ідею Дж. Дальтона щодо встановлення атомних мас елементів підтримав видатний шведський хімік Й. Я. Берцеліус, який стверджував, що без визначення атомних мас сутінки нової теорії не можуть змінитися на день. Він докладав відчайдушних зусиль, проаналізував понад дві тисячі простих і складних речовин, що дало змогу йому досить точно обчислити атомні маси багатьох елементів. Атомні маси він визначав відносно маси атома кисню, яку прийняв такою, що дорівнює 100. Якщо перерахувати атомні маси, обчислені Й. Я. Берцеліусом, взявши масу атома кисню за 16, то дістанемо такі значення: С (12,25); N (14,18); P (31,4); S (32,2); Hg (202), тобто дуже близькі до сучасних атомних мас цих елементів.

Й. Я. Берцеліус запровадив у хімію символи хімічних елементів, якими користуються і нині, а також формули сполук.

Здавалося б, Й. Я. Берцеліус цілком сприяв розвитку атомістичних уявлень у хімії, однак його погляди були певною мірою суперечливими. Так, він відстоював електростатичну гіпотезу спорідненості елементів, яка припускала сполучення між собою атомів лише різних елементів. Згідно з цією гіпотезою кожний атом має різнойменно заряджені полюси, але в одному переважає позитивний заряд, а в іншому — негативний. Тільки такі атоми, в яких переважають різнойменні заряди, можуть сполучатися між собою. Отже, Й. Я. Берцеліус заперечував можливість сполучення між собою однакових атомів, а це виявилось великим гальмом у розвитку хімічних уявлень і трактуванні окремих експериментальних фактів (наприклад, простих об'ємних відношень у разі взаємодії газів).

До середини XIX ст. між хіміками точилися суперечки стосовно використання атомних мас, написання хімічних формул тощо.



Йенс Якоб Берцеліус

Йенс Якоб Берцеліус (1779–1848) — шведський хімік. Наукові дослідження охоплюють усі головні проблеми загальної хімії першої половини XIX ст. Визначив (1807–1818) атомні маси 45 хімічних елементів. Запропонував символи хімічних елементів (1814), якими користуються і нині, та перші формули хімічних сполук (1817–1830). Створив нову систему атомних мас, виправив формули багатьох сполук. Відкрив хімічні елементи: церій (1803), селен (1817), торій (1828). Уперше одержав у вільному стані (1824–1825) силіцій, титан, тантал і цирконій. Розробив електростатичну гіпотезу спорідненості елементів (1812–1819), систему уявлень про ізомерію та полімерію (1830–1835), створив теорію складних радикалів.

Атомно-молекулярне вчення. Остаточну атомно-молекулярну теорію в хімії було визнано у 1860 р. на I Міжнародному конгресі хіміків у Карлсруе. Її основні положення зводяться до такого:

- усі індивідуальні речовини є сукупністю молекул або кристалами, які, в свою чергу, побудовані з атомів;
- атоми одного виду (елемента) однакові між собою, але відрізняються від атомів іншого виду (елемента); атоми мають масу, яку називають атомною;
- атом є носієм хімічних властивостей елемента, найменшою його частинкою; його не можна розкласти хімічним способом; під час хімічних перетворень атоми не з'являються з нічого і нікуди не зникають, змінюються лише способи зв'язування атомів;
- внаслідок взаємодії атомів утворюються молекули: гомоядерні у простих речовин, гетероядерні — у складних; молекули розглядають як найменші частинки переважної більшості речовин, вони є носіями хімічних властивостей речовин; атоми елементів у молекулах хімічно зв'язані між собою;
- під час фізичних явищ молекули зберігаються, під час перебігу хімічних процесів — руйнуються;
- хімічні реакції полягають в утворенні нових речовин із тих самих атомів, з яких склалися вихідні речовини.

Уявлення про дискретну, тобто атомну, будову речовини було підтвержене усім ходом розвитку фізики і хімії.

Атом є представником хімічного елемента, тобто

атом — це найменша хімічно неподільна частинка, яка є носієм властивостей елемента.

Хімічний елемент — це певний вид атомів з однаковими хімічними властивостями.

До XX ст. атоми вважали елементарними, тобто абсолютно неподільними частинками. Однак відкриття, зроблені на початку XX ст., засвідчили, що атоми мають непросту будову, складаються з позитивно зарядженого ядра та електронної оболонки, тому сучасне означення його таке:

атом — це електронейтральна система, яка складається з позитивно зарядженого ядра та електронів, що рухаються навколо нього.

Невелике за розміром ядро зосереджує основну частину маси атома. Хімічні властивості атома певного елемента залежать від будови його електронної оболонки, а загальне число електронів в атомі визначається значенням заряду атомного ядра. Отже,

хімічний елемент — це певний вид атомів з однаковим зарядом атомних ядер.

Атоми можуть сполучатися між собою відповідно до їхніх валентностей і утворювати хімічні сполуки.

Валентність — це здатність атомів приєднувати певне число інших атомів.

Внаслідок хімічного сполучення атомів утворюються молекули, тому, з одного боку,

молекули — це угруповання атомів, сполучених між собою хімічними зв'язками і здатних до самостійного існування.

З іншого боку,

молекули — це найменші частинки, що зберігають хімічні властивості речовини.

Молекули є носіями хімічних властивостей речовин. У хімічних реакціях відбувається руйнування одних зв'язків і утворення інших, перетворення одних молекул на інші.

На відміну від цього фізичні властивості речовин часто не пов'язані з окремими молекулами, а тільки з їх великою сукупністю. До таких властивостей можна віднести, наприклад, температури кипіння і плавлення, густину, зміну агрегатного стану речовин та ін. Однак окремі молекули є носіями і деяких фізичних властивостей речовин, наприклад спектральних, магнітних.

Далеко не всі речовини мають молекулярну будову, тобто складаються з окремих молекул. Так, іонні сполуки складаються з різнойменно заряджених іонів; у вузлах кристалічних ґраток металів розміщені атоми. Не мають молекулярної будови також оксиди, карбіди, нітриди металів та багато інших сполук.

З визнанням положень атомно-молекулярного вчення стало можливим правильне визначення атомних і молекулярних мас. Саме з 60-х років XIX ст. розпочався сучасний період розвитку хімії.

Атомні маси елементів. Атоми мізерно малі, тому їх не можна окремо спостерігати або по одному зважувати, проте вивчення масових відношень реагуючих речовин дало змогу встановити систему відносних атомних мас.

Уявімо собі, що два елементи *A* і *B* утворюють сполуку *AB*, в якій маси атомів елементів *A* і *B* відносяться, як 2 : 1. Слушно припустити, що маса атома *A* вдвічі більша за масу атома *B*. Проте щоб за цими

даними обом атомам приписати значення відносних атомних мас, обов'язково треба знати формулу речовини. Так, якщо продукт реакції відповідає формулі A_2B , то на кожен атом *B* припадає два атоми *A*, і тоді масове співвідношення 2 : 1 свідчить, що атоми елементів *A* і *B* мають однакові маси.

У період 1805–1860 рр. між поглядами учених щодо правильності хімічних формул багатьох речовин існували істотні розбіжності. Це не давало змоги привести у відповідність величезний експериментальний матеріал і створити надійну таблицю атомних мас, яка ґрунтувалася б на відносних масах атомів.

Перші такі визначення атомних мас було проведено відносно найлегшого елемента — водню, масу атома якого прийняли такою, що дорівнює одиниці. Відносно маси атома водню досить легко можна знайти атомні маси елементів, які утворюють значне число газоподібних сполук, наприклад атомну масу вуглецю. У цьому разі міркували так: в одній молекулі сполуки має міститися не менше одного атома даного елемента. Під час дослідження кількісного складу великого числа таких сполук можна зробити ймовірне припущення, що в молекулі хоча б однієї з них міститиметься один атом. Якщо знайдено кількісний склад таких речовин у масових частках та їхні молекулярні маси, то можна визначити, скільки одиниць маси припадає на даний елемент. Найменше із знайдених значень і має відповідати атомній масі цього елемента. Пояснити це можна, наприклад, такими даними.

Показник	Метан	Етиловий спирт	Діетиловий ефір	Діоксид вуглецю
Визначена відносна молекулярна маса речовини	16	46	74	44
Масова частка вуглецю, %	75	52,2	64,9	27,3
Кількість атомних одиниць маси вуглецю в молекулярній масі речовини	12	24	48	12

Отже, за цими даними треба вибрати атомну масу вуглецю такою, що дорівнює 12.

Важливу роль в одержанні значень відносних атомних мас елементів відіграло встановлене у 1819 р. П. Л. Дюлонгом (1785–1838) і А. П. Пті (1791–1820) правило, згідно з яким для більшості досліджених металів добуток питомої теплоємності і атомної маси є приблизно сталою величиною, що дорівнює 6,3 кал/(моль · °С) (26,5 Дж/(моль · К)). Згодом цю величину назвали **атомною теплоємністю**. Отже

$$\text{Атомна маса} \times \text{Питома теплоємність} \approx 6,3 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot ^\circ\text{С}).$$

Питома теплоємність — це кількість теплоти, потрібної для підвищення температури 1 г речовини на один градус. Наприклад, питома теплоємність кальцію дорівнює 0,156 кал/(г · °С). Тоді відносна атомна маса кальцію має дорівнювати

$$A_r(\text{Ca}) \approx \frac{6,3}{0,156} \approx 40,4,$$

що є близьким значенням до обчисленої атомної маси кальцію.

Для створення єдиної шкали атомних мас треба було вибрати еталон, з яким можна було б порівнювати маси атомів усіх інших елементів.

Як зазначалося вище, спочатку за таку одиницю було взято масу найлегшого атома — водню. Згодом Й. Я. Берцеліус, який виконав численні роботи з визначення атомних мас, за одиницю взяв 1/100 маси атома кисню. На I Міжнародному конгресі хіміків у 1860 р. за атомну одиницю маси знову було прийнято водневу одиницю. У 1906 р. хіміки вибрали кисневу одиницю, яка дорівнювала 1/16 середньої маси атомів природного кисню. Відмінність між водневою і кисневою шкалами пов'язана з тим, що співвідношення між атомними масами водню і кисню не точно дорівнює 1:16, а становить 1,008 : 16, отже, значення атомних мас за водневою та за кисневою шкалами відрізнялися приблизно на 0,8 %. Після відкриття ізотопного складу кисню (^{16}O , ^{17}O , ^{18}O) атомні маси почали зазначати за двома шкалами: *хімічною*, в основу якої було покладено 1/16 частину середньої маси природного кисню, і *фізичною*, за якою за одиницю взяли 1/16 частину маси нукліда ^{16}O . З 1961 р. загальновизнаною стала єдина вуглецева шкала.

У вуглецевій шкалі, яка нині використовується в хімії та фізиці, затверджено єдиний еталон: атоми нукліда вуглецю-12 (^{12}C), яким приписано атомну масу 12,0000. За одиницю вимірювання відносних атомних (і молекулярних) мас беруть так звану **атомну одиницю маси** (а. о. м.), тобто 1/12 частину маси атома ^{12}C (1 а. о. м. = $1,66 \cdot 10^{-24}$ г = 1 г/ N_A), тому

атомною масою називають відношення середньої маси атомів природної суміші ізотопів певного елемента до 1/12 частини маси атома вуглецю-12.

Визначені атомні маси елементів є безрозмірними величинами, вони відображають лише відносні маси атомів. Останні позначають символом A_r (r — від англ. *relative* — відносний). Наприклад, $A_r(\text{Ca}) = 40,08$, тоді як $m_A(\text{Ca}) = 40,08$ а. о. м.

Більшість виявлених у природі елементів представлена сумішшю стабільних ізотопів, які поширені нерівномірно.

Ізотопами називають різновиди атомів одного й того самого елемента, які різняться між собою масовим числом.

Згідно із сучасними уявленнями ядра атомів складаються з протонів і нейтронів, що зв'язані силами внутрішньоядерної взаємодії. Протон і нейтрон вважають двома зарядовими станами однієї частинки — нуклона. Маса протона дорівнює 1,00758 а. о. м., а заряд +1 а. о. з. (атомних одиниць заряду, який дорівнює $1,601 \cdot 10^{-19}$ Кл), маса нейтрона — 1,00898 а. о. м., а заряд — нулю. Сумарне число нуклонів у ядрі називають **масовим**, або **нуклонним, числом**. Заряд ядра дорівнює числу протонів, тому його також називають **протонним числом**. Масове число і заряд ядра ізоотопу позначають зліва від символу елемента відповідно верхнім і нижнім індексами, наприклад: $^{35}_{17}\text{Cl}$.

Атомні маси елементів, що представлені в земній корі одним ізотопом (наприклад, F, Al), збігаються з атомною масою цього ізоотопу. Атомні маси ізотопів на відміну від їхніх масових (або нуклонних) чисел не є цілими. Це пояснюється, по-перше, тим, що відносні маси протона і нейтрона дещо більші за 1 (відповідно 1,00758 і 1,00898), по-друге, дефектом маси Δm , по-третє, невеликим внеском у загальну масу атома маси електронів.

Дефект маси — це різниця між сумою мас протонів і нейтронів, що входять до складу ядра, і масою ядра:

$$\Delta m = \Sigma m_p + \Sigma m_n - m_{\text{я}}.$$

Наприклад, маса ядра ізоотопу ^4_2He дорівнює 4,001506 а. о. м., тоді як сума мас двох протонів і двох нейтронів: $2 \cdot 1,007276 + 2 \cdot 1,008665 = 4,031882$ а. о. м. Отже, дефект маси Δm у цьому разі становить 0,030276 а. о. м. Зменшення маси ядра внаслідок його утворення з протонів і нейтронів пов'язане з величезними силами внутрішньоядерної взаємодії, які значно переважають сили кулонівського відштовхування між протонами, тому під час утворення ядер виділяється велика кількість енергії, а маса зменшується відповідно до співвідношення Ейнштейна:

$$E = \Delta mc^2,$$

де c — швидкість світла.

Під час утворення ядра ^4_2He зазначеній величині Δm відповідає виділення енергії кількістю $4,5 \cdot 10^{-9}$ Дж на 1 ядро або $2,73 \cdot 10^{12}$ кДж на 1 моль ядер. А загалом — чим більший дефект маси, тим стійкіше ядро.

Енергія внутрішньоядерної взаємодії значно більша за енергію хімічного зв'язку, тому в хімічних реакціях ядра атомів залишаються незмінними.

Внаслідок зменшення маси під час утворення ядер атомна маса, наприклад алюмінію, який складається лише з одного нукліда ^{27}Al , становить 26,982, тобто менша 27. Дефект маси у цьому разі переважає внесок сумарної маси електронів, і ефект, пов'язаний з тим, що маси протонів і нейтронів більші за 1 а. о. м.

Якщо елемент перебуває в земній корі у вигляді суміші ізотопів, то його атомну масу визначають як середнє значення атомних мас усіх його ізотопів з урахуванням відносного вмісту кожного з них у земній корі. Так, природний хлор складається з нукліда ^{35}Cl (частка загального числа атомів 75,53 %), що має масу 34,969 а. о. м., і ^{37}Cl (24,47 %) масою 36,966 а. о. м. За цими даними можна обчислити середню атомну масу хлору:

$$A_r(\text{Cl}) = \frac{75,53}{100} \cdot 34,969 + \frac{24,47}{100} \cdot 36,966 = 26,412 + 9,045 = 35,457.$$

За системою одиниць СІ, замість а. о. м. пишуть просто о. (одиниць), наприклад 35,457 о., але ми далі користуватимось відносно атомною масою як безрозмірною величиною.

Коливання природного ізотопного складу більшості елементів невеликі, тому кожному елементу відповідають практично сталі значення атомних мас.

Молекулярна (формульна) маса речовини. Склад будь-якої чистої речовини можна передати хімічною формулою, яка, однак, не відображає будови речовини, а також того, складається вона з молекул чи іонів. Водночас для визначення молекулярної маси сполуки ця інформація взагалі не потрібна, оскільки важливо знати лише її якісний і кількісний склад.

Якщо речовина має молекулярну будову, тобто найменшими її частинками, доки вона існує, є молекули, то молекулярна маса відповідає так званій *формульній масі*. Як і атомна маса, молекулярна і формульна маси є безрозмірними величинами або виражаються в атомних одиницях маси (а. о. м.).

Молекулярною (формульною) масою називають відношення маси молекули (формульної маси) до 1/12 частини маси атома вуглецю-12.

Позначають її M_r і практично визначають як суму добутків атомних мас усіх елементів, що входять до складу молекули (формули речовини), на число цих атомів. Наприклад, формуль-

на маса кристалогідрату $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ дорівнює: $2A_r(\text{Al}) + 3A_r(\text{S}) + 30A_r(\text{O}) + 36A_r(\text{H}) = 2 \cdot 26,98 + 3 \cdot 32,06 + 30 \cdot 16 + 36 \cdot 1,008 = 53,96 + 96,18 + 480 + 36,29 = 666,43$.

Кількість речовини. Моль. У реальних хімічних розрахунках дуже незручно користуватися мізерними масами атомів, молекул та іонів. Тому було введено поняття *кількості речовини*, яке пов'язують з певним числом частинок у взятій порції речовини. За системою одиниць СІ, одиницею кількості речовини є моль. Ця кількість речовини містить однакове число структурних одиниць речовини і пов'язана з атомними і молекулярними масами.

Моль — це одиниця кількості речовини, що містить стільки її структурних одиниць (молекул, атомів, іонів, електронів тощо), скільки атомів міститься в 12 г атома вуглецю-12.

Число структурних одиниць, яке міститься в 1 моль речовини, дорівнює $6,022 \cdot 10^{23}$. Це число називають **числом Авогадро** і позначають N_A .

Встановлено, що в 12 г вуглецю-12 міститься $6,022 \cdot 10^{23}$ атомів. Отже, 12 г вуглецю-12 — це 1 моль ^{12}C . Один атом вуглецю має масу 12 а. о. м., а один моль вуглецю-12 — 12 г. Співвідношення мас моля й атома вуглецю-12 і є числом Авогадро:

$$\frac{12 \text{ г}}{12 \text{ а. о. м.}} = \frac{1 \text{ г}}{1 \text{ а. о. м.}} = N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$$

$$\text{або } 1 \text{ г} = 1 \text{ а. о. м.} \cdot N_A.$$

Отже, N_A — це множник, за допомогою якого атомні одиниці маси можна перетворити на грами, тобто молярна маса речовини у грамах чисельно дорівнює атомній масі (для одного моля атомів) або молекулярній масі (для одного моля молекул).

Масу 1 моль будь-якої речовини, виражену в грамах, називають молярною масою.

Чисельно вона відповідає формульній масі речовини. Молярну масу $M(x)$ (речовини x) можна визначити за співвідношенням

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

де $n(x)$ — кількість речовини.

З наведеного співвідношення випливає, що число молів речовини дорівнює відношенню маси речовини (наважки) до її молярної маси:

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

Молярну масу речовини можна подати як добуток маси одного атома (молекули, іона) μ на число Авогадро:

$$M(x) = \mu(x)N_A.$$

Масу атома (молекули, іона) $m(x)$, виражену в грамах, називають абсолютною масою атома (молекули, іона).

Математично це можна записати так:

$$\mu(x) = \frac{M(x)}{N_A}.$$

Щоб знайти кількість речовини газу, вимірюють його об'єм V і приводять до нормальних умов (0°C , $101\,325\text{ Па}$) V_0 , оскільки відомо, що 1 моль будь-якого газу містить $6,022 \cdot 10^{23}$ молекул і займає за нормальних умов однаковий об'єм, а саме 22,4 л:

$$n(x) = \frac{V^0}{V_M^0},$$

де V_M^0 — молярний об'єм газу (н. у.).

Якщо відома кількість речовини, легко знайти число частинок у ній:

$$N = nN_A.$$

Раніше для позначення кількості речовини, що відповідає числу Авогадро частинок (атомів, молекул, іонів), користувалися термінами **грам-атом**, **грам-молекула**, **грам-іон**. Ці терміни ще й досі трапляються в літературі.

Нині для позначення кількості речовини використовують термін «моль», що походить від латинського слова, яке означає «купа каміння, скинутого в море, для руйнування хвиль» — мол. Отже, «моль» буквально означає численну кількість (безліч) атомів, молекул, іонів тощо.

Молярну масу атомів елементів насамперед використовують для встановлення емпіричних формул індивідуальних речовин.

Останні знаходять на основі якісних і кількісних даних хімічного аналізу. Якісним аналізом установлюють, які саме елементи входять до складу речовини, а кількісним — масову частку (у відсотках) кожного з елементів у цій речовині. Знайдена масова частка показує, скільки грамів зі 100 г маси речовини припадає на даний елемент. Відповідно до закону сталості складу хімічна сполука містить елементи у сталому співвідношенні їхніх мас, тому далі співвідношення мас елементів перетворюють на співвідношення числа їх молів діленням масової частки на молярну масу. Якщо, наприклад, речовина складається з елементів A і B , то

$$\text{Число молів елемента } A = \frac{\text{Масова частка елемента } A}{\text{Молярна маса атомів елемента } A};$$

$$\text{Число молів елемента } B = \frac{\text{Масова частка елемента } B}{\text{Молярна маса атомів елемента } B}.$$

На підставі отриманого співвідношення молярних кількостей елементів можна записати емпіричну формулу хімічної сполуки.

Приклад. Деяка сполука магнію з киснем містить 60,3 г Mg і 100 – 60,3 = 39,7 г кисню. Тоді

$$\text{Число молів Mg} = \frac{60,3 \text{ г}}{24,3 \text{ г}} = 2,48,$$

$$\text{Число молів O} = \frac{39,7}{16} = 2,48.$$

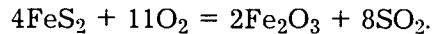
Отже, співвідношення Mg : O = 2,48 : 2,48 = 1 : 1, звідки емпірична формула сполуки — MgO.

За молярними масами атомів елементів і сполук розраховують маси та об'єми речовин, які беруть участь у хімічних реакціях. Такі розрахунки називають **стехіометричними**.

Під час складання рівнянь перед формулами речовин треба ставити коефіцієнти так, щоб число атомів кожного елемента у вихідних речовинах і продуктах реакції було однаковим.

Повне рівняння реакції містить багато корисної інформації. Воно показує, внаслідок взаємодії яких вихідних речовин утворюються зазначені продукти реакції. Коефіцієнти перед формулами називаються **стехіометричними (молярними)**. Вони показують, з яких кількостей вихідних речовин утворюються певні кількості продуктів реакції.

Наприклад, під час випалювання піриту FeS_2 виділяється сірчистий газ. Рівняння реакції має вигляд



Це рівняння показує, що на 4 моль піриту (у разі 100 % ступеня його чистоти) треба витратити 11 моль кисню, при цьому утвориться 8 моль сірчистого газу. На підставі цього можна провести кількісні розрахунки, наприклад знайти потрібні кількості піриту та кисню для добування певного об'єму SO_2 або певної маси концентрованої сірчаної кислоти подальшою переробкою SO_2 тощо.

Якщо вихідні речовини містять домішки, це також потрібно враховувати при розрахунку стехіометрії хімічної реакції.

Приклад. Масова частка силікатних домішок (SiO_2) у піриті становить 20 %. Скільки 95 %-го розчину сірчаної кислоти можна добути з 1 т такої сировини?

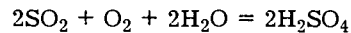
В 1 т (1000 кг) сировини міститься

$$1000 - 1000 \cdot 0,2 = 800 \text{ кг піриту.}$$

Визначимо кількість речовини піриту в молях:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{800 \cdot 10^3 \text{ г}}{120 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 6,7 \cdot 10^3 \text{ моль.}$$

Згідно із сумарним рівнянням реакції одержання сірчаної кислоти



1 моль сірчаної кислоти утворюється з 1 моль SO_2 . З рівняння випалювання піриту видно, що з 4 моль FeS_2 утворюється 8 моль SO_2 або з 1 моль FeS_2 — 2 моль SO_2 , а отже, і 2 моль H_2SO_4 . Тоді з $6,7 \cdot 10^3$ моль FeS_2 можна одержати $2 \cdot 6,7 \cdot 10^3 = 13,4 \cdot 10^3$ моль 100 %-ї H_2SO_4 .

Молярна маса H_2SO_4 дорівнює 98 г/моль, тому теоретично можна отримати H_2SO_4 :

$$m = nM = 13,4 \cdot 10^3 \text{ моль} \cdot 98 \text{ г/моль} = 1313 \text{ кг.}$$

Оскільки масова частка сірчаної кислоти становить 95 %, то її масу визначимо за співвідношенням:

$$m \text{ (розчину)} = \frac{m \text{ (чистої кислоти)}}{\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{1313 \text{ кг}}{0,95} = 1382 \text{ кг.}$$

Отже, теоретично з 1 т такого піриту можна добути 1382 кг 95 %-го розчину сірчаної кислоти.

§ 2. Стехіометричні закони хімії

Стехіометричні закони хімії (від гр. слів «стехіон» — елемент, першоджерело і «метрія» — вимірювання) були відкриті після вивчення масових та об'ємних співвідношень, в яких реагують та утворюються хімічні речовини. Завдяки відкриттю цих законів хімія піднялася до рівня науки, на них ґрунтуються складання хімічних формул, рівнянь реакцій, розрахунки в хімічній технології й хімічному аналізі.

Закон збереження маси. М. В. Ломоносов, а дещо згодом А. Л. Лавуазьє довели, що

сума мас речовин, які вступили в реакцію, дорівнює сумі мас продуктів реакції.

Цей закон дістав назву **закону збереження маси**. Його можна пояснити, виходячи з положень атомно-молекулярного вчення. Справді, під час перебігу хімічних реакцій руйнуються хімічні зв'язки між атомами вихідних речовин, атоми перегруповуються і між ними утворюються нові зв'язки. Одні речовини перетворюються на інші, але атоми при цьому не зникають і не виникають з нічого. Вони входять до складу продуктів реакції у таких самих кількостях, у яких містилися у вихідних речовинах.

Звідси випливає такий практичний наслідок: під час складання рівнянь реакцій стехіометричні коефіцієнти треба добирати так, щоб число атомів відповідних елементів у лівій і правій частинах рівняння було однаковим.

Закон збереження маси не є абсолютним. Це — окремий випадок закону збереження маси та енергії. Маси речовин залишаються сталими у процесах з порівняно невеликими енергетичними ефектами. У ядерних перетвореннях ці ефекти дуже великі, а це відповідно до співвідношення Ейнштейна ($E = \Delta mc^2$) спричинює помітні зміни мас.

Наприклад, для реакції горіння вуглецю (графіту), що супроводжується утворенням вуглекислого газу, на кожен моль CO_2 виділяється 393,5 кДж теплоти. Відповідно до співвідношення Ейнштейна $\Delta m = 393,5 \cdot 10^3 \text{ Дж} / (3 \cdot 10^8)^2 \text{ м}^2/\text{с}^2 = 4,4 \cdot 10^{-12} \text{ кг} = 4,4 \cdot 10^{-9} \text{ г}$, тобто не перевищує 10^{-8} % маси CO_2 , що утворився. Таку зміну маси не можна виміряти експериментально, і нею можна знехтувати.

На відміну від цього в ядерних реакціях, наприклад у разі утворення 1 моль атомів гелію з 2 моль протонів і 2 моль нейтронів виділяється $2,73 \cdot 10^{12}$ кДж теплоти. Це відповідає помітній зміні маси — 0,03 г, або 0,75 % маси гелію, що утворюється.

Закон сталості складу. Закон сталості складу був відкритий після багаторічної дискусії між французькими вченими Ж. Л. Прустом і К. Л. Бертолле (1748–1822). Ж. Л. Пруст вважав, що хімічні речовини мають сталий склад, тоді як К. Л. Бертолле, навпаки, — що склад речовин залежить від способу їх добування. Ж. Л. Пруст та його учні виконали велику роботу щодо очищення хімічних речовин та їх кількісного аналізу (тобто визначення вмісту елементів у сполуках). У результаті було переконливо доведено, що в природі є одна вода, в якій водень і кисень сполучені у сталому масовому співвідношенні 1 : 8, одна кухонна сіль тощо. Це дало змогу Ж. Л. Прусту у 1807 р. сформулювати **закон сталості складу**:

кожна чиста речовина незалежно від способу її добування має сталий якісний і кількісний склад.

Сталість якісного складу речовин означає, що чисті речовини складаються з певних елементів. Так, до складу води входять тільки водень і кисень, хлориду натрію — хлор і натрій, інші елементи відсутні. Сталість кількісного складу — це точні певні атомні й масові співвідношення елементів, що входять до складу сполуки.

Закон сталості складу мав величезне значення для подальшого розвитку хімії. Сталість складу — це найважливіший критерій того, що взята речовина є чистою. Однакові речовини, одержані різними дослідниками чи у промисловості, насамперед мають мати однаковий склад, тому всі добуті речовини піддають кількісному аналізу з метою визначення вмісту в них головних складових і домішок.

Закон сталості складу переконливо свідчив на користь атомно-молекулярного вчення. Справді, його можна пояснити лише з позицій цього вчення: речовини складаються з атомів, сполучених між собою в певних співвідношеннях відповідно до їхніх валентностей. *Валентність* — це здатність атомів приєднувати певне число інших атомів, тому атомні співвідношення різних елементів у чистій сполуці є сталими.

Так, у молекулі води співвідношення атомів водню і кисню дорівнює 2 : 1, оскільки валентності атомів цих елементів відповідно становлять 1 і 2. Атомні маси елементів також є сталими, тому наслідком сталих атомних співвідношень є сталі масові співвідношення.

Закон залишається справедливим і в разі змінної валентності елементів. Так, у сполуках CO і CO₂ валентності вуглецю дорівнюють відповідно 2 і 4, кисню — 2, але якщо взяти чистий CO₂, то валентність вуглецю в усіх його молекулах дорівнює тільки 4, тому склад цього оксиду залишається сталим.

Отже, ще одним важливим наслідком закону сталості складу було впровадження в хімію поняття валентності.

Водночас слід зазначити, що закон сталості складу справедливий не для всіх речовин.

Для деяких високомолекулярних сполук, карбідів, нітридів, оксидів, сульфідів атомні співвідношення не є точно фіксованими, а можуть змінюватись у певних межах, наприклад: Ti₂O_{2,92-3,12} (спрощено Ti₂O₃), FeS_{0,9-1,1} (FeS). Такі сполуки називають **бертолледами** (на честь К. Л. Бертоллі). Багато з цих речовин мають велике практичне значення. Сполуки, для яких справедливий закон сталості складу, називають **дальтонідами** (на честь Дж. Дальтона).

Закон еквівалентів. Наприкінці XVIII ст. німецький хімік І. В. Ріхтер (1762–1807) звернув увагу на те, що коли одна й та сама кількість вапна повністю взаємодіє з певними кількостями азотної та сірчаної кислот, то вони нейтралізуються однаковими кількостями поташу K₂CO₃. Це нашттовхнуло його на думку, що речовини взаємодіють між собою в певних співвідношеннях. Згодом це саме помітив і Дж. Дальтон, який увів поняття про частки сполучення (еквіваленти).

Наприклад, у метані, хлороводні, воді, сірководні та гідриді натрію масові співвідношення елементів відповідно становлять:

Показник	CH ₄	HCl	H ₂ O	H ₂ S	NaN
Масова частка водню, %	25,0	2,74	11,11	5,58	4,17
Маса елемента, що припадає на 1 масову частку водню	3	35,5	8	16	23

Ці співвідношення було названо **еквівалентними**, або рівноцінними.

Еквівалентною масою (E) називають масу елемента, яка в хімічних реакціях приєднує або заміщує одиницю маси водню.

Еквівалентні маси багатьох елементів зберігаються такими самими у сполуках, що не містять водню:

Бінарні сполуки елементів	CCl ₄	CO ₂	CS ₂	Cl ₂ O	Na ₂ O	NaCl	Na ₂ S
Співвідношення мас елементів	3:35,5	3:8	3:16	35,5:8	23:8	23:35,5	23:16

Тому було зроблено такий висновок:

маси елементів, що реагують, відносяться між собою так само, як і їх еквівалентні маси:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_1}{E_2}$$

Цей висновок дістав назву **закону еквівалентів**.

Дж. Дальтон спочатку вважав, що еквівалентні й атомні маси — одне й те саме. Однак еквівалентні маси деяких елементів стрибкоподібно змінювались у разі переходу від однієї сполуки до іншої. Наприклад, еквівалентні маси вуглецю в двох його оксидах становлять 6 і 3. Тому було зроблено висновок, що еквівалентні маси залежать не тільки від атомних мас елементів, а й від їх валентності.

У сучасному розумінні

еквівалент — це частка атома, що припадає на одиницю валентності.

Так, еквівалент азоту в оксидах N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 і N_2O_5 становить відповідно:

Оксида азоту	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_5
Валентність азоту	1	2	3	4	5
Еквівалент атомів азоту, частка атома азоту	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{5}$

Відповідно

еквівалентна маса — це частина атомної маси, що припадає на одиницю валентності:

$$E(X) = \frac{A_r(X)}{\text{Валентність}}$$

Молярна маса еквівалента чисельно дорівнює еквівалентній масі і виражається у грамах на моль. Так, молярні маси еквівалентів азоту в його оксидах N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 і N_2O_5 відповідно дорівнюють: $M(\frac{1}{1}N) = \frac{14}{1}$ г/моль = 14 г/моль;

$$M(\frac{1}{2}N) = \frac{14}{2}$$
 г/моль = 7 г/моль; $M(\frac{1}{3}N) = \frac{14}{3}$ г/моль =

$$= 4,67 \text{ г/моль}; M(\frac{1}{4}N) = \frac{14}{4} \text{ г/моль} = 3,5 \text{ г/моль}; M(\frac{1}{5}N) = \frac{14}{5} \text{ г/моль} = 2,8 \text{ г/моль}.$$

Еквіваленти реально не існують, це — умовне поняття, але ним досить зручно користуватися. Справді, в разі утворення хімічних сполук на одиницю валентності одного атома припадає одиниця валентності іншого атома, а кожній одиниці валентності атома відповідає одиниця еквівалента елемента, тому

на один еквівалент одного елемента в хімічних реакціях припадає один еквівалент іншого елемента.

Зауважимо, що на відміну від цього атомні співвідношення в разі утворення сполук можуть змінюватись у досить широких межах. Наприклад, у разі утворення молекули води два атоми водню сполучаються з одним атомом кисню. Кожен атом водню — це і є еквівалент (валентність водню дорівнює 1). Еквівалент кисню дорівнює $\frac{1}{2}$ атома кисню, тобто кожен атом кисню — це два еквіваленти кисню. Отже, під час утворення молекули води два еквіваленти водню сполучаються з двома еквівалентами кисню, співвідношення еквівалентів 1 : 1. Аналогічно можна довести, що під час утворення оксиду алюмінію Al_2O_3 шість еквівалентів алюмінію сполучаються з шістьма еквівалентами кисню, співвідношення еквівалентів становить 1 : 1.

У зв'язку з цим маси реагуючих елементів пропорційні еквівалентним, тобто з'єднуваним (а не атомним) масам.

Еквівалентні маси здебільшого можна легко визначити експериментально. Наприклад, якщо певну кількість металу перетворити на оксид металу і за різницею мас оксиду і самого металу визначити масу кисню, що приєднався до металу, то за законом еквівалентів легко обчислити еквівалентну масу металу.

Експериментально знайдені значення еквівалентних мас було використано для визначення атомних мас елементів. Для цього значення еквівалентних мас множать на валентність, яка є цілим числом.

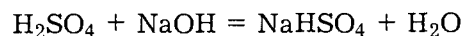
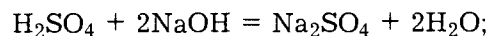
Поняття еквівалента застосовують не тільки для елементів, а й для складних речовин. Еквівалент складної сполуки — це частка її молекули або іншої структурної одиниці, яка в хімічних реакціях відповідає одному еквіваленту (тобто атому) водню.

Еквівалентну масу складної сполуки можна визначити як відношення її молекулярної маси до числа еквівалентності Z .

Для кислот Z найчастіше дорівнює основності кислоти, тобто числу атомів водню, що заміщуються на атоми металу або інші групи, для основ — числу груп OH^- , оскільки кожна з них може

сполучитись з одним іоном водню з утворенням молекули води. Отже, число еквівалентності Z дорівнює числу валентних зв'язків, які сполучають головні складові частини молекули: для кислот — числу валентних зв'язків між воднем та кислотним залишком, для основ — числу валентних зв'язків між металом та групами OH^- , для солей — числу валентних зв'язків між металом та кислотним залишком.

При цьому насамперед треба враховувати тип реакції, в яку вступає дана речовина. Наприклад, у реакціях



у молекулі H_2SO_4 заміщуються відповідно 2 та 1 атом водню, тому і значення Z для H_2SO_4 у першій реакції дорівнюватиме 2, а в другій — 1.

В окисно-відновних реакціях частинкою, еквівалентною одному атому водню, є електрон, тому в цьому разі Z дорівнює числу електронів, приєднаних або відданих частинкою (молекулою) в певній реакції.

§ 3. Закони ідеальних газів

Вивчення властивостей газоподібного, рідкого та твердого станів речовини не тільки історично випередило, а й заклало надійні підвалини для розробки сучасних теорій будови атома та хімічного зв'язку.

Найпростішим і найпридатнішим для досліджень виявився газоподібний стан, який характеризується слабкою взаємодією між молекулами, і тому властиві для нього закономірності залежать насамперед не від природи молекул газу, а від їх числа в одиниці об'єму простору та температури. Газоподібний стан виявився зручним для створення механічної моделі — моделі ідеального газу, для якого було розроблено цілісну теорію — кінетичну теорію газів.

За фізичними властивостями гази дуже відрізняються від рідин та твердих речовин. Так, гази заповнюють увесь об'єм, а рідини та тверді тіла — лише ту частину простору, в якій перебувають. Під дією зовнішнього тиску гази здатні сильно змінювати свій об'єм, стискатися, а під час розширення — заповнювати весь простір. Вони необмежено зміщуються між собою з утворенням однорідної газової суміші, що значно рідше спостерігається для рідин і твердих речовин.

Для окремих молекул у газовому стані характерний високий ступінь «самоізоляції», що і є головною причиною подібності фізичних властивостей різних газів незалежно від розмірів їхніх молекул, будови і хімічних властивостей.

Газовий стан описують за допомогою таких характеристик, як об'єм V , тиск P , температура T та кількість речовини газу n . Молекули газу, натикаючись на стінки посудини, в якій містяться, чинять на них тиск. Він тим більший, чим більше молекул газу заповнюють наданий їм простір. У системі СІ тиск вимірюють у паскалях: $1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2$.

Атмосфера Землі притягується до неї силою гравітаційного поля. Внаслідок цього вона спричинює тиск на земну поверхню, який називається **атмосферним**. Визначений на рівні поверхні моря (в умовах поширеного антициклону) атмосферний тиск називають **стандартною атмосферою** (скорочено атм): $1 \text{ атм} = 101\,325 \text{ Па} = 101,3 \text{ кПа}$. Залежно від погодних умов величина атмосферного тиску відчутно коливається, причому різка його зміна спостерігається за добу-дві до зміни погоди.

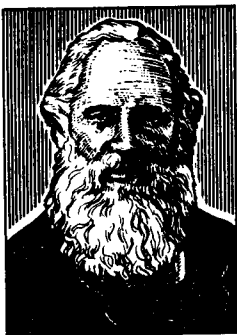
У хімічній літературі та дослідженнях часто використовують іншу одиницю тиску — міліметр ртутного стовпа, або торр: $1 \text{ атм} = 101,3 \text{ кПа} = 760 \text{ мм рт. ст.} = 760 \text{ Torr}$.



Еванджеліста Торрічеллі

Еванджеліста Торрічеллі (1608–1647) — італійський фізик і математик. Учень видатного італійського вченого Г. Галілея (1564–1642). Відкрив існування атмосферного тиску та вакууму (торрічеллієва пустота). Винайшов ртутний барометр і за його допомогою відкрив атмосферний тиск, чим завдав нищівного удару усталеній думці про те, що «природа боїться пустоти». Важливим був і сам факт «одержання» пустоти, або вакууму, оскільки після досліджень Е. Торрічеллі вакуум став об'єктом вивчення. Першим пояснив виникнення вітру зміною атмосферного тиску. Вивів формулу для швидкості витoku рідини з отвору в стінці посудини (формула Торрічеллі). На його честь названо одиницю атмосферного тиску — торр ($1 \text{ Torr} = 1 \text{ мм рт. ст.}$).

Температуру під час дослідження газів виражають за абсолютною шкалою Кельвіна: 0 K (нуль Кельвіна) = $-273,15\text{ }^\circ\text{C}$.



Уільям Томсон

Уільям Томсон (1824–1907) — англійський фізик. У 1892 р. за наукові заслуги одержав титул барона Кельвіна. Запропонував одне з формулювань другого закону термодинаміки, відповідно до якого було доведено неможливість існування вічного двигуна другого роду. Застосував відкритий ним закон термодинаміки до Всесвіту як до цілого буквально і дійшов хибного висновку щодо неминучості «теплової смерті Всесвіту» (хибність цього висновку довів Л. Больцман (1844–1906)). У 1848 р. запровадив поняття абсолютної температури та абсолютну шкалу температур (шкала Кельвіна). Експериментально встановив низку ефектів, названих на його честь (зокрема, ефект Джоуля–Томсона), винайшов багато електровимірювальних приладів.

Закон Бойля–Маріотта. У 1662 р. англійський хімік і фізик Р. Бойль, а в 1676 р. незалежно від нього французький фізик Е. Маріотт (1620–1684) встановили залежність між тиском і об'ємом певної кількості газу за сталої температури:

за сталої температури добуток тиску на об'єм газу є сталою величиною:

$$PV = \text{const.}$$



Роберт Бойль

Роберт Бойль (1627–1691) — англійський хімік і фізик, член Лондонського королівського товариства. Сформулював (1661) перше наукове означення хімічного елемента, ввів у хімію уявлення про первинні (елементи) і вторинні (складні речовини) корпускули, експериментальний метод аналізу складу речовин, започаткував хімічний аналіз. Сприяв становленню хімії як науки. Відкрив (1662) один з газових законів (закон Бойля–Маріотта). Розпочав дослідження пружності твердих тіл, першим висловив думку про складність білого світла, можливість електризації через вплив. Розглядав теплоту як рух молекул, був прихильником атомістичної гіпотези, вважав, що всі тіла містять дуже дрібні абсолютно однакові частинки.

Едм Маріотт (1620–1684) — французький фізик. Відкрив (1676) один із газових законів (закон Бойля–Маріотта). Вивчав рух рідин, дифракцію світла. Довів збільшення об'єму води під час замерзання, а також відмінність між тепловими та світловими променями. Першим описав сліпу пляму на сітківці ока.

Це означає, що тиск і об'єм перебувають в обернено пропорційній залежності: в разі підвищення тиску в певне число разів у стільки само разів зменшується об'єм, а розширення газу завжди супроводжується зменшенням тиску. Якщо для однієї й тієї самої кількості газу змінювати тиск і вимірювати об'єм, то за сталої температури буде справедливим таке співвідношення:

$$P_1V_1 = P_2V_2.$$

Користуючись наведеним виразом, можна легко обчислити тиск P_2 , якщо певну кількість газу вмістити в об'єм V_2 , або, навпаки, знайти об'єм газу, який закачано, наприклад, у балон чи газосховище під тиском P_2 :

$$P_2 = \frac{V_1P_1}{V_2} \quad \text{або} \quad V_2 = \frac{V_1P_1}{P_2}.$$

Закон Шарля. У 1787 р. французький учений Ж. Шарль встановив взаємозв'язок між тиском газу, що підвищується під час нагрівання, та його температурою за сталих об'єму і кількості газового зразка:

тиск газу за незмінних маси та об'єму пропорційний абсолютній температурі:

$$P = kT.$$

де k — коефіцієнт пропорційності.

Жак Олександр
Цезар Шарль

Жак Олександр Цезар Шарль (1746–1823) — французький фізик, член Паризької академії наук (з 1795). Вивчав розширення газів, відкрив закон зміни тиску певної маси ідеального газу зі зміною температури за сталого об'єму (закон Шарля). Відразу ж після братів Ж. і Е. Монгольф'є побудував повітряну кулю з прогумованої тканини і першим використав для її заповнення водень. Здійснив (1783) політ на цій кулі. Сконструював і виготовив багато приладів.

Закон Гей-Люссака. На практиці частіше використовують відкритий у 1802 р. закон Гей-Люссака, який характеризує залежність об'єму газу, що розширюється під час нагрівання, від температури за сталих тиску та кількості газу:

об'єм газу за незмінних маси і тиску прямо пропорційний його абсолютній температурі:

$$V = kT.$$

де k – коефіцієнт пропорційності.



Жозеф Луї
Гей-Люссак

Жозеф Луї Гей-Люссак (1778–1850) — французький хімік і фізик. Незалежно від Дж. Дальтона відкрив (1802) закон розширення газів за сталого тиску, а також закон об'ємних відношень (1808), довів, що коефіцієнт розширення є однаковим для всіх газів, і обчислив його. Вперше довів, що наявність у складі речовини кисню не є обов'язковою умовою її визначення як кислоти. Встановив аналогію між хлором і йодом, одержав низку сполук йоду. Спільно з Л. Ж. Тенаром виділив (1808) вільний бор з борного ангідриду, розробив (1808) способи добування натрію та калію відновленням їхніх гідроксидів. Одержав та дослідив (1815) дициан. Започаткував об'ємний аналіз. винайшов башту для вловлювання оксидів азоту у промисловому виробництві сірчаної кислоти, а також низку приладів (гідрометр, спиртометр, барометр, термометри тощо).

Здебільшого закон Гей-Люссака використовують для зіставлення об'єму і температури однієї кількості газу у двох різних станах. Якщо тиск для одного й того самого зразка газу залишається сталим, то за різних температур сталим також буде співвідношення $\frac{V}{T}$, отже:

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

звідки (за сталих тиску P і кількості газу n)

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

Закони Шарля і Гей-Люссака дали змогу експериментально визначити температуру абсолютного нуля (нуль шкали Кельвіна). Згідно

із законом Гей-Люссака у разі зниження абсолютної температури об'єм зразка газу зменшується і в момент досягнення абсолютного нуля має перетворитися на нуль. Для реальних газів цього зазвичай не трапляється, оскільки кожен із них за низьких температур зріджується, а далі кристалізується. Проте, встановивши загальну закономірність змін, наприклад об'єму від температури, можна ідеалізувати систему, знехтувавши фазовими перетвореннями за наднизьких температур. Якщо, наприклад, охолоджувати 1 л водню і вимірювати при цьому його об'єм, то отримаємо такі результати:

Температура, °C	Об'єм, л	Температура, °C	Об'єм, л
100	1,000	0	0,733
80	0,945	-50	0,598
60	0,893	-100	0,463
40	0,839	-150	0,328
20	0,785	-200	0,196

Побудована за цими даними графічна залежність об'єму газу від температури за сталого тиску має лінійний характер. Відхилення від лінійності можна було б очікувати за температури, нижчої за -250 °C, коли водень зріджується. Проте якщо проігнорувати цю обставину і продовжити пряму до перетину з віссю абсцис (за цих умов об'єм водню мав би зменшитись до нуля), то дістанемо температуру абсолютного нуля, яка позначається 0 K — нуль Кельвіна (рис. 2.1).

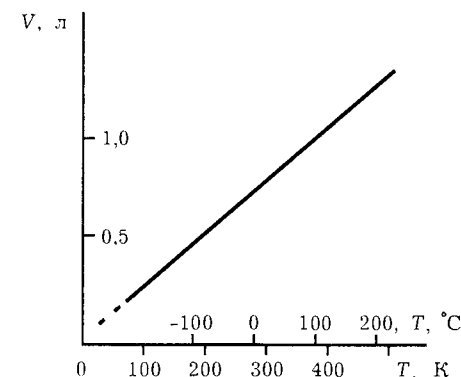


Рис. 2.1. Залежність об'єму ідеального газу від температури за сталого тиску

Об'єднаний закон стану ідеального газу. Об'єднаний закон стану ідеального газу застосовують у разі, коли потрібно знайти об'єм за умов одночасної зміни температури і тиску:

відношення добутку тиску на об'єм газу до його абсолютної температури для даної маси газу є сталою величиною:

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

Значення цієї сталої величини розраховують для 1 моль газу, який перебуває за нормальних умов (н. у.): $P_0 = 101\,325$ Па, $T_0 = 273,15$ К, $V_0 = 22,4$ л/моль.

Константу, яка відповідає виразу

$$R = \frac{P_0 V_0}{T_0},$$

називають **універсальною газовою сталою**. Числове значення універсальної газової сталої R залежить від одиниць тиску та об'єму. Так, у СІ

$$R = \frac{101\,325 \text{ Па} \cdot 22,4 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{моль}}{273,15 \text{ К}} = 8,3144 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Одиниця універсальної газової сталої R , виражена у джоулях — одиницях механічної роботи, вказує на взаємозв'язок між газовою сталою і роботою. Так, легко довести, що добуток PV пов'язаний з роботою

розширення газу. Справді, тиск — це сила, поділена на площу: $P = \frac{F}{S}$, об'єм — площа, помножена на відстань h $V = Sh$, тому

$$PV = \frac{F}{S} Sh = Fh = A$$

Універсальній газовій сталі R відповідає робота, яку виконує під час розширення один моль газу в разі його нагрівання на один градус.

У позасистемних одиницях R має таке числове значення:

$$R = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 1,9872 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{град}).$$

Отже, для 1 моль газу вираз $\frac{PV}{T} = \text{const}$ набуває вигляду

$$P_0 V_0 = RT_0.$$

Тоді для будь-яких умов та кількості газу, що відрізняється від 1 моль, отримаємо:

$$PV = nRT.$$

Одержаний вираз називають **рівнянням Клапейрона-Менделєєва** і широко використовують під час дослідження газів, наприклад для визначення молярної маси газу. Справді, якщо m — маса зразка газу, M — його молярна маса, то за рівнянням Клапейрона-Менделєєва

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

можна знайти

$$M = \frac{mRT}{PV}.$$

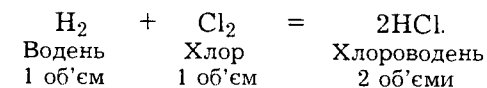
Якщо взяти певну кількість газу, то вплив одночасної зміни тиску і температури на об'єм газу можна виразити таким співвідношенням:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}.$$

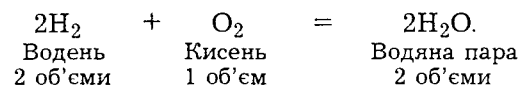
Закон простих об'ємних відношень. Дослідження хімічних реакцій між газами дало змогу Ж. Л. Гей-Люссаку сформулювати у 1808 р. **закон простих об'ємних відношень**:

об'єми газів, що взаємодіють, відносяться між собою та до об'ємів утворених газоподібних продуктів, як невеликі цілі числа.

Наприклад, під час взаємодії водню з хлором утворюються два об'єми хлороводню, а об'єми газів до і після реакції співвідносяться, як 1 : 1 : 2:



Якщо ж водень реагує з киснем, то ці співвідношення інші, але також цілочислові:



Такі прості відношення Дж. Дальтон і Й. Я. Берцеліус правильно пояснили тим, що однакові об'єми газів містять однакову кількість частинок, які реагують між собою. Проте вони вважали, що такими частинками є атоми, й заперечували існування більших частинок (молекул) простих речовин. Однак тоді в наведеному прикладі взаємодії водню з хлором з одного атома водню та одного атома хлору мав би утворитися один «складний атом» HCl й, отже, не два, а лише один об'єм HCl. Це протиріччя пояснив італійський учений А. Авогадро.

Закон Авогадро. У 1811 р. маловідомий широкій науковій громадськості італійський фізик і хімік А. Авогадро на основі експериментальних досліджень висунув гіпотезу, яка, нажаль, лише майже через 50 років завдяки працям його співвітчизника С. Канніццаро, отримала статус закону:

в однакових об'ємах різних газів за однакових температур і тиску міститься однакове число молекул.

Цей закон не лише відображав надзвичайно важливе співвідношення між різними речовинами в газовому стані, а й вводив поняття про молекулярну будову частинок газу. В той час у хімії панувала електростатична теорія взаємодії між різними речовинами Й. Я. Берцеліуса, відповідно до якої взаємодію між двома однаковими атомами з утворенням молекули простої речовини вважали неможливою.



Амедео Авогадро

Амедео Авогадро (1776–1856) — італійський фізик і хімік. Започаткував молекулярну теорію. Відкрив закон (1811), названий на його честь (закон Авогадро). Його іменем названо сталу — число молекул в 1 моль речовини (стала Авогадро). Розробив (1811) метод визначення молекулярних мас, за допомогою якого першим правильно обчислив атомні маси кисню, вуглецю, азоту, хлору та інших елементів. Установив кількісний атомний склад молекул багатьох речовин, зокрема води, водню, кисню, азоту, аміаку, оксидів азоту, хлору, фосфору, арсену, стибію, а також (1814) склад низки сполук лужних та лужноземельних металів, метану, етилового спирту, етилену.



Станіслао Канніццаро

Станіслао Канніццаро (1826–1910) — італійський хімік. Один із фундаторів атомно-молекулярної теорії. Відкрив бензиловий спирт, одночасно відкрив окисно-відновне диспропорціонування ароматичних альдегідів (реакція Канніццаро). Проте головним добром С. Канніццаро є запропонована ним система основних хімічних понять, яка започаткувала реформу атомно-молекулярних уявлень. Застосувавши історичний метод, проаналізував (1858) розвиток атомно-молекулярного вчення від Дж. Дальтона й А. Авогадро до Ш. Ф. Жерара (1816–1856) й О. Лорана (1807–1853) і запропонував раціональну систему атомних мас. Ґрунтуючись на законі Авогадро, чітко розмежував поняття «атом», «молекула», «еквівалент». На I Міжнародному конгресі хіміків у Карлсруе (1860) зумів переконати багатьох учених у справедливості атомно-молекулярного вчення, пояснив різницю у значеннях атомних, молекулярних та еквівалентних мас.

Ґрунтуючись на законі Авогадро, стало можливим легко пояснити прості об'ємні співвідношення між реагуючими газами. Так, виходячи з двохатомності молекул водню і хлору, можуть утворитися дві молекули хлороводню, а з двохатомності молекули кисню — дві молекули води зі складом H₂O, а не HO, як її уявляли Дж. Дальтон і Й. Я. Берцеліус.

Отже, введене А. Авогадро поняття «молекула» стосується як простих, так і складних речовин.

Із закону Авогадро випливають важливі **наслідки**, які часто використовують у хімічних дослідженнях.

Однаковому числу молекул різних газів за однакових температур і тиску відповідають однакові об'єми.

Оскільки в молях різних речовин міститься однакова кількість молекул, можна дійти висновку, що **молі різних газів за однакових умов займають однакові об'єми**. За нормальних умов молярний об'єм є сталою стандартною величиною (V_M^0) і до-

рівнює 22,412 л/моль. Оскільки $n = \frac{m}{M} = \frac{V^0}{V_M^0}$, де m — маса газу,

ρ , а V^0 — приведений до нормальних умов об'єм зразка газу, закон Авогадро можна використати для визначення молярної (а отже, і молекулярної) маси будь-якого газу:

$$M = \frac{mV_M^0}{V^0} = \frac{m(\rho) \cdot 22,4 \text{ (л/моль)}}{V^0 \text{ (л)}} = \frac{22,4m}{V^0} \text{ (г/моль)}.$$

Маси однакових об'ємів різних газів за однакових температур і тиску співвідносяться між собою, як їхні молярні маси:

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

Цей наслідок із закону Авогадро випливає з того, що загальна маса певного об'єму газу дорівнює добутку числа молекул N на масу молекули μ , отже, $m = N\mu$. Маси двох різних газів, які за однакових умов займають однакові об'єми, становлять відповідно $m_1 = N\mu_1$ і $m_2 = N\mu_2$. У цих виразах згідно із законом Авогадро число молекул N однакове, тому співвідношенню мас цих газів відповідає співвідношення їхніх молекулярних мас.

Кожен газ, як і будь-яка інша речовина, характеризується густиною — масою одиниці об'єму: $\rho = \frac{m}{V}$. Відношення густини одного газу до густини іншого за однакових умов називають *відносною густиною* і позначають D :

$$D = \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{m_1/V_1}{m_2/V_1} = \frac{m_1}{m_2}$$

Отже, за умови, що об'єми газів однакові ($V_1 = V_2$), відносна густина відповідає співвідношенню мас однакових об'ємів різних газів, тобто практично значення D можна визначити, встановивши маси однакових об'ємів двох газів за однакових умов (тобто в одній і тій самій посудині за однакових умов). Маси газів можна виразити як добуток кількості речовини на молярну масу: $m_1 = n_1M_1$; $m_2 = n_2M_2$.

В однакових об'ємах різних газів за однакових умов міститься однакова кількість молекул, а отже, й однакова кількість молів ($n_1 = n_2$), тоді

$$D = \frac{m_1}{m_2} = \frac{n_1M_1}{n_2M_2} = \frac{M_1}{M_2}$$

Визначивши експериментально відносну густину газів як відношення мас однакових об'ємів двох газів за однакових умов, для одного з яких молярна маса відома, можна обчислити молярну масу досліджуваного газу:

$$M_1 = \frac{m_1}{m_2} M_2 = DM_2$$

Найчастіше відносну густину газу D визначають за повітрям або воднем ($M_{\text{пов}} = 29$ г/моль, $M(\text{H}_2) = 2$ г/моль).

Деякі положення кінетичної теорії газів. У 1857 р. німецький фізик Р. Клаузіус запропонував теоретичні узагальнення у вигляді молекулярно-кінетичної теорії газів, згідно з якою властивості газів можна пояснити, виходячи з уявлення, що молекули газу перебувають у безперервному хаотичному русі і при цьому не взаємодіють між собою.

Ця теорія ґрунтується на таких уявленнях щодо внутрішньої будови газів:

- гази складаються з великого числа молекул, які перебувають у постійному русі; середня енергія всіх молекул з часом не змінюється, якщо не змінюється температура газу;
- об'єм усіх молекул газу є надзвичайно малим порівняно з повним об'ємом газу, тобто більша частина газового простору є пустою; діаметр молекул за звичайних умов становить приблизно 0,1 відстані між ними, а об'єм молекул — 0,001 простору, зайнятого газом;
- молекули газу швидко рухаються, часто зіштовхуються як між собою, так і зі стінками посудини; ці зіткнення вважають гранично пружними, між зіткненнями жодні інші сили на молекули не діють;
- число молекул газу в одиниці об'єму за незмінних температури та тиску залишається сталим;
- наявність температури та тиску газу свідчать про його молекулярну природу і безперервний рух молекул; температура безпосередньо пов'язана із середньою кінетичною енергією молекул, а тиск є результатом усереднення сили зіткнення молекул зі стінками посудини.



Рудольф Юліус Емануель Клаузіус

Рудольф Юліус Емануель Клаузіус (1822–1888) — німецький фізик, один із засновників термодинаміки та молекулярно-кінетичної теорії теплоти. Запропонував (одночасно з У. Томсоном) перше формулювання другого закону термодинаміки (1850), запровадив поняття: ентропії (1865), ідеального газу, довжини вільного пробігу молекул. Обґрунтував (1850) рівняння Клапейрона-Клаузіуса. Довів теорему віріала (1870), яка пов'язує середню кінетичну енергію системи частинок із силами, що в ній діють, розробив теорію поляризації діелектриків. Сформулював гіпотезу «теплової смерті» Всесвіту. Першим теоретично обчислив тиск газу на стінки посудини, узагальнив рівняння газового стану порівняно з рівнянням Ван-дер-Ваальса. Теоретично обґрунтував закон Ленца-Джоуля, запровадив (1857) уявлення про електролітичну дисоціацію.

Виходячи з механічної моделі для певної кількості газу, який створює тиск P , складається з N молекул, кожна з яких має масу μ і рухається в замкненому об'ємі V із середньою швидкістю v , було знайдено співвідношення

$$PV = \frac{N\mu v^2}{3}. \quad (2.1)$$

Кінетична енергія однієї такої молекули становить

$$E'_k = \frac{\mu v^2}{2}.$$

Тоді для n молекул сумарна кінетична енергія дорівнюватиме:

$$E_k = \frac{N\mu v^2}{2},$$

звідки

$$N\mu v^2 = 2E_k.$$

Підставивши отримані значення для $N\mu v^2$ у рівняння (2.1), дістанемо:

$$PV = \frac{2}{3} E_k.$$

Оскільки за незмінної температури кінетична енергія газу є сталою величиною, то, виходячи з теоретичних уявлень молекулярно-кінетичної теорії, можна одержати математичний вираз закону Бойля-Маріотта: $PV = \text{const}$. За умови підвищення температури зростає кінетична енергія молекул і системи загалом. Це спричинює підвищення тиску за сталого об'єму, або збільшення об'єму за сталого тиску, що описується відповідно законами Шарля і Гей-Люссака.

Закон Авогадро також можна пояснити за допомогою кінетичної теорії газів. Рівняння $PV = \frac{2}{3} NE'_k$ можна подати у вигляді:

$$\frac{N}{V} = \frac{P}{\frac{2}{3} E'_k},$$

звідки видно, що за сталих тиску і температури (умова сталості величини кінетичної енергії E'_k) співвідношення N/V залишається сталою величиною, а отже, для різних газів має бути справедливим співвідношення

$$\frac{N_1}{V} = \frac{N_2}{V} = \dots,$$

і за умови, що V — стала величина, $N_1 = N_2$. Однаковому ж числу молів n відповідає й однакове число молекул: $N_1 = N_2$.

Деякі висновки з кінетичної теорії. Користуючись механічною моделлю ідеального газу, можна знайти середню швидкість руху молекул за даних умов.

За загальним виразом

$$PV = \frac{1}{3} N\mu v^2 = \frac{2}{3} E_k = RT.$$

Замінивши N на N_A , ($N_A \cdot \mu = M$), знайдемо:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}.$$

Згідно з цим рівнянням швидкість руху молекул газу зростає з підвищенням температури, а за сталої температури залежить від природи газу і тим менша, чим більшою є молекулярна маса газу.

Іншою важливою характеристикою газу вважають середню відстань між двома послідовними зіткненнями його молекул з іншими молекулами. Ця відстань називається **середньою довжиною вільного пробігу λ молекул газу**. Вона залежить від густини газу та розмірів молекул і може бути знайдена за виразом

$$\lambda = \frac{1}{\pi\sqrt{2}} \frac{1}{N_0 d},$$

де N_0 — число молекул у одному кубічному сантиметрі газу; d — діаметр молекули.

Отже, чим більша густина газу і більші розміри його молекул, тим меншою є середня довжина вільного пробігу λ молекул газу (табл. 2.1). З підвищенням температури число молекул N_0 зменшується і, відповідно, λ збільшується.

Таблиця 2.1. Характеристики молекул деяких газів при 0°C і тиску 1 атм

Газ	Молекулярна маса	Середня швидкість $v \cdot 10^{-2}$, м/с	Середня довжина вільного пробігу $\lambda \cdot 10^8$, м	Діаметр молекули $d \cdot 10^{10}$, м
H ₂	2	18,4	28,3	2,47
He	4	13,1	28,5	2,18
N ₂	28	4,93	9,44	3,50
O ₂	32	4,61	9,95	3,39
Ar	40	4,13	10,0	3,36
CO ₂	44	3,92	6,29	4,13
H ₂ O	18	7,08	7,22	4,09

За нормальних умов між двома зіткненнями молекули типу O₂ і N₂ у середньому пролітають відстань близько 10⁻⁷ м і знають майже 5 млрд зіткнень за секунду. З підвищенням тем-

ператури число зіткнень зростає в $\sqrt{\frac{T_2}{T_1}}$ разів.

Згідно з даними табл. 2.1 середня швидкість молекул у різних газів є різною. Молекули газів з малими молекулярною масою та розмірами (водень, гелій) характеризуються найвищою середньою швидкістю.

Щоб подолати земне тяжіння, швидкість будь-якого тіла (в тім числі молекули газу) має бути понад 1,1 · 10⁴ м/с — так звана друга космічна. Середня швидкість молекул водню та гелію на порядок менша від цієї величини, тому можна було б очікувати, що ці гази не мають залишатися земну атмосферу і зникати у космічному просторі. Однак не всі молекули газу мають однакову швидкість. Швидкість частини молекул водню і гелію більша від другої космічної і вони можуть залишити атмосферу Землі. Саме тому в земній атмосфері цих двох газів набагато менше, ніж можна було б очікувати. В атмосфері ж Сонця дуже багато водню і гелію, оскільки на ньому друга космічна швидкість на багато порядків більша, ніж на Землі. На Місяці, навпаки, друга космічна швидкість становить лише 2,4 · 10³ м/с, тому на ньому атмосфера відсутня.

Середня довжина вільного пробігу молекул газу значною мірою залежить від розподілу молекул за швидкістю. Зіштовхуючись, молекули передають імпульс руху, тому швидкість одних молекул може збільшуватись, а інших — зменшуватись. Щомиті можна очікувати, що в газі будуть як дуже повільні молекули, швидкість яких набагато нижча від середньої, так і дуже швидкі, які рухаються зі швидкістю, що набагато перевищує середню.

У 1860 р. англійський фізик Дж. К. Максвелл (1831–1879) запропонував співвідношення, яке точно описує розподіл молекул газу за швидкостями:

$$N_{dv} = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2}{d^3} e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv,$$

де N_{dv} — число молекул зі швидкістю від v до $v + dv$; N — загальне число молекул у певній кількості газу; α — найімовірніша швидкість (вона не збігається ні із середньою арифметичною, ні із середньою квадратичною швидкістю).

Часто розподіл молекул газу за швидкостями подають у вигляді графіка розподілу (рис. 2.2).

Для перевірки правильності теорії Максвелла було поставлено найрізноманітніші експерименти, які засвідчили повний збіг експериментальних і теоретично передбачених значень швидкостей молекул. У міру підвищення температури збільшується швидкість руху молекул і зростає кінетична енергія газового стану загалом. Це особливо важливо враховувати під час розгляду хімічних реакцій у газах.

Парціальний тиск газів. Різні гази необмежено змішуються між собою (дифундують один в одному). За винятком співзіткнень між молекулами, які є миттєвими і пружними, кожна молекула в суміші рухається незалежно від інших. Об'єм, у якому міститься газова суміш, залишається однаковим для всіх її компонентів і дорівнює об'єму наданого їй простору (посудини). Кількості газів у суміші є різними і тому різними мають бути часткові тиски, які чинять ці гази. Використовуючи рівняння стану для кожного з індивідуальних газів суміші, можна записати:

$$p_1V = n_1RT; \quad p_2V = n_2RT; \quad p_3V = n_3RT \dots,$$

де $p_1, p_2, p_3 \dots$ — парціальні (часткові) тиски компонентів суміші. Якщо додати усі ці вирази, то одержимо

$$(p_1 + p_2 + p_3 + \dots)V = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots)RT.$$

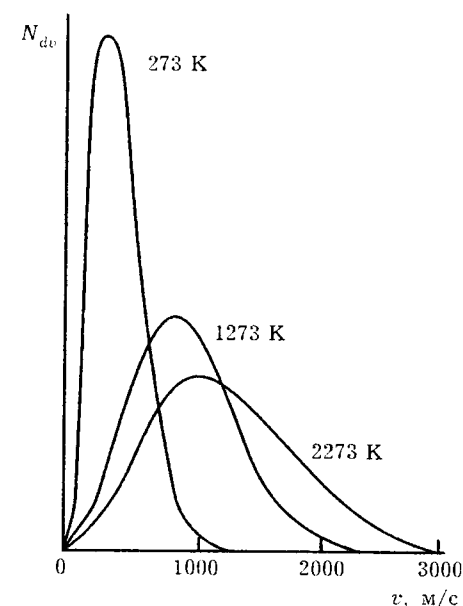


Рис. 2.2. Розподіл молекул азоту за швидкостями за різних температур

Оскільки сума $n_1 + n_2 + n_3 + \dots = n$ є кількістю речовини газу, то

$$p_1 + p_2 + p_3 + \dots = P,$$

що є математичним виразом закону Дальтона:

сумарний тиск газової суміші дорівнює сумі парціальних тисків компонентів цієї суміші.

Відхилення властивостей реальних газів від закономірностей для ідеального стану. Властивості реальних газів досить добре узгоджуються з передбаченими для ідеальних, хоча для реальних газів спостерігаються деякі відмінності, пов'язані з тим, що їхні молекули не є точковими масами, а об'єми молекул також відрізняються від нуля. Повільні (так звані холодні) молекули, які завжди є в суміші, зазнають впливу сусідніх молекул за рахунок міжмолекулярної взаємодії. У разі сильного стиснення стає відчутним власний об'єм молекул, тому властивості реальних газів краще відповідають закономірностям для ідеальних за високих температур та низьких тисків.

За високих тисків об'єм $V_{\text{пр}}$ газу можна розглядати як суму об'ємів порожнього простору (об'єм ідеального газу) та власного об'єму молекул, тому для молярного об'єму газу $V_{\text{ид}}$ потрібно ввести поправку на сумарний об'єм молекул конкретного газу b :

$$V_{\text{ид}} = V_{\text{пр}} - b,$$

де $V_{\text{пр}}$ — практичний об'єм газу.

Наприклад, для кисню $b = 39,9 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ ($39,9 \text{ см}^3/\text{моль}$). Отже, якщо за якогось тиску один моль кисню займає об'єм $10\,000 \text{ см}^3$, то його «ідеальний» об'єм за цього тиску становитиме $10\,000 - 39,9 = 9960,1 \text{ см}^3$.

За високих тисків молекули наближаються одна до одної, між ними починають діяти значні сили міжмолекулярної взаємодії. Вони не з такою, як раніше, силою вдаряють у стінку посудини, і тому тиск, що створюється при цьому, дещо знижується. На 1 моль газу для його тиску потрібно ввести поправку

ку $\frac{a}{V^2}$:

$$P_{\text{ид}} = P_{\text{пр}} + \frac{a}{V^2}.$$

Для кисню $a = 1,49 \text{ л}^2 \cdot \text{атм}/\text{моль}$. Оскільки значення об'єму стоїть у знаменнику виразу для цієї поправки, то чим меншим стає об'єм, тим більшого значення набуває поправка.

Обидві розглянуті поправки враховує **рівняння Ван-дер-Ваальса**:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT,$$

яке точніше описує взаємозв'язок між об'ємом і тиском реального газу.

Відхилення поведінки реальних газів від поведінки ідеального газу показано на рис. 2.3.

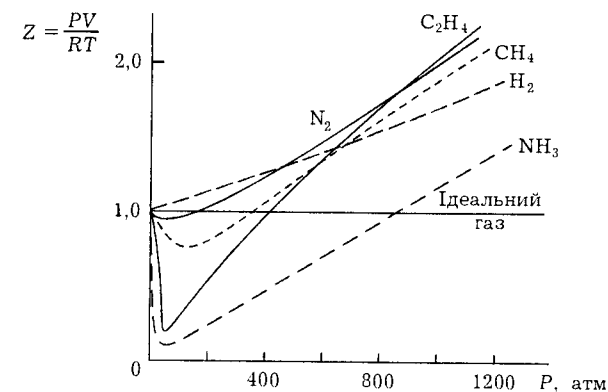


Рис. 2.3. Відхилення реальних газів від закону стану ідеального газу за температури 273 К

Це відхилення характеризують коефіцієнтом здатності до стиснення $Z = \frac{PV}{RT}$. Зниження $Z < 1,0$ за невисоких тисків пов'язане із взаємним притяганням молекул, а підвищення $Z > 1,0$ за високих тисків — з їх взаємним відштовхуванням на близьких відстанях, коли молекули скупчуються в об'ємі, близькому до сумарного власного об'єму молекул.

Розділ 3 БУДОВА АТОМА

§ 1. З історії створення сучасного вчення про будову атома

Створенню сучасного вчення про будову атома передувала низка фізичних відкриттів. Так, у 1879 р. англійський хімік і фізик У. Крукс (1832–1919) за допомогою трубки, згодом названої на його честь трубкою Крукса (рис. 3.1), відкрив *катодні промені*, які випромінювались з катода і пізніше були ідентифіковані як потік електронів. У 1886 р. німецький фізик Е. Гольдштейн (1850–1930) відкрив *каналові промені*, які виявились потоком іонів з позитивним зарядом, кратним заряду електрона.

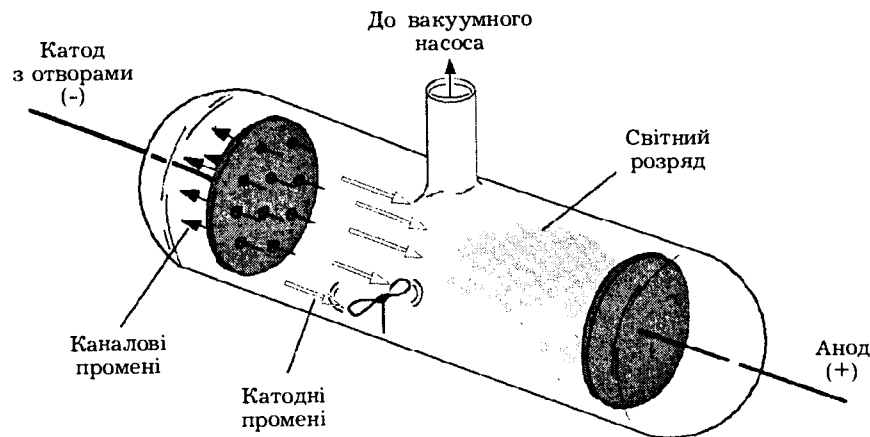


Рис. 3.1. Трубка Крукса

Якщо до двох електродів, впаяних у скляну трубку з розрідженим газом, прикласти високу напругу (приблизно 10 000 В), то вона спричинить руйнування молекул газу, що супроводжується утворенням електронів та позитивно заряджених іонів, а також виникненням світлого роз-

ряду (це ми постійно спостерігаємо у світній неоновій рекламі). Рухаючись до анода, електрони катодних променів стикаються з атомами газу і, віддаючи їм свою енергію, «змушують» їх випромінювати світло. Це і є причиною виникнення світлого розряду. Залежно від природи газу в трубці світло розряду може бути різним.

Електрони прямують до анода й утворюють *катодні промені*, а позитивно заряджені іони прямують до катода й утворюють *каналові промені*. Спостерігати потік електронів (або катодних променів) можна, якщо поставити на їхньому шляху екран, покритий сульфідом цинку ZnS. Під дією електронів такий екран починає світитися. Якщо на шляху катодних променів установити легеньку вертушку, вони змусять її обертатися. Зовнішнім електричним чи магнітним полем катодні промені відхиляються від прямолінійного руху. Характер цього відхилення свідчить, що частинки, з яких складаються промені, несуть негативний заряд. Коли електрони, що утворюють катодні промені, рухаються до анода, вони стикаються з молекулами газу і спричинюють виникнення світлого розряду. Якщо в катоді зроблено отвори (каналі), то позитивно заряджені іони проходять крізь них і спричинюють світіння того краю скляної трубки, до якого вони потрапляють.

Дослідження потоку позитивно заряджених іонів — каналових променів, показало, що вони складаються з важких заряджених частинок, подібних за масою до вихідних атомів, а їх природа залежить від того, який газ міститься у трубці. Катодні ж промені однакові для всіх газів.

У 1895 р. німецький фізик В. К. Рентген відкрив X-промені (згодом вони були названі *рентгенівськими*), які виявились електромагнітним випромінюванням з дуже короткою довжиною хвилі ($10^{-10} - 10^{-11}$ м).

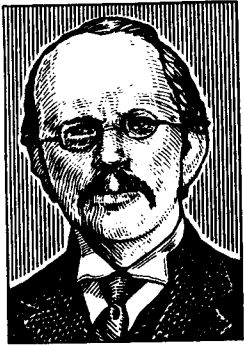


Вільгельм Конрад Рентген

Вільгельм Конрад Рентген (1845–1923) — німецький фізик. Відкрив випромінювання з коротшою довжиною хвилі, ніж довжина хвилі ультрафіолетових променів і вивчив їхні властивості: здатність відбиватися, поглинатися, іонізувати повітря тощо; першим зробив знімки за їх допомогою. На його честь названо одиницю дози рентгенівського і γ -випромінювання Р. Відкрив магнітне поле діелектрика, який рухається в електричному полі (так званий рентгенів струм), чим довів, що магнітне поле створюється рухомими зарядами. Це відкриття стало поштовхом для створення Х. А. Лоренцом (1853–1928) електронної теорії. Вивчав властивості рідин, газів, кристалів, електромагнітні явища, взаємозв'язок електричних та оптичних явищ у кристалах. Першим серед фізиків був удостоєний Нобелівської премії (1901).

Ці відкриття підтверджували, що в глибинах атомів містяться субатомні позитивно і негативно заряджені частинки, зв'язані між собою особливими внутрішньоатомними силами.

У 1897 р. англійський фізик Дж. Дж. Томсон відкрив електрон і за відхиленням пучка катодних променів у електричному та магнітному полях знайшов відношення заряду електрона до його маси. Воно виявилось таким, що дорівнює $e/m = 5,273 \cdot 10^{-17}$ ел.-ст. од./г.

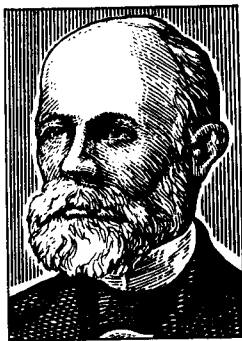


Джозеф Джон Томсон

Джозеф Джон Томсон (1856–1940) — відомий англійський фізик. Установив, що катодні промені є потоком негативно заряджених частинок. У 1897 р. відкрив електрон та визначив відношення його заряду до маси. Розробив теорію руху електрона в магнітному й електричному полях, з'ясував багато особливостей електричного розряду в газах, пояснив виникнення суцільного спектра рентгенівських променів. Запропонував одну з моделей будови атома, згідно з якою атом є позитивно зарядженою сферою з втисненими у неї електронами. Сумарний негативний заряд електронів дорівнює позитивному заряду сфери (модель атома Томсона, або «пудинг з родзинками»). У 1904 р. запровадив уявлення про те, що електрони в атомі розподіляються на групи й утворюють різні конфігурації, що зумовлює періодичність хімічних елементів. У 1907 р. розробив принцип дії мас-спектрометра, запропонував метод визначення відносних мас частинок в іонних пучках. Лауреат Нобелівської премії (1906).

Після визначення у 1909 р. американським фізиком Р. Маллікеном (1868–1953) заряду електрона ($e = 4,803 \cdot 10^{-10}$ ел.-ст. од. $= 1,601 \cdot 10^{-19}$ Кл), було обчислено масу спокою електрона: $m_e = 9,108 \cdot 10^{-31}$ кг, що становить $1/1836$ маси атома найлегшого елемента — водню.

У 1896 р. французький фізик А. А. Беккерель відкрив явище природного радіоактивного розпаду і розділив випромінювання, яке супроводжувало цей процес, на три складові: α -, β - і γ -промені (рис. 3.2).



Антуан Анрі Беккерель

Антуан Анрі Беккерель (1852–1908) — французький фізик. Основні праці присвячені магнітооптиці, фосфоресценції та радіоактивності. В 1896 р. відкрив і вивчив явище мимовільного випромінювання солями урану і металічним ураном променів особливої природи, яке було названо (1898) М. Склодовською-Кюрі (1867–1934) радіоактивністю. Пропустивши β -промені крізь електричне і магнітне поля, що перетиналися, першим виміряв відношення заряду до маси β -частинок і з'ясував, що воно має такий самий порядок, як і для частинок катодних променів (1900). Незалежно від П. Кюрі (1859–1906) відкрив (1901) фізіологічну дію радіоактивного випромінювання та його здатність іонізувати газ. Лауреат Нобелівської премії (1903).

α -Промені відхилялися до негативно зарядженого полюса зовнішнього електричного поля, мали порівняно невелику проникну здатність і склалися з позитивно заряджених частинок, які виявилися ядрами атомів гелію He^{2+} .

α -Частинки рухаються зі швидкістю майже 20 000 км/с. Вони дуже сильно іонізують повітря. Стикаючись з молекулами кисню та азоту, α -частинки вибивають з них електрони, тому вздовж їхнього шляху залишається «хвіст» заряджених молекул, так званих газових іонів. Одна α -частинка може утворити майже 200 тис. пар газових іонів, тому вона досить швидко витрачає свою енергію і перетворюється на атом He. α -Частинки пролітають у повітрі порівняно короткий шлях — від 7 до 20 см. Навіть тонкий аркуш паперу повністю затримує їх. Проте саме α -частинки виносять найбільшу частину енергії радіоактивного розпаду.

Промені, які відхилялися до позитивно зарядженого полюса зовнішнього електричного поля, було названо β -променями. Згодом вони виявилися потоком електронів з високою енергією.

Швидкості руху електронів у цьому потоці близькі до швидкості світла і досить рівномірно розподілені в деякому спектрі швидкостей. Вивчення спектра β -частинок заклало підвалини для досліджень, що завершилися відкриттям нейтрино.

γ -Промені були ідентифіковані як короткохвильове електромагнітне випромінювання (рис. 3.2).

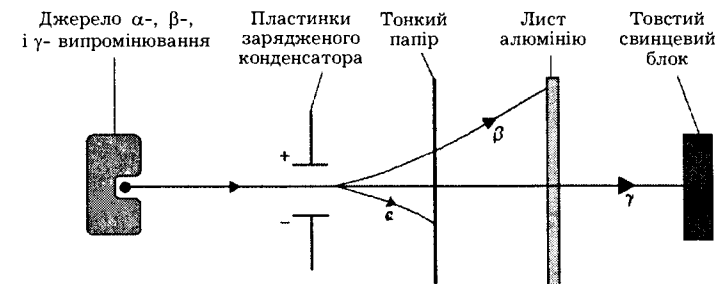


Рис. 3.2. Проникна здатність α -, β - і γ -випромінювання

Не варто думати, що під час розпаду будь-якого радіоактивного ізотопу утворюються α -, β - і γ -промені. Із 39 радіоактивних ізотопів важких елементів тільки 4 випромінюють усі три види променів. Для 21 ізотопу характерне тільки α -випромінювання, для 14 — β -випромінювання (для деяких ізотопів воно супроводжується γ -випромінюванням).

Найбільш біологічно активними є α -промені, далі йдуть повільні нейтрони та β -промені.

У разі короткочасного опромінення тіла людини γ -променями явища, що спостерігаються клінічно, наступають за дози 25 Р, доза в 200 Р спричинює тяжкі ураження (летальність приблизно 5%), а доза в 600 Р летальна. Місцеві локальні впливи людина переносить набагато легше, лікувальні дози іноді можуть досягати кількох тисяч рентгенів.

Встановлення характеру природного радіоактивного розпаду також підтверджувало складність внутрішньої будови атомів.

У 1903 р. Дж. Дж. Томсон запропонував кавуноподібну модель будови атома, згідно з якою він уявляв атом як згусток позитивно зарядженої матерії, в яку вкраплено негативно заряджені електрони, що компенсують позитивний заряд.

У 1911 р. англійський фізик Е. Резерфорд разом зі своїми студентами Г. Гейгером (1882–1945) та Е. Марсденом (1889–1970) поставили свої знамениті досліди з «бомбардування» тонкої металеві фольги потоком α -частинок. На думку Е. Резерфорда, α -частинки мали проникати крізь металеву фольгу завтовшки майже 1000 атомних шарів без зміни напрямку руху.

Ретельно проведені досліди із спостереженням і фіксацією польоту величезного числа α -частинок довели, що переважна більшість їх безперешкодно проходить крізь фольгу, не змінюючи напрямку руху. Однак приблизно одна з 8000 α -частинок змінює напрямок руху, відхиляється від прямолінійного руху на деякий кут або навіть відкидається назад.

На основі проведених дослідів щодо розсіювання α -частинок Е. Резерфорд запропонував *планетарну модель* будови атома, згідно з якою атом складається з позитивно зарядженого ядра, яке розміщене в центрі атома та електронів, що рухаються навколо ядра по колових орбітах. Ці орбіти є сталими за умови зрівноважування відцентрових сил силою електростатичного притягання електрона до ядра атома. Електрони розміщуються в невеликому навколяядерному об'ємі кулястої форми. Число електронів відповідає заряду ядра, тому загалом атом електронейтральний. Практично вся маса атома зосереджена в дуже малому об'ємі позитивно зарядженого ядра. Діаметр ядра, обчислений Е. Резерфордом за розсіюванням α -частинок, має розмір приблизно 10^{-14} м (10^{-5} нм), тоді як діаметри атомів коливаються в межах $(1..4) \cdot 10^{-10}$ м. Це означає, що густина ядерної речовини колосальна і має значення порядку 10^{14} г/см³.

Досліди з розсіювання α -частинок дали змогу не лише виявити наявність позитивного ядра атома, а й передбачити значення його заряду, оскільки в міру збільшення заряду ядра α -частинки відхиляються від початкового напрямку руху на більший кут, отже, більшому числу відхилень відповідає біль-

ший заряд ядра атома. Дещо пізніше Н. Бор на основі досліджень Г. Мозлі (1887–1915) дійшов висновку про відповідність заряду ядра та порядкового номера елемента.



Ернест Резерфорд

Ернест Резерфорд (1871–1937) — видатний англійський фізик, засновник ядерної фізики. Дослідження присвячені радіоактивності, атомній та ядерній фізиці. У 1899 р. відкрив α - і β -промені та радіоактивний елемент — радон. Спільно з Ф. Содді (1877–1956) в 1902 р. розробив теорію радіоактивного розпаду. У 1903 р. довів, що α -промені складаються з позитивно заряджених частинок. Передбачив існування трансуранових елементів. У 1911 р. відкрив атомне ядро, на підставі чого запропонував планетарну теорію будови атома. У 1914 р. відкрив протон, у 1920 р. передбачив існування нейтрона. Здійснив (1919) першу штучну ядерну реакцію, перетворивши азот на кисень, чим заклав підвалини сучасної фізики ядра. Лауреат Нобелівської премії (1908).

Запропонована Е. Резерфордом *планетарна*, або *ядерна*, *модель будови атома* стала вирішальним кроком у пізнанні будови атома. Її головні ознаки — наявність в атомі позитивно зарядженого важкого ядра та електронних оболонок — витримали випробування часом і були підтверджені багатьма експериментами. Уявлення Е. Резерфорда відіграли роль головних підвалин, на яких ґрунтується сучасна теорія будови атома.

Планетарна модель давала лише початкові уявлення про будову атома і тому не була позбавлена недоліків. Так, з погляду класичної фізики, ця модель не могла бути стійкою, оскільки рух електрона навколо ядра є рухом із прискоренням, спрямованим до центра обертання. Прискорений рух електричного заряду супроводжується випромінюванням світлових хвиль і поступовою втратою енергії. Електрон, витративши енергію на випромінювання, мав би за 10^{-8} с «впасти» на ядро, рухаючись по спіральній траєкторії. Проте атоми елементів поведуться як стійкі частинки, здатні існувати дуже довго. Другий недолік цієї моделі полягав у неспроможності пояснити наявність лінійчастих спектрів атомів, стосовно яких на той час було накопичено значний експериментальний матеріал. Тому незабаром на зміну планетарній моделі прийшли нові уявлення про будову атома.

§ 2. Основні положення теорії Бора

Справжня модель атома мала б пояснювати різноманітні експериментальні спостереження за атомами, такі, як фотоелек-

тричний ефект — випромінювання електронів поверхнею металів під час їх освітлювання, електропровідність газів, електронейтральність атомів, причину утворення рентгенівських променів, результати дослідів Е. Резерфорда щодо розсіювання α -променів.

Цікаве пояснення будови атома водню у 1913 р. запропонував датський фізик Н. Бор, який використав для цього деякі з відомих, але розрізаних наукових фактів і теорій: лінійчасту структуру атомних спектрів, класичну механіку, електростатику та нову ідею М. Планка про квантування енергії.



Нільс Хенрік
Давід Бор

Нільс Хенрік Давід Бор (1885–1962) — видатний датський фізик-теоретик, один із творців сучасної фізики. Створив теорію воднеподібного атома (1913), яка пояснила низку складних питань будови атома і фактів, які неспроможна була розтлумачити класична фізика. З'ясував особливості періодичної системи хімічних елементів, запропонував власний варіант її зображення. Сформулював принцип відповідності (1918), що показав, коли саме істотними є квантові обмеження, а коли досить і уявлень класичної фізики. Сформулював важливий для квантової механіки принцип комплементарності (1927). Створив теорію проміжного (складного) ядра (1936), був одним з авторів краплинної моделі ядра (1936) і теорії поділу атомного ядра (1939). Лауреат Нобелівської премії (1922).

Поняття про спектр. Будь-яке джерело електромагнітного випромінювання, наприклад Сонце, надсилає врізнобіч безліч хвиль різної довжини, які називають **спектром**. Це випромінювання поширюється у просторі зі швидкістю, яка становить 300 000 км/с, має властивості хвиль. Кількісно його характеризують довжиною хвилі λ , частотою ν та амплітудою коливання. Частоту хвильового процесу визначають числом хвиль, які проходять через фіксовану точку впродовж однієї секунди. Вона залежить від довжини хвилі λ та швидкості її поширення c :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (3.1)$$

Енергію електромагнітного випромінювання визначають частотою хвилі, яку виражають числом коливань за одну секунду. Її вимірюють у герцах.

Спектр світла, випромінюваного нагрітими тілами, у 1900 р. вивчав німецький фізик М. Планк. Він припустив, що енергія

випромінюється дискретно тими атомами, які перебувають у стані коливання, причому кожен з них випромінює енергію певної частоти. М. Планк виявив існування найменшої порції енергії, яку можна виділити в одному акті випромінювання, і назвав її **квантом** енергії, або **фотоном**. Енергія кванта пропорційна частоті зв'язаного з нею випромінювання:

$$E = h\nu, \quad (3.2)$$

де h — стала Планка, яка дорівнює $6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж \cdot с.



Макс Планк

Макс Планк (1858–1947) — німецький фізик-теоретик. У 1900 р. ввів квант дії, чим започаткував квантову теорію, і теоретично вивів закон розподілу енергії в спектрі абсолютно чорного тіла. Стала Планка, або квант дії, є однією з універсальних сталих у фізиці. День 14 грудня 1900 р., коли він зробив доповідь на засіданні Німецького фізичного товариства про знайдений ним закон випромінювання, став днем народження квантової теорії. Велике значення мали його праці з теорії відносності. Вивів рівняння релятивістської динаміки (1906), вирази для обчислення енергії та імпульсу електрона. Запропонував термін «теорія відносності». Лауреат Нобелівської премії (1918).

Відомо багато видів випромінювань. Кожен вид утворює певну частину повного електромагнітного спектра (табл. 3.1). Причому будь-яке випромінювання поширюється в навколишньому просторі з однаковою швидкістю.

Таблиця 3.1. Основні компоненти електромагнітного спектра

Порядок довжини, м	Вид випромінювання	
10^{-14}	Космічні промені	
10^{-12}	Гамма-промені	$3,8 \cdot 10^{-7}$ фіолетове
10^{-10}	Рентгенівські промені	$3,9 \cdot 10^{-7}$ синє
$2 \cdot 10^{-7}$	Ультрафіолетові промені	$4,6 \cdot 10^{-7}$ блакитне
$3,8 \cdot 10^{-7} - 7,6 \cdot 10^{-7}$	Видиме світло	$5,3 \cdot 10^{-7}$ зелене
$5 \cdot 10^{-6}$	Близьке інфрачервоне випромінювання	$6,0 \cdot 10^{-7}$ жовте
		$7,4 \cdot 10^{-7}$ жовтогаряче
10^{-4}	Далеке інфрачервоне випромінювання	$7,6 \cdot 10^{-7}$ червоне
0,01	Мікрохвильове випромінювання	
550	Радіохвилі	
5000	Електричні хвилі	

Для виявлення випромінювання створено різні прилади, які названі залежно від способу реєстрації випромінювання *спектротроскопами, спектрометрами чи спектрографами*.

Під час проходження крізь призму сонячні промені заломлюються, розкладаються (*дисперсія світла*), і на екрані, поставленому за призмою, утворюється *суцільний спектр*, видима частина якого є кольоровою смугою кольорів веселки. Потрапивши на фотографічну пластинку, світло її «засвічує» і спричинює затемнення.

Випромінювання розжарених твердих тіл та розігрітих рідин завжди дає суцільний спектр, оскільки складається з електромагнітних хвиль найрізноманітніших частот.

Випромінювання розжарених газів та пари складається з хвиль тільки певної довжини, тому замість суцільної смуги на екрані з'являється низка окремих кольорових ліній, розділених темними проміжками. Число та розміщення цих ліній залежать від природи розжареного газу чи пари. Такі спектри називають *лінійчастими*.

Спектр атомарного водню. Якщо у кварцову трубку з впаяними на її кінцях електродами вмістити трохи водню, так щоб його тиск усередині трубки був значно нижчим від атмосферного, і прикласти високу електричну напругу, то трубка почне випромінювати блідо-блакитне світло. У разі пропускання цього світла крізь призму (або дифракційну ґратку) на екрані одержимо спектр, який складається з окремих ліній. Цей спектр випромінюють атоми водню, збуджені електричним розрядом (рис. 3.3).

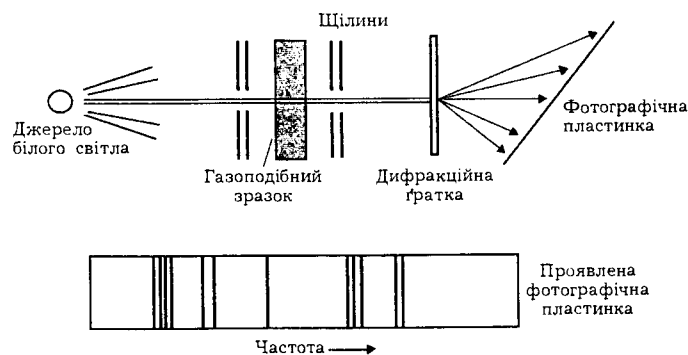


Рис. 3.3. Принципова схема утворення спектра

У спектрі атомарного водню виявлено лінії не тільки у видимій, а й в ультрафіолетовій (УФ) та інфрачервоній (ІЧ) ділянках. Ці ділянки було названо на честь їхніх дослідників: серія

Лаймана (УФ-ділянка); серія Бальмера (видима ділянка); серії Пашена, Бреккета, Пфунда, Хампфрі (ІЧ-ділянка) (рис. 3.4).

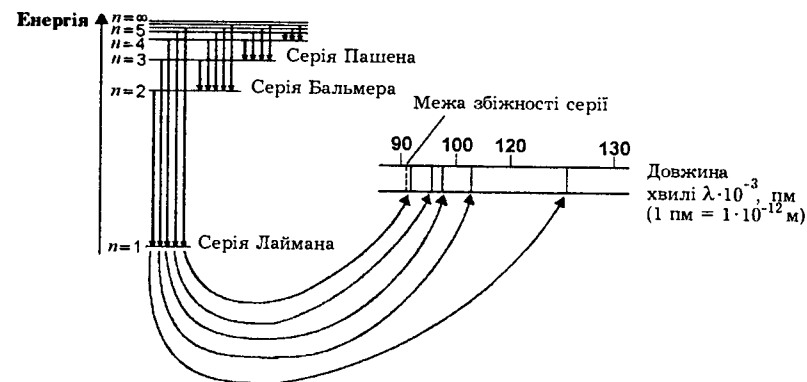


Рис. 3.4. Схема утворення спектра атомарного водню

Положення ліній у спектрі описується простим *рівнянням Рідберга*, що пов'язує *хвильове число* $\bar{\nu}$ і різницю величин, обернених квадратам двох невеликих цілих чисел ($\bar{\nu}$ — число, обернене довжині хвилі спектральної лінії в спектрі, має одиницю вимірювання см^{-1} і показує, скільки довжин хвиль вміщується на 1 см):

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right), \quad (3.3)$$

де R_H — стала Рідберга, яка для водню становить $109\,677,6 \text{ см}^{-1}$; n_j, n_i — невеликі цілі числа, причому завжди $n_j < n_i$.

Йоханнес Роберт Рідберг (1854–1919) — шведський фізик. Основні дослідження присвячені систематичі атомних спектрів. Відкрив закономірності в спектрах атомів. Запропонував формулу (1899), за допомогою якої можна описати будь-яку спектральну лінію елемента. Першим став оперувати хвильовим числом, увів універсальну константу (стала Рідберга). Висунув ідею, що незалежною змінною є не атомна маса елемента, а його порядковий номер.

До початку ХХ ст. було накопичено величезний матеріал щодо вимірювань довжин хвиль спектральних ліній різних елементів та систематизації їх у серії. Ці дослідження довели, що хімічні аналоги є аналогами і щодо спектрів. Стало очевидним, що лінійчасті спектри є ключем до розгадки поведінки електронів у атомах.

Постулати Бора. Згідно з найпростішою моделлю, запропонованою Н. Бором, електрон в атомі водню поглинає або випромінює енергію тільки цілочисловими квантами.

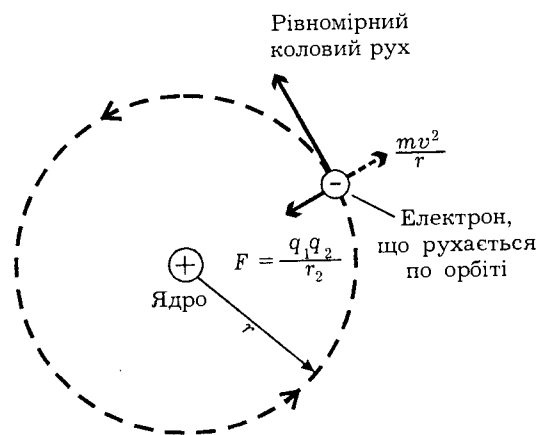


Рис. 3.5. Сили, що діють на електрон під час його обертання по коловій орбіті

r — радіус орбіти; e — заряд електрона, який дорівнює заряду ядра атома водню.

Цей вираз називають **рівнянням сталості орбіт**.

Якщо лінійна швидкість електрона під час його обертання навколо ядра дорівнює v , то коловий момент руху електрона становить mvr .

В основу своєї теорії Н. Бор поклав два постулати. **Перший постулат Бора:**

електрон в атомі може обертатися лише по тих орбітах, на яких коловий момент руху є цілим числом, кратним сталій Планка, поділений на 2π :

$$mvr = n \frac{h}{2\pi}, \quad (3.5)$$

де $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$.

Такі орбіти було названо **стаціонарними**. Під час руху електрона по стаціонарній орбіті він не випромінює електромагнітної енергії. Розв'язавши систему рівнянь сталості орбіти та першого постулата Бора відносно r , дістанемо вираз для визначення радіуса орбіти:

Електрон, який розглядають як матеріальну частинку, рухається навколо ядра по замкненій і коловій орбіті (рис. 3.5). Цей рух сталий, якщо відцентрова сила, що виникає, зрівноважена силою електростатичного притягання між ядром та електроном:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r^2}, \quad (3.4)$$

де m — маса спокою електрона; v — швидкість руху електрона;

$$r = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} n^2 = a_0 n^2. \quad (3.6)$$

Якщо у цей вираз підставити значення усіх сталих величин: h , π , m , e , то можна знайти дозволені для електрона так звані **борівські** радіуси стаціонарних орбіт в атомі водню, виражені в ангстремах Å ($1\text{Å} = 10^{-10}\text{ м}$):

$$r = 0,529 n^2. \quad (3.7)$$

Значення цих радіусів наведено на рис. 3.6.

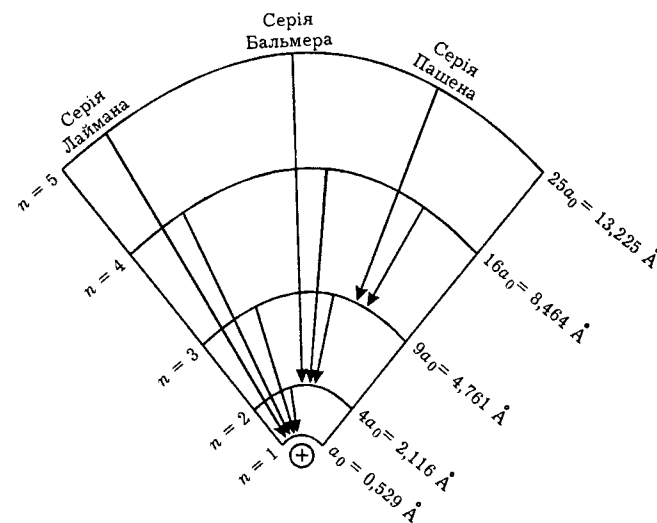


Рис. 3.6. Схема виникнення спектральних серій у спектрі атомарного водню

Перший борівський радіус часто використовують як одиницю довжини в атомних масштабах і називають **атомною одиницею довжини** (а. о. д.).

Н. Бор довів, що його постулат визначає також обмеження для енергії електрона в атомі водню і ця енергія відповідає дискретним, дозованим, квантованим значенням на стаціонарних орбітах.

Повна енергія електрона $E_{\text{повна}}$, який рухається по одній із стаціонарних орбіт, дорівнює сумі його кінетичної $E_{\text{кін}}$ та потенціальної $E_{\text{пот}}$ енергій:

$$E_{\text{повна}} = E_{\text{кін}} + E_{\text{пот}}; \quad (3.8)$$

$$E_{\text{кін}} = \frac{mv^2}{2}; \quad (3.9)$$

$$E_{\text{пот}} = \frac{e(-e)}{r} = -\frac{e^2}{r}. \quad (3.10)$$

Потенціальна енергія є енергією електростатичної взаємодії протона ядра та електрона, що мають однакові за значеннями, але протилежні за знаком заряди.

Знак «мінус» у цьому разі набуває особливого фізичного змісту і вказує на те, що перехід електрона в стан з нульовою потенціальною енергією, коли $n = \infty$, супроводжується затратою енергії.

Згідно з рівнянням сталості орбіт (3.4) для кінетичної енергії можна записати:

$$E_{\text{кін}} = \frac{mv^2}{2} = \frac{e^2}{2r}, \quad (3.11)$$

тоді

$$E_{\text{повна}} = \frac{e^2}{2r} - \frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{2r}. \quad (3.12)$$

Якщо в рівняння (3.12) підставити вираз (3.6), то повна енергія електрона на орбіті матиме таке значення:

$$E_{\text{повна}} = -\frac{2\pi^2me^4}{h^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{k}{n^2}, \quad (3.13)$$

де

$$k = \frac{2\pi^2me^4}{h^2} = 13,595 \text{ eV}^*/\text{атом} = 1312 \text{ кДж/моль}.$$

Цей вираз для повної енергії свідчить, що кожному стаціонарному стану електрона в атомі водню відповідає певна енергія $E_1, E_2, E_3, \dots, E_\infty$. Ціле число n було названо **квантовим**. Від

* **Електрон-вольт (eV)** — це енергія, яку отримує електрон, що переміщується між двома точками в електричному полі з різницею потенціалів 1 В у бік більшого потенціалу (1 eV = $1,6022 \cdot 10^{-19}$ Дж; 1 eV/моль = 96,49 кДж/моль).

його значення залежать розміри стаціонарних орбіт і енергія електронів, які на них перебувають. Якщо $n = 1$, то електрон перебуває на першому квантовому рівні. Його стан називають **основним**, або **нормальним**. Всі інші стани для електрона в атомі водню є **збудженими**.

У нормальному стані електрон має найнижчий рівень енергії, а в разі збудження його енергія зростає, тому перехід електрона з нормального стану в збуджений супроводжується поглинанням енергії, а зворотний перехід — її виділенням. Збуджений стан є нестійким, електрон у такому стані довго перебувати не може. Перехід із збудженого стану в стаціонарний відбувається мимовільно.

Енергію повністю відокремленого від атома (іонізованого) електрона прирівнюють до нуля. Оскільки для відривання електрона від атома потрібно затратити енергію, тому в рівнянні (3.13) з'являється знак «мінус».

У разі поглинання енергії атомом маленькими порціями (квантами) відбувається стрибкоподібне переміщення електрона по стаціонарних орбітах у бік від ядра атома. Зворотний перехід відбувається подібно і супроводжується виділенням квантів енергії.

Умови переміщення електрона з одного квантового рівня на інший визначає **другий постулат Бора**:

під час стрибкоподібного переходу електрона з більш віддаленого квантового рівня на ближчу до ядра орбіту атом випромінює квант енергії з певною частотою коливань ν :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu,$$

де ΔE — енергія кванта; E_1, E_2 — енергії електрона відповідно на ближчому до ядра і більш віддаленому від нього рівнях.

Якщо в математичний вираз другого постулату Бора підставити знайдені раніше значення повної енергії електрона на орбіті, то дістанемо вираз

$$\nu = \frac{k}{h} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = 3,29 \cdot 10^{15} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (3.14)$$

З урахуванням рівнянь (3.1) і (3.3) можна записати:

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{k}{hc} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = 109\,737,3 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \text{ см}^{-1}. \quad (3.15)$$

Легко помітити, що одержане рівняння аналогічне рівнянню Рідберга (3.3), тому сталій Рідберга має відповідати вираз

$$R_H = \frac{k}{hc}. \quad (3.16)$$

Стала Рідберга, обчислена з використанням теорії Бора, дорівнює $109\,737,3 \text{ см}^{-1}$ і відрізняється від експериментально визначеної ($109\,677,6 \text{ см}^{-1}$) лише на $0,054\%$. Це засвідчує, що запропонована Н. Бором теорія досить вдало відображає будову атома водню.

Керуючись положеннями теорії Бора, можна дійти певних висновків щодо можливих переходів електрона в атомі водню.

Розглянемо деякі приклади.

Приклад 1. Обчислити, коли квант виділеної променистої енергії є більшим: у разі переміщення електрона з другого на перший чи з третього на другий енергетичний рівень.

Під час переміщення електрона з другого на перший енергетичний рівень виділяється квант, що має енергію

$$\Delta E = E_2 - E_1 = -\frac{13,6}{2^2} + \frac{13,6}{1^2} = 13,6 \left(1 - \frac{1}{4}\right) = 13,6 \cdot \frac{3}{4} = 10,2 \text{ еВ.}$$

Під час переміщення електрона з третього на другий енергетичний рівень виділяється квант, що має енергію

$$\Delta E = E_3 - E_2 = -\frac{13,6}{3^2} + \frac{13,6}{2^2} = 13,6 \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9}\right) = 13,6 \cdot \frac{5}{36} = 1,89 \text{ еВ.}$$

Звідси видно, що переміщення електрона з другого енергетичного рівня на перший характеризується виділенням значно більшої енергії, ніж у разі переходу його з третього рівня на другий.

Приклад 2. Обчислимо, якому електронному переходу відповідатиме більше значення хвильового числа в спектрі атома водню: у разі переміщення електрона з четвертого енергетичного рівня на перший ($\nu_{4 \rightarrow 1}$) чи з третього — на другий ($\nu_{3 \rightarrow 2}$). Коли довжина хвилі випроміненого кванта буде більшою?

$$\bar{\nu}_{4 \rightarrow 1} = 109\,737,3 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = 109\,737,3 \left(1 - \frac{1}{4^2} \right) = 109\,737,3 \cdot \frac{15}{16} = 102\,878,7 \text{ см}^{-1};$$

$$\lambda = \frac{1}{\nu_{4 \rightarrow 1}} = 9,7 \cdot 10^{-8} \text{ м} = 97 \text{ нм};$$

$$\bar{\nu}_{3 \rightarrow 2} = 109\,737,3 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = 109\,737,3 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = 109\,737,3 \cdot \frac{5}{36} = 15\,241,3 \text{ см}^{-1};$$

$$\lambda = \frac{1}{\nu_{3 \rightarrow 2}} = 6,56 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 656 \text{ нм.}$$

Отже, більше значення хвильового числа має лінія в спектрі, яка належить переходу електрона з четвертого енергетичного рівня на перший, їй відповідає довжина хвилі 97 нм (УФ-ділянка спектра). Перехід електрона з третього енергетичного рівня на другий супроводжується появою у видимій ділянці спектра червоної смуги з довжиною хвилі 656 нм .

Коли електрон перестрибує з будь-яких віддалених рівнів на ближчі до ядра, він може послідовно випромінювати кванти декількох серій, тому в спектрі розжареного водню присутні всі серії ліній. Оскільки всі атоми водню однакові, то кванти енергії, які випромінюються під час їх охолодження, потрапляють тільки в певні ділянки спектра, утворюючи серії ліній.

Теорія Бора мала величезне значення для розвитку сучасної теорії будови атома. Її практичне застосування для пояснення та розрахунку спектра атомарного водню довело, що запропонована модель будови атома є перспективною правильною. Згідно з цією теорією атоми мають кулясту форму, електрони розміщуються навколо ядра атома шарами на стаціонарних орбітах, на яких їхня енергія не змінюється. Збудження атомів відбувається за рахунок поглинання ними дискретних порцій енергії, причому електрон переміщується стрибкоподібно по дозволених стаціонарних орбітах.

Водночас теорія Бора змогла пояснити властивості лише атома водню та деяких воднеподібних частинок, до складу яких входить тільки один електрон, наприклад: He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} . Вона також мала багато істотних недоліків, серед яких — неспроможність пояснити деякі властивості навіть водню, наприклад різну інтенсивність спектральних ліній, тому її застосування було дуже обмежене.

У процесі подальшого вдосконалення теорії виникла потреба введення нових квантових чисел, які неможливо було одержати безпосередньо із запропонованої Н. Бором моделі атома.

Подальшого розвитку теорія будови атома набула після того, як у її основу було покладено принципи хвильової механіки.

§ 3. Хвильовий характер електрона

Згідно з теорією Бора електрон розглядали як класичну частинку, і тому її рух описували законами класичної механіки та електродинаміки.

«Корпускулярні хвилі» Л. де Бройля. У 1924 р. французький учений Л. де Бройль запропонував поняття «корпускулярні хвилі» та висловив ідею про хвильову природу електрона.



Луї де Бройль

Луї де Бройль (1892–1989) — французький фізик, один із творців квантової механіки. Висунув ідею, що потік матеріальних частинок мусить мати хвильові властивості, які однозначно пов'язані з масою та енергією, тобто рух частинки Л. де Бройля зіставив з поширенням хвилі. Ідею про хвильові властивості матерії (хвилі де Бройля) він розвинув у низці статей (1924) й особливо в докторській дисертації. Для інтерпретації квантової механіки висунув концепцію хвилі-пілота (1927). Займався також релятивістською квантовою механікою, питаннями будови ядра, теорією поширення електромагнітних хвиль у хвилеводах. За відкриття хвильової природи електрона був удостоєний Нобелівської премії (1929).

Зазначивши, що для енергії фотонів квантів справедливо вирази:

$$E = h\nu \quad (3.17)$$

та

$$E = mc^2 \quad (3.18)$$

(за теорією відносності Ейнштейна), він використав ці два рівняння, а також співвідношення $v = c/\lambda$ і знайшов, що

$$\lambda = \frac{h}{mv}. \quad (3.19)$$

Для матеріальних частинок, подібних до електрона, які рухаються зі швидкістю v , цей вираз набуває вигляду

$$\lambda = \frac{h}{mv}. \quad (3.20)$$

Гіпотеза щодо хвильової природи електрона у 1927 р. була експериментально підтверджена американськими фізиками К. Д. Девісоном (1881–1958) і Л. Х. Джермером (1896–1971), які встановили, що потік електронів може давати дифракційний та інтерференційний ефекти й, отже, поводить себе подібно до променів світла.

Гіпотеза Л. де Бройля має загальний характер, і тому якому завгодно тілу масою m , що рухається зі швидкістю v , має відповідати матеріальна хвиля. Водночас з рівняння (3.20) випливає, що довжина хвилі для макротіл, скажімо, тенісного м'яча, є настільки малою, що її неможливо виміряти за допомогою приладів, які є в нашому розпорядженні. Для електронів же маса m є набагато порадків меншою, тому величини λ набувають вимірних значень.

Приклад. Обчислити характерну довжину хвилі електрона, що рухається зі швидкістю $5,97 \cdot 10^6 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$.

Оскільки $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$, $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ ($1 \text{ Дж} = 1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2/\text{с}^2$), то

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}}{9,11 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \cdot 5,97 \cdot 10^6 \text{ м/с}} = 1,22 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

Порівнявши отримане значення з наведеними у табл. 3.1 довжинами хвиль електромагнітного випромінювання різних діапазонів, можна дійти висновку, що знайдена довжина хвилі електрона приблизно збігається з довжиною хвилі рентгенівського випромінювання і розмірами самих атомів.

Згодом явище дифракції електронів знайшло практичне застосування в електронному мікроскопі, де хвильові властивості електрона використовують для дослідження поверхневих явищ з метою одержання картини електронної дифракції від мікроскопічних об'єктів.

Нині є незаперечні докази наявності хвильових властивостей у нейтрона та інших елементарних частинок.

Що ж коливається під час руху елементарної частинки? Якщо для фотона це те, що називають електромагнітною хвилею, то для електрона або нейтрона природа коливань є загадковою. Пояснення природи цієї хвилі, яке стало загальноновизнаним, було запропоноване М. Борном. За Борном, величиною, що зазнає коливального руху, є ймовірність її перебування в заданому місці простору.

На ґрунті уявлень про хвильову природу електрона було створено *хвильову механіку*. У хвильовій механіці мікрочастинки (електрони, атоми, молекули) розглядають як реальні структурні утворення, що якісно відрізняються від макротіл. Мікрочастинки мають двоїсту корпускулярно-хвильову природу (корпускулярну і хвильову).



Макс Борн

Макс Борн (1882–1970) — німецький фізик-теоретик, один з піонерів нової фізики. Основні наукові праці присвячені динаміці енергії кристалічної ґратки та її хімічних застосувань, термодинаміці кристалів, квантовій теорії, кінетичній теорії конденсованих газів і рідин, теорії відносності, атомній фізиці. Запропонував статистичну інтерпретацію хвильової функції, пояснивши, що інтенсивність шредінґерових хвиль слід розуміти як міру ймовірності перебування частинки в певному місці простору, спільно з іншими вченими розробив формалізм матричної механіки. Запропонував спосіб розрахунків електронних оболонок атома, спільно з Н. Вінером (1894–1964) запровадив у квантовій механіці поняття оператора. Виховав чимало фізиків, серед яких такі всесвітньо відомі вчені, як В. Гейзенберг, В. Паулі, О. Штерн (1888–1969) та ін. Лауреат Нобелівської премії (1954).

Принцип невизначеності Гейзенберга. Відмінність у поведінці частинок мікросвіту і макротіл довів німецький фізик В. К. Гейзенберг у 1926 р. Вона полягає в тому, що всі макротіла мають певне місце локалізації (положення), тоді як стосовно мікрочастинок з їх двоїстою природою важко говорити про точну локалізацію. Хвиля як єдине ціле розподілена в просторі, і тому її положення неможливо точно визначити.



Вернер Карл Гейзенберг

Вернер Карл Гейзенберг (1901–1976) — німецький фізик-теоретик, один із творців квантової механіки. Наукові праці присвячені квантовій механіці і квантовій електродинаміці, релятивістській квантовій теорії поля, теорії ядра, магнетизму, фізиці космічних променів, теорії елементарних частинок. Розробив матричну механіку (1925) — перший варіант квантової механіки. Сформулював принцип невизначеності (1927), який обмежує застосування класичних уявлень до мікрооб'єктів. Спільно з П. А. М. Діраком (1902–1984) висунув (1928) ідею обмінної взаємодії, ввівши обмінні сили. Незалежно від Я. І. Френкеля (1894–1952) розробив першу квантову теорію феромагнетизму, яка ґрунтувалася на обмінній взаємодії електронів. Спільно з В. Паулі (1900–1958) вперше спробував сформулювати теорію квантової електродинаміки, впровадивши загальну схему квантування полів. Один з авторів протонно-нейтронної моделі ядра. Лауреат Нобелівської премії (1932).

В. К. Гейзенберг дійшов висновку, що існує принципове обмеження точності, з якою можна визначити положення Δx та імпульс Δp будь-якої мікрочастинки. Сформульоване обмеження було назване **принципом невизначеності**. Цей принцип можна подати так:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{2\pi}, \quad (3.21)$$

де Δp — зміна імпульсу електрона в атомі; Δx — зміна положення електрона вздовж осі x ; h — стала Планка.

Згідно з цим принципом для електрона, що перебуває всередині атома, одночасно точно визначити імпульс і його положення в просторі принципово неможливо, тому не можна говорити про рух електронів навколо ядра атома по окремих колових орбітах.

Положення електрона в атомі необхідно визначити в межах радіуса атома, тобто значення порядку 10^{-8} см. За таких умов не-

точність визначення імпульсу дорівнюватиме 10^{-19} г·см/с. Значення імпульсу електрона має порядок значення добутку його маси $9 \cdot 10^{-28}$ г на швидкість, яка приблизно становить 10^8 см/с, тобто імпульс приблизно дорівнює 10^{-19} . Звідси виходить, що похибка у вимірюванні імпульсу (і відповідно енергії) дорівнює значенню самого імпульсу. Це означає, що значення імпульсу визначити неможливо; жодної орбіти, по якій електрон в атомі обертається подібно до важкої кульки на нитці, в атомі немає.

Гіпотеза Л. де Бройля і принцип невизначеності Гейзенберга започаткували розвиток нової теорії будови атома, яка впливає з хвильових властивостей електрона. Механіка мікрооб'єктів дістала назву *квантової механіки*. Вона оперує ймовірністю перебування частинок у певному просторі, але нічого не говорить про координати та швидкості їхнього руху. В ній зберігають свої значення поняття маси, енергії та моменту імпульсу частинки. Замість терміна «рух електрона» застосовують термін «стан електрона». Отже, електрон у атомі поводить себе так, що свої двоїсті властивості він виявляє, начебто заповнюючи певний об'єм навколоядерного простору.

Закони руху мікрочастинок у квантовій механіці виражаються рівнянням Шредінгера.

Рівняння Шредінгера. У 1926 р. австрійський фізик Е. Шредінгер, виходячи з хвильових властивостей електрона, припустив, що стан електрона в атомі має відповідати умовам утворення стоячої електромагнітної хвилі (рис. 3.7).

Довжина кола - $2\pi r$

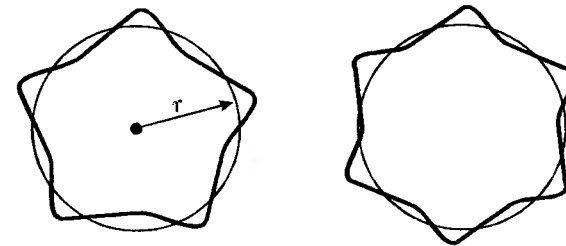


Рис. 3.7. Схема та умови утворення стоячої хвилі:

$$2\pi r = n\lambda \quad (n \text{ — ціле число})$$

Відомо, що стояча електромагнітна хвиля виникає тоді, коли в діапазоні її поширення вкладається ціле число довжин хвиль. В іншому разі інтерференція зруйнує сталий хвильовий рух. Крім цього, електронна хвиля в атомі не повинна змінюватися в часі.



Ервін Шредінгер

Ервін Шредінгер (1887–1961) — австрійський фізик-теоретик, один із творців квантової механіки. У 1925–1926 рр. розробив теорію руху мікрочастинок — хвильову механіку, в основу якої поклав рівняння, згодом назване на його честь рівнянням Шредінгера, що відіграє в атомних процесах таку саму фундаментальну роль, як і закони Ньютона — у класичній механіці, за що був удостоєний Нобелівської премії (1933). Довів еквівалентність своєї хвильової механіки і квантової механіки в матричній формі, розвинутої В. Гейзенбергом. Проте вихований на традиціях класичної фізики, яка ґрунтувалася на повному детермінізмі, він не міг мислити іншими категоріями і не сприйняв квантову механіку як завершену теорію, оскільки в ній не було повного детермінізму. Він намагався побудувати теорію виключно у термінах хвиль, що примусило його вступити в дискусію з іншими провідними фізиками, зокрема з Н. Бором.

Використавши рівняння (3.20) Л. де Бройля та вираз для визначення імпульсу електрона

$$p = mv, \quad (3.22)$$

можна легко одержати вираз

$$\ddot{e} = \frac{h}{p}. \quad (3.23)$$

Як уже зазначалося, згідно з теорією Бора рівняння для повної енергії електрона, що рухається, можна записати як суму потенціальної U та кінетичної $E_{\text{кін}}$ енергій:

$$E = U + E_{\text{кін}}, \quad (3.24)$$

або з урахуванням рівняння (3.9):

$$E = U + \frac{mv^2}{2}. \quad (3.25)$$

Підставивши значення v з рівняння (3.22) у рівняння (3.25), дістанемо вираз:

$$\frac{p^2}{2m} = E - U. \quad (3.26)$$

З об'єднаного рівняння (3.23) і (3.26) можна дістати

$$\lambda^2 = \frac{h^2}{2m(E - U)}. \quad (3.27)$$

Із фізики відомо, що хвильовий рух можна описати стандартним рівнянням Гюйгенса, загальним майже для всіх типів хвиль:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi, \quad (3.28)$$

де x, y, z — координати.

Підставивши в це рівняння вираз для λ^2 з рівняння (3.27), одержимо

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0. \quad (3.29)$$

Це диференціальне рівняння у частинних похідних описує хвильовий рух електрона в атомі. Відоме воно під назвою **рівняння Шредінгера**.

Змінна величина ψ є функцією координат, за якою можна знайти ймовірність. Цю функцію називають **хвильовою функцією**. Вона пов'язана з амплітудою коливального руху електрона і може набувати як додатних, так і від'ємних значень, тоді як ймовірність завжди виражається додатним числом. З цієї причини для розрахунків ймовірності знаходження електрона в певному місці використовують її квадрат — ψ^2 , який завжди є додатною величиною і має певний фізичний зміст: добуток $\psi^2 dV$ відповідає ймовірності перебування частинки в певному об'ємі dV і має назву (для електрона) **електронної густини**.

Оскільки стан електрона в атомі може бути тільки фізично визначеним, хвильова функція має бути **скінченною** (не перетворюватись на нескінченність), **безперервною** та **однозначною**, а також перетворюватись на нуль там, де частинка не може перебувати, наприклад у разі нескінченного віддалення електрона від ядра.

Розв'язавши рівняння Шредінгера, можна знайти повну енергію системи E та залежність функції ψ від координат, тобто розподіл електронної густини. Це вдається зробити для найрізноманітніших конкретних станів системи, які різняться виразом функції потенціальної енергії $U = f(x, y, z)$. Від виразу U залежить метод розв'язування та його результат.

Для розв'язування рівняння використовують полярну систему координат, центр якої збігається з ядром атома (рис. 3.8). У ній положення електрона відносно ядра має залежати від радіуса r , кута широти θ (*азимута*) та кута довготи ϕ .

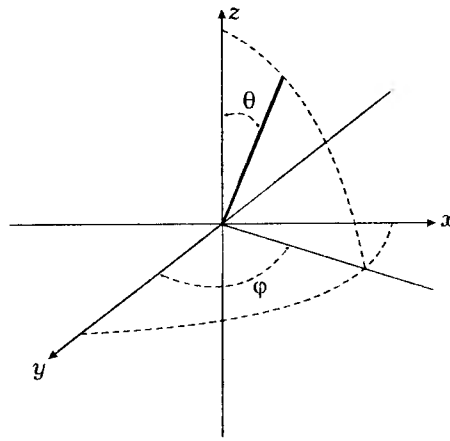


Рис. 3.8. Сферичні та декартові координати

Результатом розв'язання є хвильова функція ψ , представлена у вигляді добутку радіальної $R(r)$ та кутових $\Theta(\theta)$ і $\Phi(\varphi)$ її складових:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi) \quad (3.30)$$

Кожну з виділених для розв'язання складових R , Θ і Φ , а отже, і ψ , можна знайти за допомогою трьох цілочислових величин, які називають **квантовими числами**. Квантові числа позначають літерами n , l і m . Тоді можна записати:

$$\begin{aligned} R(r) &= f_1(n, l); \\ \Theta(\theta) &= f_2(l, m); \\ \Phi(\varphi) &= f_3(m). \end{aligned} \quad (3.31)$$

§ 4. Квантові числа та орбіталі

Повне квантово-механічне розв'язання задачі про електронну будову атома водню дає ряд хвильових функцій і відповідних їм енергій. Кожна з них є прийнятним розв'язком задачі.

Нині замість терміна *хвильова функція електрона* для позначення стану електрона в атомі вживають термін **орбіталь**. Він одночасно характеризує і енергію, і специфічну форму просторового розподілу електрона. При цьому внутрішньоорбітальна ділянка має високу електронну густину. За її межами вірогідність перебування електрона є низькою. Це — з одного боку. У цьому полягає відмінність квантово-механічної моделі від моделі Н. Бора. З іншого боку, квантово-механічні розрахунки показують, що максимальна електронна густина зосереджена на такій відстані від ядра атома водню, яка відповідає радіусу орбіти електрона згідно з теорією Н. Бора.

Стаціонарному стану електрона відповідає тільки одна дозволена комбінація трьох квантових чисел n , l , m . Кожній такій комбінації відповідає один із розв'язків хвильового рівняння Шредингера, який і називають хвильовою функцією, **орбіталлю** або електронною хмарою.

Отже, орбіталь цілком визначена, якщо для неї відомі значення квантових чисел n , l і m ; цей набір є «адресою» електрона в атомі.

Дозволена комбінація трьох квантових чисел визначає умови утворення електроном у стаціонарному стані стоячої електронної хвилі. При цьому він не випромінює енергію. Якщо ж електрон переходить з одного стаціонарного стану в інший, довжина хвилі змінюється і перестає відповідати умовам утворення стоячої хвилі. Положення електрона стає нестійким і змінюється доти, доки довжина хвилі не почне відповідати новим стаціонарним умовам згідно з новим набором квантових чисел n , l , m . Така зміна стану електрона пов'язана з поглинанням або випромінюванням енергії.

Головне квантове число n . Основною характеристикою електрона, який рухається у полі ядра атома, є енергія. Енергія електрона в атомі може набувати не яких завгодно, а лише певних, дозволених для його стаціонарних станів дискретних значень. Коли електрон поглинає квант енергії, він переміщується на орбіталі з вищою енергією; коли випромінює — спускається на орбіталі, ближчі до ядра. Енергетичний рівень та загальний запас енергії електрона в атомі визначає **головне квантове число n** . Воно набуває цілочислових значень натурального ряду і може змінюватись від 1 до ∞ . Часом його позначають також великими літерами латинської абетки:

Числові значення n	1	2	3	4	5	6	7
Позначення	K	L	M	N	O	P	Q

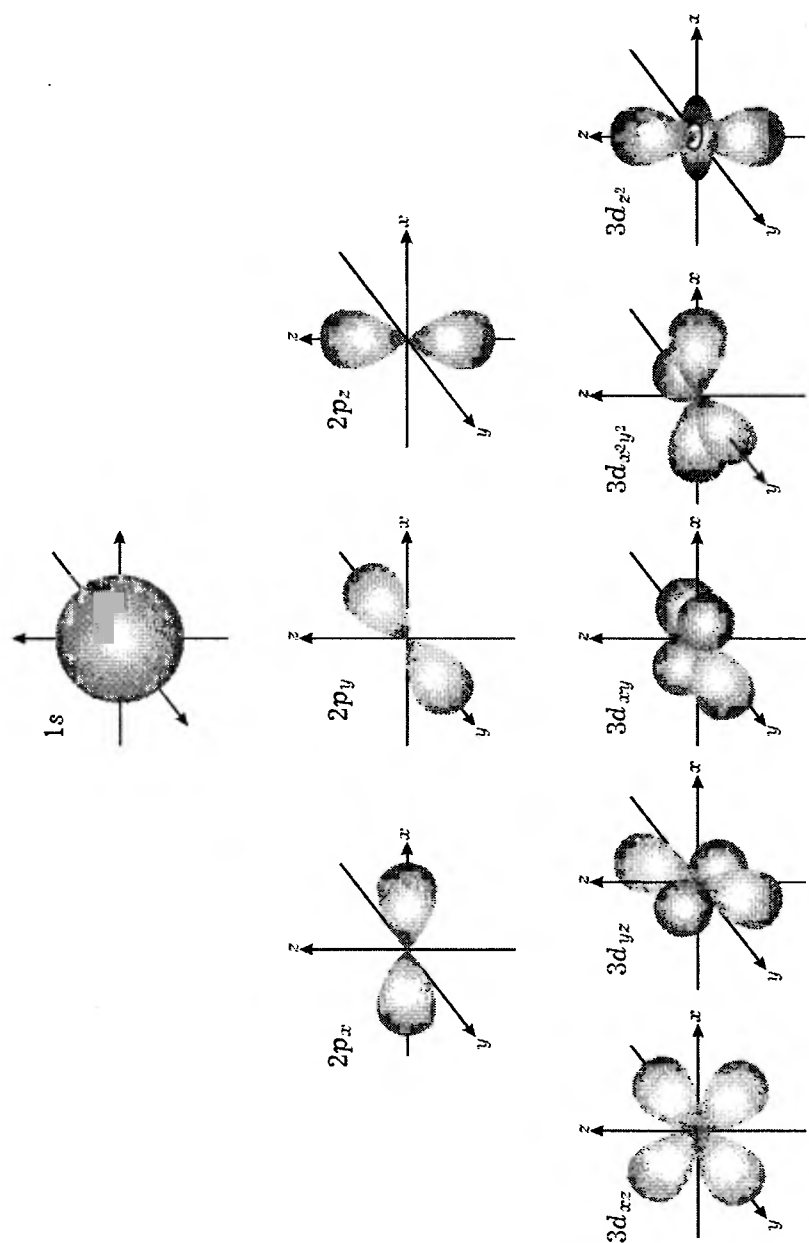
Число n має приблизно такий самий зміст, як і в моделі Бора, коли йдеться про енергію. Значеннями n характеризують також *відносні* радіуси електронних хмар.

Так, якщо $n = 1$, то електрон перебуває в основному, найнижчому за енергією дозволеному стані. Відносні розміри електронної хмари у цьому разі найменші. Для атома водню енергетичні рівні з $n = 2$, $n = 3$ і т. д. є збудженими. Збуджуючись, електрон поглинає енергію. В основному стані електрон найміцніше пов'язаний з ядром, у збудженому — слабкіше.

Орбітальне квантове число l . Орбітальне (азимутальне) квантове число l визначає форму електронної орбіталі (рис. 3.9). Орбітальне квантове число l пов'язане з головним квантовим числом n , набуває n значень відповідно до номера енергетичного рівня і змінюється в межах рівня від 0 до $n - 1$ (табл. 3.2).

Таблиця 3.2. Межі зміни орбітального квантового числа

n	l	Число значень l
1	0	1
2	0, 1	2
3	0, 1, 2	3
4	0, 1, 2, 3	4

Рис. 3.9. Форми і просторова орієнтація s -, p - і d -орбіталей

Цифровому позначенню орбітального квантового числа l відповідають позначення літерами:

Орбітальне квантове число l	0	1	2	3
Позначення енергетичного підрівня	s	p	d	f

Обидва способи позначення орбітального квантового числа (енергетичного підрівня) l є тотожними.

Енергетичні підрівні позначають за типами відповідних їм ліній в атомних спектрах, а саме:

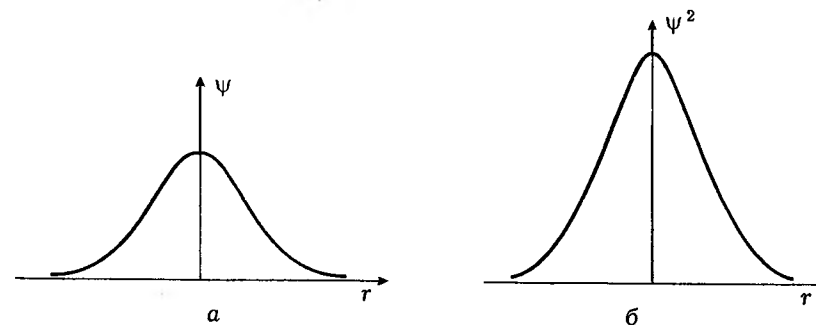
- s -підрівень — за «різкою» (sharp) s -лінією;
- p -підрівень — за «головною» (principal) p -лінією;
- d -підрівень — за «дифузною» (diffuse) d -лінією;
- f -підрівень — за «фундаментальною» (fundamental) f -лінією.

За заданим значенням числа l за рівнянням Шредінгера можна обчислити кутовий момент електрона. Найменшим є значення кутового моменту для $l = 0$, в міру збільшення l кутовий момент електрона зростає.

Так, згідно з рис. 3.9, коли орбітальне квантове число $l = 0$, то s -орбіталь має кулясту форму розподілу електронної густини, коли $l = 1$, то p -орбіталь має гантелеподібну форму; коли $l = 2$, то d -орбіталь складається немовби з двох перехрещених «гантелей», форма f -орбіталі ще складніша.

На рис. 3.10 наведено графічне зображення розподілу електронної густини (хвильової функції ψ та її квадрата ψ^2) для $1s$ -електрона залежно від його відстані r від ядра атома.

Наведені графіки для функції ψ та її квадрата ψ^2 симетричні відносно ординати, що свідчить про те, що електронна хмара $1s$ -електрона має сферичну симетрію, тобто їй відповідає куляста форма.

Рис. 3.10. Графічне зображення хвильової функції ψ (а) та її квадрата ψ^2 (б) для $1s$ -електрона

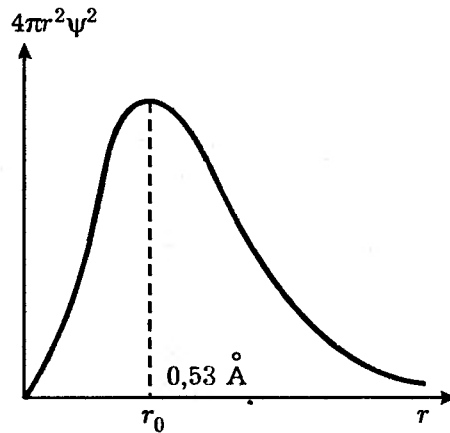


Рис. 3.11. Графік радіального розподілу ймовірності перебування 1s-електрона

Ймовірність виявити електрон у малому об'ємі ΔV виражають добутком $\psi^2 \Delta V$. Для кулястої s -орбіталі $\Delta V = 4\pi r^2 \Delta r$, де Δr — деяка мала величина, тому ймовірність виявлення електрона має бути пропорційною $4\pi r^2 \psi^2$. У цьому добутку в міру зростання радіуса r множник $4\pi r^2$ збільшується, а множник ψ^2 , навпаки, зменшується. Коли значення r малі, добуток $4\pi r^2$ зростає швидше, ніж зменшується ψ^2 , а в разі великих значень радіуса r — навпаки. Тому графічна залежність добутку

$4\pi r^2 \psi^2$ від радіуса r проходить через максимум. Її називають графіком радіального розподілу ймовірності перебування електрона. На рис. 3.11 зображено радіальний розподіл ймовірності перебування 1s-електрона атома водню. Згідно з цим рисунком, на відстані 0,053 нм (0,53 Å) від ядра ця ймовірність є найбільшою.

Такий розподіл ймовірності відображає основну відмінність у поглядах, що ґрунтуються на моделі Бора і квантово-механічній моделі атома. Так, якщо, за Н. Бором, ймовірність виявити електрон у атомі водню на відстані 0,53 Å від ядра становить 100%, тобто електрон обертається по коловій орбіті, то за квантово-механічною моделлю відстань 0,53 Å — це лише найімовірніший радіус, де властивості електрона в атомі водню виявляються найчастіше. Квантово-механічну орбіталь, або електронну хмару, слід уявляти як об'ємний тривимірний об'єкт.

s -Електронні орбіталі другого, третього, четвертого і т. д. енергетичних рівнів також мають кулясту форму, але в цьому разі хвильова функція змінюється складніше. Так, залежність хвильової функції ψ від радіуса r для $2s$ - і $3s$ -електронів не є монотонною, на різних відстанях від ядра ψ має різні знаки, а на відповідних кривих з'являються так звані *вузлові точки*, в яких $\psi = 0$. Для $2s$ -електрона виявлено одну таку точку, для $3s$ -електрона — дві і т. д., причому структура відповідної електронної хмари, а отже, і графіки радіального розподілу ймовірності перебування електрона ускладнюються (рис. 3.12). Так, на графіку для $2s$ -електрона з'являються два максимуми, для

$3s$ -електрона — три максимуми і т. д., причому розміщення головного максимуму відповідає значенню головного квантового числа n .

На відміну від s -електронів хвильова функція p -електронів значно складніша. Вона не має сферичної симетрії і на початку координат перетворюється на нуль. Розподілу ймовірності знаходження $2p$ -електрона відповідає гантелеподібна форма електронної хмари. Радіальний розподіл ймовірності перебування $3p$ -, $4p$ - і т. д. електронів ускладнюється, подібно до ускладнень для $2s$ -, $3s$ - і т. д. Відповідно на кривих графічної залежності з'являються два максимуми ($3p$ -електрони), три максимуми ($4p$ -електрони) і т. д., але найбільший максимум віддалений від ядра на величину, яка залежить від головного квантового числа n .

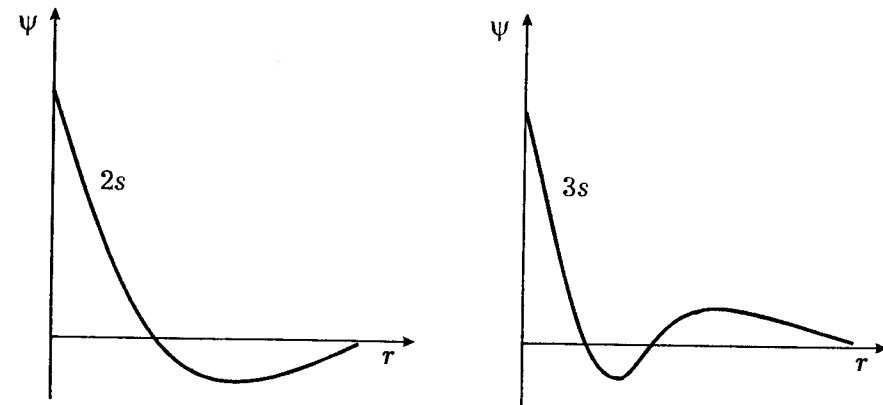


Рис. 3.12. Характер зміни хвильової функції ψ для $2s$ - і $3s$ -електронів

У стані s -хмари електрон обертається навколо ядра найбільш «прямолінійно», найбільше часу «проводить» біля ядра і найміцніше з ним зв'язаний. p -Електрон має більш «викривлену» траєкторію порівняно з s -електроном, тому він дещо слабкіше зв'язаний з ядром. Те саме можна сказати, порівнявши d - і p -електрони і т. д., тому різним значенням l у межах енергетичного рівня відповідає різна енергетична здатність електронів зв'язуватись з ядром. Отже, орбітальним квантовим числом позначають енергетичний підрівень. Енергія підрівнів на рівні поступово збільшується: $E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$, а міцність зв'язку електронів з ядром — зменшується.

Згідно з даними табл. 3.2 перший енергетичний рівень ($n = 1$) складається з одного підрівня: $1s$; другий ($n = 2$) — з двох: $2s$ і $2p$; третій ($n = 3$) — з трьох: $3s$, $3p$, $3d$; четвертий ($n = 4$) — з

чотирьох: $4s$, $4p$, $4d$, $4f$ і т. д. Отже, в міру збільшення n зростає енергія та ускладнюється характер руху електрона.

Для позначення підрівнів поєднують цифру (n) і літеру (l). Наприклад, позначення підрівня $1s$ означає, що $n = 1$, а $l = 0$. Для s -підрівнів вищих енергетичних рівнів значення l залишається незмінним, а змінюється лише n : $2s$ ($n = 2$, $l = 0$); $3s$ ($n = 3$, $l = 0$) і т. д. Відповідно для p -, d - та f -підрівнів: $2p$ ($n = 2$, $l = 1$); $3p$ ($n = 3$, $l = 1$); $3d$ ($n = 3$, $l = 2$); $4d$ ($n = 4$, $l = 2$); $4f$ ($n = 4$, $l = 3$); $5f$ ($n = 5$, $l = 3$) і т. д.

Підрівні $1p$ -, $2d$ -, $3f$ - тощо не існують на зазначених рівнях, бо для них значення орбітального квантового числа l не відповідає дозволеним квантовою теорією межах його зміни.

Позначення підрівнів використовують під час складання електронно-конфігураційних формул атомів, з'ясування характеру зв'язків, можливої хімічної поведінки елементів тощо. Для складання електронно-конфігураційних формул достатньо чотирьох підрівнів: s , p , d та f .

Магнітне квантове число m . Магнітне квантове число m пов'язане з просторовою орієнтацією електронних орбіталей атома (див. рис. 3.9). Воно може набувати усі цілочислові додатні і від'ємні значення від $-l$ до $+l$, у тому числі й 0. Всього на підрівні магнітне квантове число m має $2l + 1$ значень, а на рівні — n^2 значень.

Кожному значенню магнітного квантового числа m відповідає один енергетичний стан або одна електронна орбіталь з визначеною просторовою орієнтацією. Всі орбіталі одного підрівня в ізолюваному атомі мають однакову енергію. Схематично одну орбіталь позначають коміркою (клітинкою, табл. 3.3).

Таблиця 3.3. Межі зміни магнітного квантового числа

l	m	Число орбіталей $2l + 1$	Схематичне позначення
0	0	1	□
1	-1, 0, 1	3	□ □ □
2	-2, -1, 0, 1, 2	5	□ □ □ □ □
3	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7	□ □ □ □ □ □ □

Оскільки на будь-якому рівні n загальне число орбіталей дорівнює n^2 , то перший рівень містить тільки одну орбіталь, другий ($n = 2$) — чотири орбіталі: одну $2s$ і три $2p$; третій ($n = 3$) — дев'ять орбіталей: одну $3s$, три $3p$ та п'ять $3d$ і т. д.

Позначенню підрівня, наприклад $2p$, відповідають значення $n = 2$ і $l = 1$. Магнітне квантове число m у цьому разі може мати три значення: -1 , 0 , $+1$. Отже, цей підрівень складається з трьох гантелеподібних p -орбіталей, просторово розміщених уздовж декартових осей координат: p_x , p_y , p_z . Індекс біля літери p позначає вісь, уздовж якої розміщена ця орбіталь.

За умов, коли атом взаємодіє з іншими атомами або перебуває в електричному полі, просторове розміщення та енергія орбіталей можуть змінюватись.

Розв'язок хвильового рівняння за умови, що $n = 1$, $l = 0$ і $m = 0$ має вигляд:

$$\psi = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-2Zr/a_0},$$

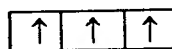
де ψ — хвильова функція; Z — заряд ядра атома; r — відстань електрона від ядра; a_0 — стала величина, пов'язана зі сталою Планка, залежить також від заряду та маси електрона і від маси ядра.

Для конкретного атома, де значення величин Z і a_0 фіксовані, хвильова функція залежить лише від однієї змінної величини — r .

Спін електрона s . Квантові числа n , l , m не цілком характеризують рух електронів у атомах. Вивчення спектрів та деяких інших властивостей довело, що необхідна ще одна характеристика електрона. Було встановлено, що електрон в атомі має власну фундаментальну властивість, яку назвали **спіном**. Спін виявляється в існуванні в електрона *власного моменту імпульсу* і спорідненого з ним магнітного моменту. Дуже спрощено спін передають як обертання дзиги навколо власної осі (від англійського слова spin — веретено). Дослідженнями встановлено, що проекція власного моменту імпульсу електрона може мати тільки два значення: $+\frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$ і $-\frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$ залежно від того, збігається напрямок власного обертання електрона з напрямком його руху навколо ядра чи протилежний. Саме тому в теорію будови атома введено ще *спінове квантове число m_s* . Воно може мати тільки два значення: $+1/2$ і $-1/2$, які, як і решта квантових чисел, різняться на одиницю.

Схематично електрон з додатним значенням спіну позначають стрілкою, спрямованою вгору, \uparrow , а з від'ємним значенням — стрілкою, спрямованою вниз, \downarrow . Наприклад, $m_s = +\frac{1}{2}$: \uparrow ; $m_s = -\frac{1}{2}$: \downarrow . На

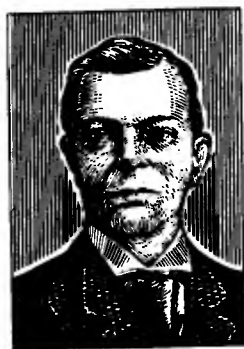
підрівні можуть розміщуватись електрони з однаковим напрямком спіну, наприклад p^3 :



У цьому разі електрони мають паралельні спіни.

Отже, чотири квантові числа n , l , m та m_s повністю описують і характеризують стан електрона в атомі. Електрони на певному енергетичному рівні можуть мати кілька станів з однаковою енергією. Наприклад, три однакові стани електронів на p -підрівні будь-якого рівня; п'ять однакових станів електронів на d -підрівні будь-якого рівня і т. д. Такі стани є *виродженими*. Виродження зникає під дією на електрони зовнішнього електричного чи магнітного поля, яке часто наявне в хімічних сполуках. Електрони атомів, які характеризуються однаковим головним квантовим числом n , але різними магнітним квантовим числом m і спіновим квантовим числом m_s , по-різному взаємодіють із зовнішнім полем, і їх енергія стає неоднаковою. Цим пояснюють ефекти Штарка та Зеємана, які полягають у розщепленні спектральних ліній, якщо джерело випромінювання помістити в електричне чи магнітне поле.

Йоханнес Штарк (1874–1957) — німецький фізик. У 1913 р. відкрив явище розщеплення спектральних ліній в електричному полі (ефект Штарка). Лауреат Нобелівської премії (1919).



Пітер Зеєман

Пітер Зеєман (1865–1943) — нідерландський фізик. Наукові праці присвячені оптиці, магнітооптиці, атомній спектроскопії. У 1896 р. відкрив явище розщеплення спектральних ліній у магнітному полі (ефект Зеємана), а також явище розщеплення атомних спектральних ліній у магнітному полі більше ніж на три компоненти (аномальний ефект Зеємана) (1898). Виміряв швидкість світла у стрижні, що швидко рухається (1914–1915), експериментально довів тотожність інертної та гравітаційної мас. Розробив метод вимірювання коефіцієнта поглинання електромагнітних хвиль. Лауреат Нобелівської премії (1902).

Розподіл електронів на 1–4-му енергетичних рівнях та граничні числа орбіталей і електронів наведено в табл. 3.4.

Таблиця 3.4. Розподіл електронів на енергетичних рівнях

Електронна оболонка	Енергетичний рівень n	Енергетичний підрівень l		Енергетичні стани на підрівнях		Сумарне число енергетичних станів (орбіталей на підрівні) n^2	Граничне число електронів на енергетичному підрівні $2(2l+1)$	Граничне число електронів на енергетичному рівні $2n^2$
		Значення l	Позначення	Значення m	Число орбіталей $2l+1$			
K	1	0	1s	0	1	1	2	2
L	2	0 1	2s 2p	0 -1, 0, 1	1 3	4	2 6	8
M	3	0 1 2	3s 3p 3d	0 -1, 0, 1 -2, -1, 0, 1, 2	1 3 5	9	2 6 10	18
N	4	0 1 2 3	4s 4p 4d 4f	0 -1, 0, 1 -2, -1, 0, 1, 2 -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	1 3 5 7	16	2 6 10 14	32

§ 5. Багатоелектронні атоми. Принцип Паулі

У багатоелектронних атомах електрон взаємодіє не лише з ядром, а й з іншими електронами цього атома, відштовхуючись від них. І все-таки розподіл електронів на орбіталах багатоелектронного атома можна докладно описати, припустивши, що ці орбітали подібні до орбіталей атома водню. Причому енергія зростає як у разі збільшення головного квантового числа n , так і в разі збільшення орбітального квантового числа l , і тим більшою мірою залежить від l , чим більше електронів у атомі.

Багатоелектронні атоми можна уявити як системи, в яких у полі позитивно зарядженого ядра шарами розміщуються електрони, створюючи складні енергетичні рівні, побудовані з підрівнів. Стан електронів у багатоелектронних атомах відповідає дуже важливому квантово-механічному закону, сформульованому в 1924 р. німецьким фізиком В. Паулі і названому *принципом заборони Паулі*:

в атомі не може бути двох електронів, у яких усі чотири квантові числа були б однакові.

Фізичний зміст цього принципу полягає в тому, що в одному й тому самому місці простору два електрони одночасно розміщуватися не можуть. Саме тому два електрони можуть займати одну орбіталь лише за умови, що вони мають протилежно спрямовані спіни. Кожна орбіталь незалежно від того, де вона роз-

міщена, в атомі чи молекулі, може мати максимум два електрони. Їх позначають так: $\uparrow\downarrow$. Якщо в атомі є ще електрони, то вони мають заповнювати інші орбіталі. Два електрони, які перебувають на одній орбіталі, називають **спареними**.



Вольфганг Паулі

Вольфганг Паулі (1900–1958) — швейцарський фізик-теоретик. У 1924 р. запропонував гіпотезу ядерного спіну, припустивши існування спінового і магнітного моментів ядер. Сформулював один з найважливіших принципів сучасної теоретичної фізики. згодом названий на його честь (принцип Паулі). Пояснив парамагнетизм електронного газу в металах (1927), структуру електронних оболонок атомів. Впровадив (1927) в квантову механіку спін, а для опису спіну електрона — матриці (спінові матриці Паулі), створив теорію спіну електрона. Спільно з В. Гейзенбергом запропонував (1929) загальну схему квантування полів, заклавши тим самим підвалини систематичної теорії квантування поля. Згодом, у 1931 р., висловив гіпотезу про існування нейтрино і сформулював основні властивості нейтрино. В остаточному вигляді (1955) сформулював *CPT*-теорему щодо симетрії елементарних частинок. Лауреат Нобелівської премії (1945).

За принципом Паулі можна визначити граничне число електронів на підрівнях і рівнях. На *s*-підрівні (одна орбіталь) максимально може перебувати 2 електрони, на *p*-підрівні (три орбіталі) — 6, на *d*- — 10, на *f*- — 14 електронів. Оскільки на рівні максимальне число орбіталей дорівнює n^2 , то граничне число електронів на ньому може бути $2n^2$. Отже, на першому енергетичному рівні максимально може перебувати 2 електрони, на другому — 8, на третьому — 18, на четвертому — 32 електрони (див. табл. 3.4).

Відповідно до принципу Паулі схарактеризуємо набором чотирьох квантових чисел усі електрони $4p$ -підрівня.

Позначення $4p$ означає, що $n = 4$, а $l = 1$. Якщо $l = 1$, то магнітне квантове число m може мати три значення, а саме: $-1, 0, +1$. Отже, на $4p$ -підрівні є три орбіталі, кожна з яких максимально може містити два електрони, тобто всього на підрівні можуть перебувати шість електронів (табл. 3.5).

Таблиця 3.5. Характеристика стану електронів у атомі квантовими числами на прикладі $4p$ -підрівня

Номер електрона	Значення квантового числа			
	n	l	m	m_s
1	4	1	+1	+1/2
2	4	1	0	+1/2
3	4	1	-1	+1/2
4	4	1	+1	-1/2
5	4	1	0	-1/2
6	4	1	-1	-1/2

У багатоелектронних атомах зовнішні енергетичні підрівні можуть бути заповнені електронами не повністю, тобто виявляються недобудованими. Електрони та орбіталі таких підрівнів беруть участь в утворенні хімічних зв'язків.

§ 6. Послідовність заповнення електронами енергетичних підрівнів у багатоелектронних атомах

У багатоелектронних атомах електрони розміщуються в навколоядерному просторі в послідовності поступового підвищення енергії. Енергія підрівнів зростає в міру збільшення головного квантового числа n та орбітального квантового числа l .

Відомий російський учений В. М. Клечковський запропонував два прості правила, згідно з якими відбувається заповнення енергетичних підрівнів електронами.

У міру збільшення заряду ядра атома послідовне заповнення електронних орбіталей починається від орбіталей з меншим значенням суми головного та орбітального квантових чисел ($n + l$) до орбіталей з більшим значенням цієї суми (перше правило Клечковського).

У разі однакових значень суми ($n + l$) заповнення орбіталей відбувається послідовно в міру збільшення значення головного квантового числа n (друге правило Клечковського).

Приклад послідовності заповнення енергетичних підрівнів у міру збільшення енергії наведений у табл. 3.6.



Всеволод Маврикійович Клечковський

Всеволод Маврикійович Клечковський (1900–1972) — радянський агрохімік, академік (1956) ВАСГНІЛ. Розробляв теорію періодичної системи елементів, зокрема зробив значний внесок у фізико-математичне обґрунтування явища періодичності. Запровадив (1951) уявлення про $(n + l)$ -ділянки електронних станів у атомах, сформулював $(n + l)$ -правила формування електронних конфігурацій атомів у міру зростання заряду ядра. Основні наукові дослідження — ізотопний аналіз та застосування мічених атомів у агрохімії. Експериментально досліджував живлення рослин із застосуванням радіоактивних ізотопів, для чого створив відповідні прилади. Вивчав поведінку продуктів поділу важких ядер (стронцію, ітрію, цирконію) у ґрунті.

Таблиця 3.6. Енергетична послідовність заповнення енергетичних підрівнів у багатоелектронних атомах

Значення суми ($n + l$)	Відповідне сумі ($n + l$) значення		Позначення підрівня
	n	l	
1	1	0	1s
2	2	0	2s
3	2	1	2p
	3	0	3s
4	3	1	3p
	4	0	4s
5	3	2	3d
	4	1	4p
	5	0	5s
6	4	2	4d
	5	1	5p
	6	0	6s
7	4	3	4f
	5	2	5d
	6	1	6p
	7	0	7s
8	5	3	5f
	6	2	6d

Слід зазначити, що наведена енергетична послідовність заповнення підрівнів електронами не завжди повністю узгоджується з реальною для багатоелектронних атомів. Особливо значні відхилення спостерігаються для важких атомів. Однак з навчальною метою для написання електронно-конфігураційних формул атомів, а також під час вивчення періодичного закону та хімічних властивостей елементів залежно від електронної будови атомів ця послідовність цілком придатна для використання.

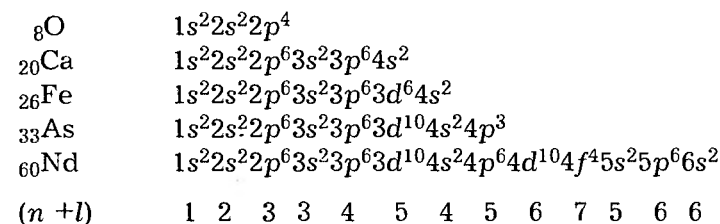
§ 7. Складання електронно-конфігураційних формул та електронно-графічні зображення атомів

Розподіл електронів на підрівнях у багатоелектронних атомах використовується під час складання електронно-конфігураційних формул.

Складаючи такі формули, треба враховувати: загальне число електронів у атомі, яке дорівнює порядковому номеру елемента в періодичній системі; енергетичну послідовність заповнення

підрівнів електронами; граничну електронну ємність підрівнів; підрівні одного рівня формують сумісно, але враховують енергетичну послідовність їх забудови. Наприклад, підрівень 4s ($n + l = 4 + 0 = 4$) заповнюється електронами перед підрівнем 3d ($n + l = 3 + 2 = 5$), а в електронно-конфігураційній формулі його записують після нього; підрівень 6s ($n + l = 6 + 0 = 6$) заповнюється електронами перед підрівнем 4f ($n + l = 4 + 3 = 7$), але його записують далеко за ним.

Як приклад наведемо електронно-конфігураційні формули елементів № 8 (кисень), № 20 (кальцій), № 26 (залізо), № 33 (арсен), № 60 (неодим):



Зупинимось на прикладі електронної конфігурації атома кальцію. Зауважимо, що після заповнення електронами 3p-підрівня атома кальцію далі забудовується 4s-, а не 3d-підрівень, оскільки сума $n + l$ для 4s-підрівня дорівнює 4, а для 3d-підрівня — 5.

В атомі заліза формується 3d-підрівень, коли 4s-підрівень уже заповнений електронами. Це пов'язано з тим, що сума $n + l$ для 4s-підрівня менша, ніж для 3d-підрівня, але всі підрівні одного рівня в цих конфігураціях потрібно записувати послідовно.

В атомі арсену заповнення підрівнів відбувається аналогічно атому заліза, а підрівень 3d записаний перед підрівнем 4s з тієї самої причини.

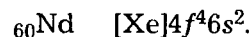
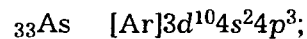
У досить складній формулі неодиму Nd заповнюється електронами 4f-підрівень. Його записують по порядку, разом з іншими підрівнями четвертого енергетичного рівня, хоча всі підрівні, що записані після нього (5s, 5p, 6s), мають менші значення суми ($n + l$) й, отже, заповнюються електронами раніше.

Повністю сформовані (заповнені електронами) енергетичні рівні в електронно-конфігураційних формулах іноді з метою скорочення позначають великими літерами, наприклад:



Нагадаємо, що енергетичному рівню K відповідає електронна конфігурація $1s^2$, рівню L — $2s^2 2p^6$, рівню M — $3s^2 3p^6 3d^{10}$.

Застосовують також інший спосіб скороченого запису електронно-конфігураційних формул, у яких позначають електронні підрівні, що заповнюються, після хімічного символу попереднього інертного газу, взятого в квадратні дужки:

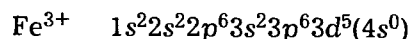
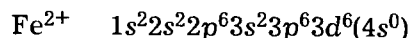


Для цього визначають різницю між числами електронів у атомі, що розглядається, й атомі попереднього інертного газу. Отримане число електронів розміщують на підрівнях, які мають забудуватись далі.

В електронних конфігураціях можна позначати підрівні енергетичного рівня, що формується, на яких ще відсутні електрони і вони залишаються вакантними. Такі підрівні часто беруть участь в утворенні хімічних зв'язків:



Якщо атом перетворюється на іон, то енергетична послідовність заповнення зовнішніх енергетичних підрівнів електронами змінюється. Тому електрони в процесі іонізації залишають ті підрівні, для яких головне квантове число n має максимальне значення:



Під час вивчення хімічних властивостей елементів та їх здатності утворювати хімічні зв'язки користуються спрощеним схематичним зображенням атомів або їхніх зовнішніх енергетичних підрівнів, що забудовуються. У разі, коли на підрівні число електронів менше за граничне і можна по-різному їх розмістити, використовують **правило Хунда**:

на підрівнях електрони розміщуються так, щоб сума їхніх спінових квантових чисел була максимальною.

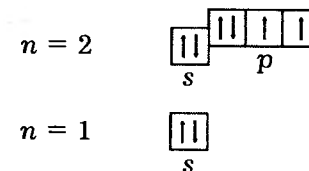
Це пов'язано із взаємним відштовхуванням електронів, розміщених на підрівні. Електрони на вироджених орбіталях підрівня мають розміщуватись так, щоб взаємодіяти між собою з найменшою енергією, а це досягається за умови, що вони не спарюються. Утворення електронних пар енергетично невигідне і потребує затрати енергії, тому на схемі в усіх комірках заповненого підрівня спочатку розміщують по одному електрону, а вже далі вони починають спарюватися.



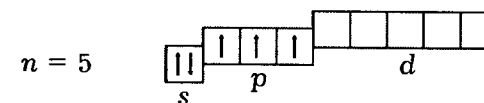
Фрідріх Хунд

Фрідріх Хунд (1896–1984) — німецький фізик-теоретик. Наукові роботи присвячені квантовій механіці, квантовій теорії атомів, молекул і твердого тіла, загальним питанням квантової теорії, квантовій хімії, історії фізики. Брав участь у розробці теоретичних основ методу молекулярних орбіталей та у створенні спільно з Р. Маллікеном (1896–1985) і Ю. П. Вігнером (1902–1990) основ теорії молекулярних спектрів. Запропонував (1927) емпіричний спосіб визначення порядку розміщення рівнів у мультиплетах (правило Хунда). Запровадив (1931) уявлення про π - та σ -електрони, а також про π - та σ -зв'язки в молекулах.

Як приклад наведемо повне електронно-графічне зображення атома кисню:



Частіше наводять електронно-графічне зображення тільки зовнішніх підрівнів, які беруть участь в утворенні хімічних зв'язків. Наприклад, для атома арсену:



Розділ 4 ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ЕЛЕМЕНТІВ І ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН

§ 1. Спроби класифікації хімічних елементів

Одну з перших спроб поділити елементи на групи зробив видатний французький хімік А. Л. Лавуазьє. У 1789 р. він опублікував книжку, в якій навів перелік «простих речовин, які неможливо розкласти жодними відомими процесами аналізу». Цей перелік включав багато відомих елементів, а також тепло і світло. А. Л. Лавуазьє поділив усі ці «речовини» на чотири групи.

Перша група включала тепло, світло і такі гази, як кисень та азот.
Друга група включала такі елементи, як сірка і фосфор. Всі елементи цієї групи утворювали кислотні оксиди.
Третя група включала метали, зокрема мідь, олово, свинець, цинк.
Четверта група включала прості «землі», здатні утворювати солі: вапно, барит, магнезій, глинозем і кремнезем, тобто оксиди відповідно кальцію, барію, магнію, алюмінію і силіцію.

Закон триад. У 1817 р. німецький хімік Йоганн Вольфганг Деберейнер (1780–1849) помітив, що відносна атомна маса (або атомна вага, як тоді було прийнято її називати) стронцію приблизно збігається з півсумою середніх значень відносних атомних мас кальцію і барію. У 1829 р. він повідомив, що кілька груп елементів (до кожної такої групи входило по три елементи) мають подібні фізичні й хімічні властивості. Ці групи було названо **тріадами** (табл. 4.1).

Таблиця 4.1. Тріади Деберейнера

Тріада			Відносна атомна маса		
Li	Na	K	7	23	39
S	Se	Te	32	79	128
Cl	Br	I	35,5	80	127
Ca	Sr	Ba	40	88	137

У 1850 р. було здійснено кілька спроб згрупувати усі відомі на той час елементи в тріади, а також знайти числові співвідношення між їхніми атомними масами.

Спіральні розміщення. Упродовж наступних 50 років до кінця XIX ст. пропонувалися різноманітні спіральні розміщення елементів (рис. 4.1). Одне з таких розміщень розробив А. Е. Б. де Шанкуртуа (1819–1886) у 1862 р. Він розташував елементи в порядку зростання їхніх відносних атомних мас по спіралі на поверхні циліндра, поділеного на вертикальні смуги. Елементи з подібними хімічними і фізичними властивостями розмістилися при цьому на одній вертикалі. Якби А. Е. Б. де Шанкуртуа зміг використати для побудови своєї таблиці всі елементи, відомі нині, то він отримав би її у вигляді, наведеному на рис. 4.1. Проте хіміки в той час майже не звернули уваги на працю де Шанкуртуа.

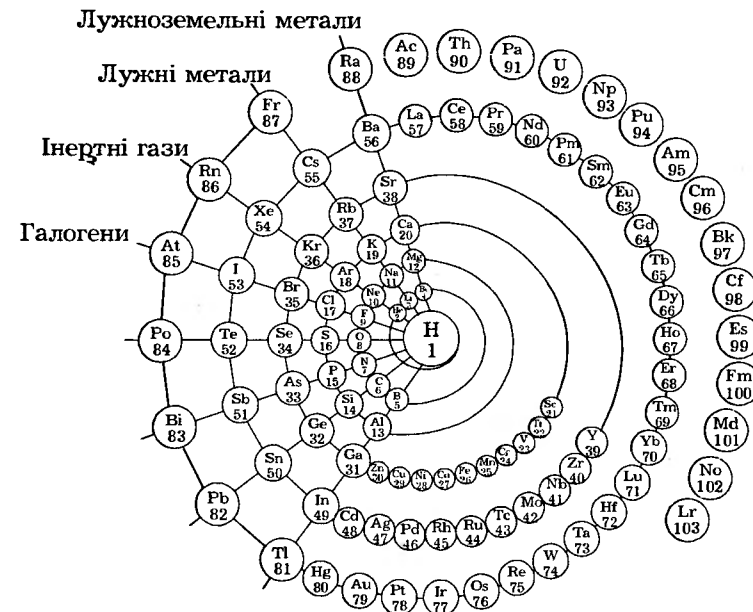


Рис. 4.1. Спіраль де Шанкуртуа для нині відомих елементів

Закон октав. У 1864 р. англійський хімік-аналітик Дж. А. Р. Ньюлендс (1837–1898) помітив, що коли розмістити елементи в порядку зростання їхніх атомних мас, то кожний восьмий елемент, починаючи з довільно вибраного, певною мірою подібний до першого, так само, як восьма нота в музичній октаві. У 1865 р. він побудував таблицю, де елементи були розміщені в порядку зростання їхніх «атомних номерів», які були не чим іншим як порядковими номерами елементів, пронумерованих у ряду зростання їхніх атомних мас. У табл. 4.2 наведено перші три рядки з таблиці Ньюлендса.

Таблиця 4.2. Частина розподілу елементів за «октавами» Ньюлендса

H 1	Li 2	Be 3	B 4	C 5	N 6	O 7
F 8	Na 9	Mg 10	Al 11	Si 12	P 13	S 14
Cl 15	K 16	Ca 17	Cr 18	Ti 19	Mn 20	Fe 21

Перші 17 елементів у таблиці Ньюлендса розміщені правильно, а далі починається плутанина. Дж. А. Р. Ньюлендс був змушений у деякі стовпчики таблиці помістити одразу по два елементи, і, крім того, була абсолютно очевидною повна несхожість між деякими елементами, розміщеними в одних і тих самих стовпчиках таблиці. Наприклад, фосфор має мало спільних властивостей з манганом, а залізо — із сіркою.

Історія Дж. А. Р. Ньюлендса — це сумна ілюстрація того факту, що в науці недостатньо лише цікавої ідеї. Для того щоб нова ідея отримала визнання, вона має бути підтверджена достатніми доказами.

«Закон октав» Ньюлендса не набув визнання, і про нього забули на тривалий час. Коли Дж. А. Р. Ньюлендс подав свою статтю на розгляд Лондонського хімічного товариства, його саркастично запитували, чи не намагався він також розмістити елементи за абеткою — за першими літерами їхніх назв. З 1868 до 1886 р. Дж. А. Р. Ньюлендс був головним хіміком цукрочисного заводу.

Крива атомних об'ємів Мейєра. У 1870 р. німецький хімік Ю. Л. Мейєр побудував графічну залежність атомних об'ємів елементів від їхніх відносних атомних мас. Атомний об'єм елемента визначають за таким співвідношенням:

$$\text{Атомний об'єм} = \frac{\text{Молярна маса атомів}}{\text{Густина}}$$

Цей графік (рис. 4.2) допоміг Ю. Л. Мейєру побудувати таблицю, яка показувала періодичне розміщення елементів.

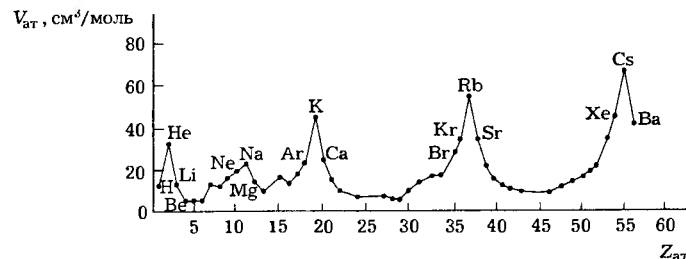


Рис. 4.2. Крива атомних об'ємів Мейєра



Юліус Лотар Мейєр

Юліус Лотар Мейєр (1830–1895) — німецький хімік. Наукові праці стосуються неорганічної, органічної і фізичної хімії. Незалежно від Д. Менделєєва виявив принципи, на яких ґрунтується періодична таблиця елементів. Автор книжки «Сучасні теорії хімії та їх значення для хімічної статистики» (1864), у якій було запропоновано перший варіант таблиці, що містив 28 елементів. У 1870 р. він опублікував статтю з розширеним варіантом таблиці, який включав 57 елементів, у формі графічної кривої залежності атомних об'ємів $V_{\text{ат}}$ елементів від їхніх атомних мас (крива Мейєра). Ця періодичність краще простежується на графічній залежності атомних об'ємів елементів від їхніх атомних номерів $Z_{\text{ат}}$ (рис. 4.2).

§ 2. Періодичний закон

У 1869 р. видатний російський учений Д. І. Менделєєв, ґрунтуючись на глибокому вивченні та систематизації властивостей відомих на той час 64 хімічних елементів, установив, що всі елементи природи не є незалежною один від одного сукупністю, а між ними існують глибокі взаємозв'язки.

Д. І. Менделєєв розмістив хімічні елементи в порядку зростання їхніх атомних мас (рис. 4.3) і виявив періодичність повто-

ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ, ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ

	Ti = 50	Zr = 90	? = 180
	V = 51	Nb = 94	Ta = 182
	Cr = 52	Mo = 96	W = 186
	Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4
	Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198
	Ni = 59	Pd = 106,6	Os = 199
H = 1	Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112
B = 11	Al = 27,4	? = 68	U = 116
C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118
N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122
O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?
F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	I = 127
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4
		Ca = 40	Sr = 87,6
			Ba = 137
			Pb = 207
		? = 45	Ce = 92
		?Er = 56	La = 94
		?Yt = 60	Di = 85
		?In = 75,6	Th = 116?

Рис. 4.3. Перший варіант періодичної системи хімічних елементів, опублікований Д. І. Менделєєвим у 1869 р.

рення їхніх властивостей. На основі цього він сформулював закон періодичності:

властивості простих тіл, а також форми і властивості сполук елементів перебувають у періодичній залежності від величини атомних ваг елементів.

Виходячи з періодичного закону, він запропонував періодичну класифікацію елементів у вигляді періодичної системи. Можна тільки захоплюватись тим, що фундаментальна закономірність для всіх елементів природи була встановлена лише на основі зіставлення відносних атомних мас та хімічних властивостей практично половини відомих нині елементів та задовго до створення сучасної теорії будови атомів.



Дмитро Іванович Менделєєв

Дмитро Іванович Менделєєв (1834–1907) — видатний російський хімік. Відкрив (1869) фундаментальний закон природи — періодичний закон хімічних елементів. Розвинув (1869–1871) ідеї періодичності, запровадив поняття про місце елемента в періодичній системі як сукупність його властивостей у зіставленні з властивостями інших елементів та виправив значення атомних мас багатьох елементів (берилію, індію, урану та ін.). Передбачив існування (1870), обчислив атомні маси та описав властивості спочатку трьох ще не відкритих елементів — галію, скандію, германію (1870), а згодом ще восьми. Разом з У. Рамзаєм (1900) дійшов висновку про необхідність включення до періодичної системи елементів особливої, нульової групи благородних газів. Вивчав розчини та ізоморфні суміші. Створив гідратну теорію розчинів (1865–1887). Вивів (1874) загальне рівняння стану ідеального газу (рівняння Клапейрона–Менделєєва). Висунув (1877) гіпотезу походження нафти з карбідів важких металів, ідею підземної газифікації вугілля (1880). Створив фізичну теорію терезів, розробив найточніші методи зважування.

Д. І. Менделєєв зумів розпізнати у відкритому ним законі фундаментальний закон природи і відразу ж застосував його для передбачення властивостей ще не відкритих елементів та для виправлення неправильних атомних мас деяких елементів.

Глибину хімічних знань Д. І. Менделєєва та точність його передбачень ілюструє зіставлення властивостей екасиліцію (тобто

елемента, розміщеного в групі після силіцію), та елемента, який згодом був відкритий і названий германієм:

Показник	Екасиліцій	Германій
Відносна атомна маса	72	72,32
Атомний об'єм, см ³ /моль	13	13,22
Густина, г/см ³	5,5	5,47
Питома теплоємність, Дж/моль	0,305	0,318
Колір	Темно-сірий	Сірувато-білий
Густина діоксиду EО ₂ , г/см ³	4,7	4,703
Температура кипіння тетрахлориду EСl ₄ , °С	100	86
Густина тетрахлориду EСl ₄ , г/см ³	1,9	1,887
Температура кипіння тетраетилпохідного, °С	160	160

Запропонована Д. І. Менделєєвим періодична система в процесі відкриття нових елементів змінювалась, у ній з'явилась група інертних газів, але суть її побудови залишилась незмінною.

Д. І. Менделєєв, як і інші вчені того часу, не зміг пояснити справжньої причини установленної періодичності повторення властивостей елементів та форм і властивостей їхніх сполук. Крім того, у процесі побудови таблиці вчений сам порушив принцип розміщення елементів за зростанням їхніх атомних мас. Наприклад, під час розміщення кобальту і нікелю, телуру і йоду він віддав перевагу характеру зміни хімічних властивостей.

Поступово ставало зрозумілим, що причину періодичності треба шукати в глибинах будови атомів.

§ 3. Дослідження Г. Мозлі та сучасне формулювання періодичного закону

У 1913 р. англійський учений Г. Мозлі під час дослідження рентгенівського випромінювання простих речовин виявив, що частота цих променів більшою мірою пов'язана з порядковими номерами елементів, ніж з їхніми відносними атомними масами.

Рентгенівське випромінювання виникає тоді, коли хімічний елемент у вигляді простої твердої речовини бомбардується пучком електронів з високою енергією (рис. 4.4).

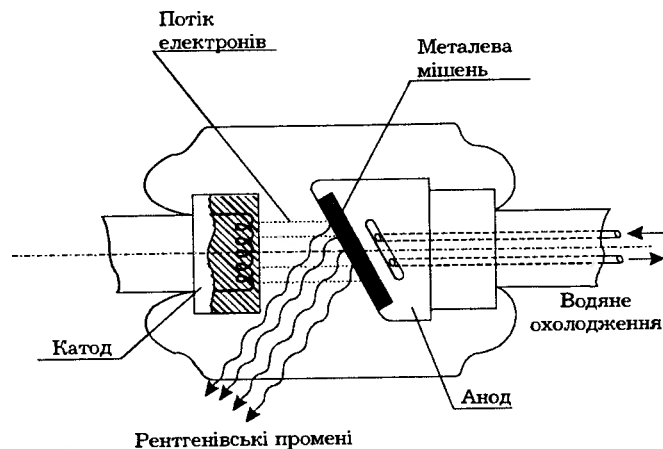


Рис. 4.4. Рентгенівська трубка

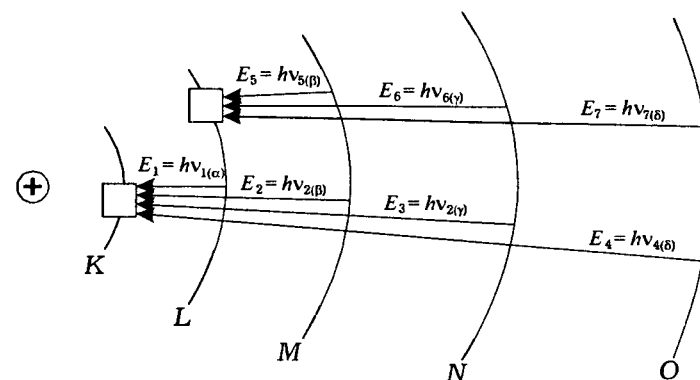


Генрі Мозлі

Генрі Мозлі (1887–1915) — англійський фізик, один з основоположників рентгеноспектрального аналізу. Відкрив закон (1913), що пов'язує частоту спектральних ліній характеристичного рентгенівського випромінювання хімічного елемента з його порядковим номером (закон Мозлі). Вивчив спектри елементів від алюмінію до золота, встановив (1914), що порядкові номери усіх елементів чисельно дорівнюють зарядам ядер їхніх атомів. Довів, що між воднем та ураном належить ще відкрити елементи № 43, 61, 72, 75, 85, 87 і 91. Ці результати стали експериментальним обґрунтуванням залежності періодичної зміни властивостей елементів від їхніх порядкових номерів. Загинув під час першої світової війни.

Цей електронний потік вибиває і несе за собою електрони з внутрішніх оболонок багатоелектронних атомів. На звільнені місця (вакансії) відразу переміщуються електрони з вищих енергетичних рівнів, випромінюючи енергію у вигляді рентгенівських променів. Це випромінювання залежить від природи елемента, його називають **характеристичним** (рис. 4.5).

Як і будь-яке випромінювання, рентгенівське утворює спектр, подібний до спектра атомарного водню. Рентгенівський спектр також є лінійчастим. Він складається із спектральних серій, а кожна серія — з невеликого числа спектральних ліній. Серії ліній рентгенівського спектра позначають літерами *K*, *L*, *M* і т. д., тобто так само, як і електронні шари атомів. Окремі лінії у серіях позначають літерами α , β , γ і т. д. у порядку зменшення їх інтенсивності.

Рис. 4.5. Схема утворення рентгенівського випромінювання з енергією квантів $E_1, E_2, E_3 \dots$

Коли електрони переходять з вищих енергетичних рівнів на вакансію атомного рівня *K*, то виникає *K*-серія рентгенівського спектра. Вона складається з окремих ліній $K_\alpha, K_\beta, K_\gamma$ та ін.

У разі переходу електронів на *L*-оболонку атома виникає *L*-серія (L_α, L_β і т. д.). Лінійчасті спектри називають характеристичними рентгенівськими спектрами. У міру збільшення порядкового номера елемента рентгенівський спектр ускладнюється, і в ньому з'являється більше ліній. Так, якщо рентгенівські спектри легких елементів містять лише *K*- або *K*- і *L*-серії, то у важчих послідовно з'являються *M*-, *N*-, *O*- і *P*-серії, а в перших серіях спостерігається більше ліній.

У спектрах кожного з досліджених елементів *K*-серія розміщується в спектральній ділянці з коротшими довжинами хвиль (у більш високочастотній ділянці спектра), ніж *L*-серія; у свою чергу, *L*-серія більш короткохвильова, ніж *M*-серія, і т. д.

У 1913 р. Г. Мозлі опублікував результати власних досліджень 39 елементів: від Al до Au. Він установив, що довжина хвилі рентгенівського випромінювання залежить від порядкового номера елемента і довжини хвилі характеристичних *K*-променів (наприклад, K_α) рівномірно зменшуються в міру збільшення порядкового номера елемента. Ці величини пов'язані між собою співвідношенням

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = \sqrt{\nu} = a(Z - b),$$

де $\lambda, \bar{\nu}$ — відповідно довжина хвилі та хвильове число характеристичного рентгенівського випромінювання; *Z* — порядковий номер елемента; *a* і *b* — сталі величини для однотипних ліній

рентгенівських спектрів атомів різних елементів (наприклад, для К-серії коефіцієнт b дорівнює 1).

Цій формулі відповідає закон Мозлі:

корені квадратні із обернених значень довжин хвиль характеристичного рентгенівського випромінювання перебувають у лінійній залежності від порядкових номерів елементів.

Графічно цю залежність зображено на рис. 4.6.

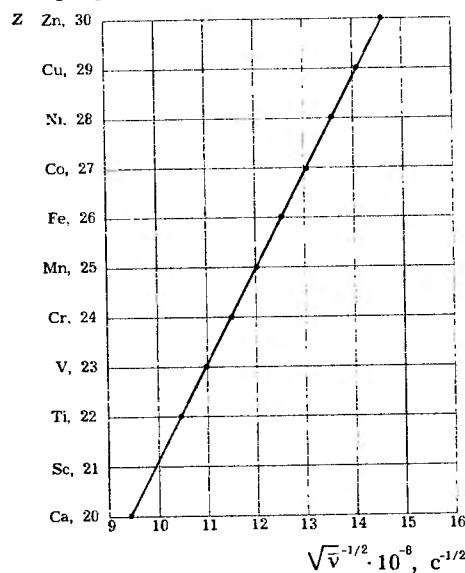


Рис. 4.6. Залежність $\sqrt{\lambda}$ для K_{α} -ліній характеристичного рентгенівського спектра від порядкового номера елемента у періодичній системі

Звідси впливає важливий висновок:

порядковому номеру елемента в періодичній системі відповідає позитивний заряд ядра атома цього елемента.

Саме тому Г. Мозлі спостерігав, що нікель, маючи меншу атомну масу, ніж кобальт, давав більш короткохвильове випромінювання. Це підтверджувало те, що довжина рентгенівських хвиль визначається не атомною масою, а зарядом ядра, який у нікелю є більшим. Крім того, було виявлено, що характеристичні лінії при переході від елемента до елемента зміщуються

зміщуються завжди на одне й те саме значення. Тому в разі послідовного переходу від елемента до елемента за цим зміщенням ліній можна встановити, чи може бути між двома будь-якими відомими елементами періодичної системи ще невідомий третій.

Використання результатів досліджень Г. Мозлі дало змогу точно визначити порядкові номери елементів, а також передбачити положення ще не відкритих елементів у періодичній системі. Так у 1925 р. було відкрито реній.

Після досліджень Г. Мозлі періодичний закон отримав нове формулювання:

властивості елементів, а також форми та властивості сполук перебувають у періодичній залежності від зарядів ядер їхніх атомів.

Отже, порядковий номер елемента отримав цілком зрозумілий фізичний зміст. Він є однією з найголовніших характеристик елемента в періодичній системі.

§ 4. Зв'язок періодичної системи з будовою атомів

Атоми елементів загалом є електронейтральними частинками, тому позитивному заряду ядра атома відповідає загальне число електронів, які шарами розміщуються в навколядерному просторі.

Виявилось, що характер заповнення електронами енергетичних рівнів і підрівнів у атомах елементів взаємозв'язаний з положенням елементів у періодичній системі.

Періодична система як графічне відображення періодичного закону складається з періодів і груп. Існує два основні варіанти подання періодичної системи — коротко- та довгоперіодний. Структура останнього краще відбиває взаємозв'язок з будовою атомів і нині рекомендують розглядати саме цей варіант під час вивчення закономірностей у властивостях подібних між собою елементів (рис. 4.7).

Вперше цей варіант періодичної системи запропонував у 1893 р. Р. Ренг (1844–1902). Удосконалив його у 1905 р. творець координаційної теорії А. Вернер, після чого вона набула сучасного вигляду.

У цій таблиці підгрупи елементів системи Д. І. Менделєєва було розділено, внаслідок чого утворилося 18 вертикальних стовпчиків — груп, які називають сімействами. Вони відбивають поступове заповнення в атомах елементів s -, p - та d -електронних підрівнів відповідно двома, шістьма та десятьма електронами. Елементи кожного стовпчика є справжніми аналогами. Групи, складені s - та p -елементами, позначають літерою А, d -елементами — літерою В.

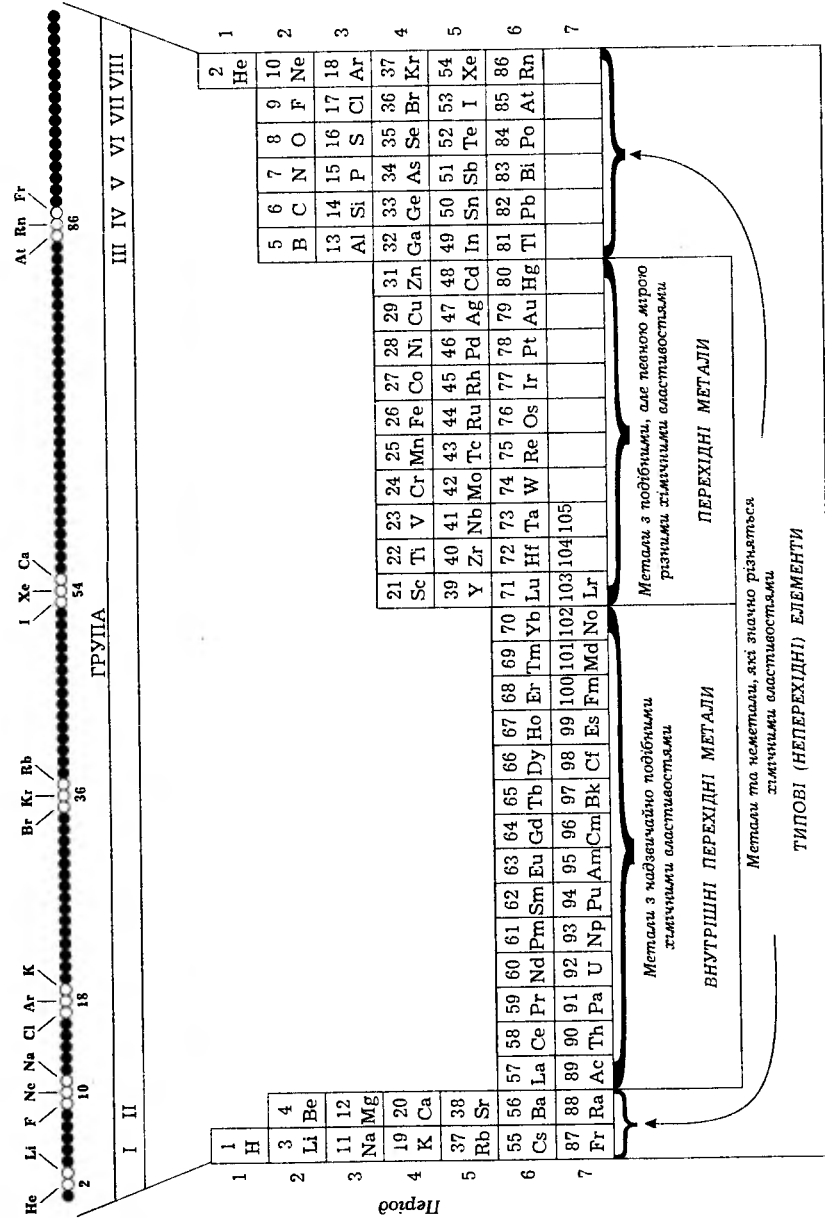


Рис. 4.7. Довгоперіодний варіант періодичної системи елементів

Таблиця складається із семи горизонтальних рядів елементів, які називають періодами: у першому періоді розміщено 2 елементи, у другому і третьому — по 8, у четвертому і п'ятому — по 18, у шостому і сьомому — по 32, однак сьомий період ще недобудований. Побудована таким чином таблиця є доцільною формою для розгляду електронної будови атомів. Лантаноїди та актиноїди, як і в короткоперіодному варіанті системи, винесено окремо.

Перевагою довгоперіодного варіанта системи є те, що вона наочніше відображає взаємозв'язок між положенням елемента та електронною суттю його розміщення і водночас чіткіше відбиває подібність, відмінність і напрямок зміни хімічних властивостей елементів.

Водночас на терені нашої держави традиційно та історично частіше використовують короткоперіодний варіант періодичної системи, який більш нагадує побудований Д. І. Менделєєвим.

Опис структури системи істотно залежить від її форми, але від неї не залежать властивості елементів, які є їх об'єктивною ознакою.

Короткоперіодний варіант (див. перший форзац підручника) періодичної системи складається із семи періодів і восьми груп.

Періодами називають горизонтальні ряди елементів, розміщених у порядку поступового безперервного зростання зарядів атомних ядер. У межах періодів властивості елементів якісно змінюються: від типових металів до типових неметалів; закінчується період інертним газом.

Усі періоди, за винятком першого, який складається з двох елементів (водню та гелію), парні, тобто попарно вміщують однакове число елементів. У другому і третьому періодах — по 8 елементів, у четвертому і п'ятому — по 18, у шостому — 32 елементи. Таким самим, як і шостий, має бути і сьомий період, але він ще недобудований, і відкриті останнім часом елементи вміщують у цей період.

Періоди розміщені один під одним так, що хімічні елементи з подібними властивостями виявляються згрупованими. Зауважимо ще раз: усі атоми одного й того самого елемента та їх властивості, які залежать від заряду ядра і відповідного числа електронів є *однаковими*. І навіть тут є особливості, пов'язані з наявністю ізотопів. Однак періодичний закон засвідчує дуже велику *подібність* між деякими різними елементами, яка періодично повторюється.

Такі подібні між собою елементи розміщують стовпчиками, вони утворюють у періодичній системі **групу**. У короткоперіодному варіанті системи групи довелося розділити на підгрупи: *головну* і *побічну*, або *A* і *B*, оскільки елементи, які їх утворюють, мають дуже різні властивості. Подібність властивостей деяких сполук елементів різних підгруп мало споріднює ці підгрупи.

До головної підгрупи в короткоперіодному варіанті системи входять елементи, розміщені під елементами другого і третього

періодів. Елементи, зміщені відносно елементів головної підгрупи, становлять побічну підгрупу. Побічна підгрупа восьмої групи відрізняється від інших тим, що складається з трьох елементів у кожному періоді — так званих *триад елементів*.

Ускладненою є і побічна підгрупа третьої групи. З неї окремо винесено під семиперіодну систему два ряди по 14 елементів з дуже близькими властивостями. Їх віднесено до двох окремих місць у системі і за назвами родоначальних елементів — лантану-57 (${}_{57}\text{La}$) та актинію-89 (${}_{89}\text{Ac}$), названо *лантанойдами* та *актинойдами*.

Місце кожного елемента в періодичній системі тісно пов'язане з будовою його атома.

У табл. 4.3 наведено характеристику поступової забудови електронних підрівнів атомів елементів, які утворюють періоди в періодичній системі.

Таблиця 4.3. Характеристика забудови електронних підрівнів атомів елементів у періодах

Номер періоду, n	Підрівні, що заповнюються	Кількість елементів у періоді	З них			
			s-елементів	p-елементів	d-елементів	f-елементів
1	$1s^2$		2	—	—	—
2	$2s^2 2p^6$		8	6	—	—
3	$3s^2 3p^6$		8	6	—	—
4	$4s^2 3d^{10} 4p^6$		18	6	10	—
5	$5s^2 4d^{10} 5p^6$		18	6	10	—
6	$6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$		32	6	10	14
7	$7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^6$		32	6	10	14

На підставі аналізу характеру забудови електронами енергетичних підрівнів атомів у періодах можна зробити висновки щодо взаємозв'язків між положенням елементів у періодичній системі та електронною будовою їхніх атомів.

У межах елементів, які складають період, відбувається поступова забудова електронами зовнішнього, а часто й передостаннього енергетичних підрівнів. Підрівні, що заповнюються, називають *валентними*. Електрони та орбіталі цих підрівнів беруть участь в утворенні хімічних зв'язків. Число таких електронів збільшується на одиницю в разі переходу від попереднь-

ого елемента до наступного, а отже, змінюється здатність утворювати певне число хімічних зв'язків, а тому змінюється хімічна поведінка атомів елементів.

Номер періоду збігається з найбільшим значенням головного квантового числа n на валентних підрівнях.

Кожен період починається забудовою s -підрівня, а закінчується, за винятком першого і сьомого, формуванням p -підрівня. Починаючи з четвертого періоду, з'являється і заповнюється електронами d -підрівень, а в шостому і сьомому періодах — f -підрівень.

Елементи, в яких з'являється і забудовується електронами s -підрівень, називають *s-елементами*. Таких елементів у кожному періоді є по два. Вони утворюють головні підгрупи першої і другої груп періодичної системи. Отже, хімічна подібність цих та інших елементів, які становлять одну й ту саму підгрупу, зумовлена аналогічною будовою їхніх валентних електронних підрівнів.

В аналогічній забудові валентних підрівнів полягає хімічна подібність елементів, які входять до окремих підгруп періодичної системи.

За винятком водню та гелію, усі s -елементи є типовими металами з усіма притаманними металам властивостями.

Хімічні елементи, в яких s -підрівень уже сформований, і відбувається поступове заповнення електронами p -підрівня, називають *p-елементами*.

Максимальне число таких елементів дорівнює шести, що відповідає максимальній ємкості p -підрівня. Отже, звідси зрозуміло, чому в другому та третьому періодах розміщено по 8 елементів — це відповідає граничній сумі електронів на s - та p -підрівнях. p -Елементи складають головні підгрупи від третьої до восьмої груп: переважна кількість p -елементів є металами, хоча серед них є й метали. Неметалічні властивості p -елементів посилюються в напрямку від третьої до сьомої групи. Головну підгрупу восьмої групи утворюють інертні гази. Вони, крім гелію, також є p -елементами і характеризуються наявністю повністю забудованих електронами s - та p -підрівнів.

Електронна конфігурація зовнішнього s^2p^6 -рівня є особливо стійкою. Здатність елементів до певних хімічних взаємодій здебільшого пов'язують з їхнім намаганням отримати стійку восьмиелектронну конфігурацію інертних газів. Проте і тут є винятки, коли утворюються сполуки з дефіцитом (наприклад, BCl_3) чи надлишком (як PCl_5) електронів зв'язку.

Побічні підгрупи елементів усіх груп складені з елементів, у атомах яких заповнюється $(n-1)d$ -електронний підрівень. Їх називають *d-елементами*. Всі вони є металами. За максимальним числом електронів на d -підрівні таких елементів у періоді має

бути десять, але в сьомому періоді ще не всі d -елементи відомі. У процесі формування d -підрівня можливі особливості, пов'язані з «провалюванням» електрона з ns - на $(n-1)d$ -підрівень. Зазвичай це трапляється, коли замість конфігурацій $(n-1)d^4ns^2$ і $(n-1)d^9ns^2$ виникають $(n-1)d^5ns^1$ і $(n-1)d^{10}ns^1$, що пов'язують з більшою стійкістю наполовину і повністю сформованого d -підрівня порівняно з ns^2 . Тому розподіл електронів між $(n-1)d$ - та ns -підрівнями, наприклад, для елементів четвертого періоду такий:

Елемент	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
d -Електрони	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10
s -Електрони	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2

В атомах хрому і міді відбувається «провалювання» одного електрона, в атома паладію — двох електронів: $_{46}\text{Pd} [\text{Kr}]4d^{10}5s^0$.

У шостому і сьомому періодах з'являються елементи, в атомах яких будується $(n-2)f$ -електронний підрівень. Таких елементів — по 14, що відповідає максимально можливому числу f -електронів. Ці елементи називають ***f-елементами***. Всі вони є хімічно активними металами, надзвичайно подібними між собою за властивостями, оскільки підрівень, що формується, майже не впливає на хімічну поведінку цих елементів. Валентні підрівні згаданих металів практично однакові. Іноді спостерігається перехід одного електрона з $(n-2)f$ - на $(n-1)d$ -підрівень. Як уже зазначалося, f -елементи умовно розміщують в одній клітинці з $_{57}\text{La}$ (лантаноїди) та з $_{89}\text{Ac}$ (актиноїди).

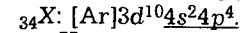
Головні підгрупи у групах складають s - та p -елементи, причому сума електронів на s - і p -підрівнях атомів цих елементів відповідає номеру групи. Наприклад, елемент, атом якого має електронну будову валентних підрівнів $5s^25p^3$, розміщений у головній підгрупі п'ятої групи.

Визначення елементів побічних підгруп за електронною будовою їхніх атомів дещо складніше. Так, номеру групи для елементів побічних підгруп з третьої до сьомої групи відповідає сума електронів на валентних $(n-1)d$ - і ns -підрівнях. Для елементів побічних підгруп першої і другої груп номеру групи відповідає число електронів на ns -підрівні атома, оскільки $(n-1)d$ -підрівень повністю сформований. Якщо ж елемент належить до тріад восьмої групи, то сума електронів на валентних $(n-1)d$ - і ns -підрівнях його атома змінюється від 8 до 10.

Розглянута інформація про зв'язок між будовою атомів і положенням елементів у періодичній таблиці дає змогу легко знайти місце елемента за електронно-конфігураційною формулою його атома або навпаки, за положенням елемента у періодичній таблиці написати електронну конфігурацію його атома.

Приклад 1. Визначити положення в періодичній системі елемента № 34 та проаналізувати, до яких елементів за характером будови атома він належить.

Запишемо електронну конфігурацію атома елемента № 34:



Цей елемент у таблиці розміщений у четвертому періоді, оскільки $n_{\text{max}} = 4$; у шостій групі, оскільки сума ns - та np -електронів дорівнює шести; у головній підгрупі, оскільки електронами забудовується p -підрівень атома. Він є p -елементом, причому цей елемент — метал, оскільки розміщений у четвертому періоді шостої групи.

Приклад 2. Розглянемо інший приклад. Скласти електронну формулу атома елемента, розміщеного в п'ятому періоді й побічній підгрупі шостої групи.

Зрозуміло, що елемент, який розміщений у побічній підгрупі, є металом. Оскільки цей елемент розміщений у п'ятому періоді, то головне квантове число для s -підрівня його атома дорівнює 5. Якщо підгрупа побічна, то валентні електрони перебувають на $(n-1)d$ - та ns -підрівнях. Належність до VI групи свідчить про те, що сума $(n-1)d$ - і ns -електронів дорівнює 6, отже, на валентних підрівнях має бути: $4d^45s^2$ конфігурація. Проте в цьому разі відбувається «провалювання» електрона, і тому ці підрівні набувають вигляду: $4d^55s^1$. Повна електронно-конфігураційна формула шуканого елемента така: $[\text{Kr}]4d^55s^1$. Його порядковий номер: $36(\text{Kr}) + 6(d + s) = 42$. Цей елемент — молибден.

Подібні між собою хімічні елементи, які утворюють певні підгрупи в періодичній системі, можуть характеризуватися узагальненими електронними конфігураціями валентних підрівнів своїх атомів (табл. 4.4).

Таблиця 4.4. Узагальнені електронні конфігурації атомів елементів у групах та підгрупах

Підгрупа	Номер групи			
	I	II	III	IV
Головна	ns^1	ns^2	ns^2np^1	ns^2np^2
Побічна	$(n-1)d^{10}ns^1$	$(n-1)d^{10}ns^2$	$(n-1)d^{10}ns^2$	$(n-1)d^{10}ns^2$
Підгрупа	Номер групи			
	V	VI	VII	VIII
Головна	ns^2np^3	ns^2np^4	ns^2np^5	ns^2np^6
Побічна	$(n-1)d^3ns^2$	$(n-1)d^5ns^1$	$(n-1)d^5ns^2$	$(n-1)d^6\cdots^8ns^2$

Часто подібні між собою елементи мають певні узагальнені назви. Так, s -метали I групи називають ***лужними***; Ca, Sr, Ba — ***лужноземельними***; d -метали — ***перехідними***; елементи другого та третього періодів — ***типовими***; p -елементи VII групи — ***галогенами***, а їхні бінарні сполуки — ***галогенідами***; p -елементи VI групи (крім кисню) — ***халькогенами*** (відповідно, ***халькогеніди***); p -елементи V групи — ***пніктогенами*** (бінарні сполуки —

пніктогеніди); пасивні та рідкісні *d*-метали п'ятого і шостого періодів VIII групи — *платиновими*.

§ 5. Періодичні та неперіодичні властивості елементів

Властивості хімічних елементів можуть змінюватись як періодично, так і неперіодично.

Періодичний характер зміни мають ті властивості, які залежать від будови валентних електронних підрівнів атомів. Це — хімічні властивості, розміри атомів, атомні об'єми і густини, енергетичні характеристики (енергія іонізації, спорідненість до електрона тощо).

Неперіодично змінюються властивості, які залежать від значення заряду ядра, — атомні маси, довжини хвиль окремих ліній рентгенівського спектра, ізотопний склад елемента, його здатність до утворення алотропних видозмін та ін.

§ 6. Розміри атомів

Згідно із сучасними уявленнями атом — це «пухнаста кулька», розміри якої точно визначити неможливо. Проте в разі порівняння найрізноманітніших властивостей хімічних елементів та їхніх сполук стає зрозумілим, що робити це без урахування розмірів частинок практично неможливо. Тому домовились, що саме розуміти під розмірами частинок та як їх вимірювати.

Відносні розміри атомів у конкретному хімічному оточенні вимірюють як відстані між ядрами сусідніх атомів, вважаючи, що атоми складаються із суми радіусів їхніх електронних хмар. Оскільки відстані між атомами значною мірою залежать від характеру хімічних зв'язків, то розрізняють кілька типів радіусів: атомні, ковалентні, іонні. Кожен з них обчислюють для систем різного типу. Для цього розроблено низку експериментальних методів.

Ковалентні радіуси визначають діленням між'ядерної відстані в молекулах простих речовин з одинарними зв'язками, наприклад H_2 , F_2 або у простих речовинах типу алмазу навпіл. Встановлено, що довжина одинарного зв'язку, тобто утвореного однією парою електронів між сполученими різними атомами, дорівнює сумі їхніх ковалентних радіусів. Тому достатньо знайти ці радіуси для кількох елементів, і, віднявши від довжини зв'язку між різними атомами довжину відомого радіуса, знайти шуканий.

Атомні радіуси металів визначають діленням пополам між'ядерної відстані в простих речовинах. Ковалентні та атомні радіуси металів не збігаються. Для неметалів, як, наприклад, вуглець, фосфор, бром, атомні радіуси відповідають ковалентним.

Для багатьох елементів ці значення уже відомі.

Атомні радіуси деяких елементів, пм

Li 155	Be 113	B 88	C (77)	N (71)	O (66)	F (64)	Ne 160
Na 189	Mg 160	Al 143	Si 134	P (130)	S (104)	Cl (99)	Ar 192
K 236	Ca 197	Ga 139	Ge 139	As 148	Se 114	Br (114)	Kr 198
Rb 248	Sr 215	In 162	Sn 158	Sb 161	Te 132	I (133)	Xe 218
Cs 267	Ba 221	Tl 171	Pb 175	Bi 182	Po —	At —	Rn —

Значення атомних радіусів залежать від ефективного заряду ядра (див. с. 111) та числа електронних рівнів.

Залежність атомних радіусів від заряду ядра має періодичний характер. У межах одного періоду зростає направо внаслідок збільшення ефективного заряду ядра зростає сила притягання електронів до ядра, а це призводить до зменшення атомних радіусів. Отже, *розпочинають період найбільші, а закінчують — найменші за розміром атоми* (рис. 4.8).

У групах елементів радіуси атомів зростають, бо збільшується число енергетичних рівнів. Нижні сформовані енергетичні рівні немовби «поглинають» зростаючий заряд ядра і відштовхують від себе валентні електрони. Так вони створюють своєрідний екран, який «затуляє» ядро від зовнішніх електронів і тим самим послаблює їхню взаємодію з ядром. Такі рівні називають *екрануючими*.

У рядах *d*- та *f*-елементів також спостерігається зменшення атомних радіусів. Особливо відчутне воно тоді, коли *d*- або *f*-підрівні з'являються вперше, тобто *3d*- та *4f*-підрівні. Підрівні *1s*-, *2p*-, *3d*-, *4f*- називають *кайносиметричними* (від грецьк. *кайнос* — новий, тобто новий тип симетрії орбіталей). Для них характерна наявність одного максимуму на кривій радіального розподілу електронної густини. На відміну від згаданих решта орбіталей тієї самої симетрії має додаткові максимуми на цих залежностях. Отже, для кайносиметричних орбіталей характерна відсутність внутрішніх заповнених орбіталей *тієї самої симетрії*. Це призводить до посилення зв'язку кайносиметричних електронів з ядром внаслідок істотного послаблення ефекту екранування, зменшення орбітальних атомних радіусів, збільшення потенціалів іонізації і, відповідно, послаблення металічних властивостей кайносиметричних елементів порівняно з некайносиметричними.

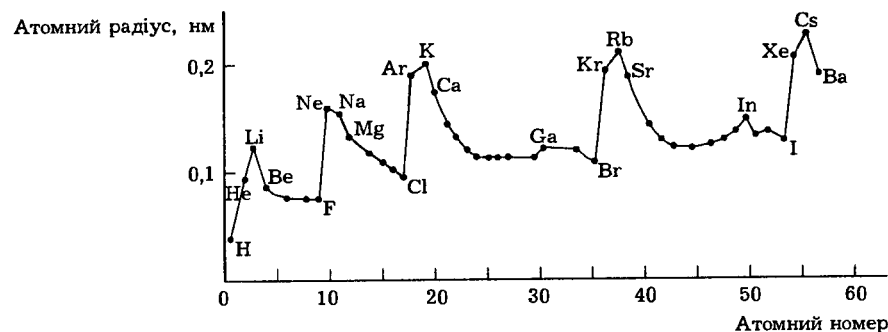


Рис. 4.8. Періодичність зміни атомних радіусів елементів

Спільна дія ефектів d - та f -стиснення приводить до того, що радіуси d -елементів шостого періоду практично не відрізняються від радіусів d -елементів п'ятого періоду. Це зумовлює велику подібність властивостей таких елементів у підгрупах, як Zr і Hf, Nb і Ta, Mo і W та ін.

§ 7. Енергія іонізації

Хімічні взаємодії часто пов'язані з процесами віддавання або приєднання електронів.

Здатність атомів елементів до таких перетворень зумовлена будовою їхніх атомів.

Коли атом перетворюється на позитивно заряджений іон, то відбувається його іонізація. Ця перебудова завжди пов'язана із затратою енергії.

Енергію, яку потрібно затратити, щоб від ізольованого (такого, що перебуває у газоподібному стані) атома чи іона відщепити електрон, називають енергією іонізації.

Її обчислюють за спектральними даними для послідовного відщеплення електронів і виражають у кілоджоулях на моль (кДж/моль) або в електрон-вольтах (еВ).

Здатним до відщеплення є електрон, який найслабкіше зв'язаний з ядром. Його енергію визначають за формулою:

$$E = \frac{eZ_{\text{еф}}}{r},$$

де e — заряд електрона; r — радіус атома; $Z_{\text{еф}}$ — ефективний заряд ядра (під час його розрахунку враховують екрануючу дію інших електронів атома на той, що відщеплюється).

Ефективний заряд ядра атома $Z_{\text{еф}}$ обчислюють як різницю між справжнім зарядом ядра і сталою екранування S :

$$Z_{\text{еф}} = Z - S.$$

Є емпіричні правила визначення цієї величини. Нижче наведено значення ефективних зарядів для деяких елементів. Вони поступово збільшуються на $+0,65$ заряду в періоді зліва направо і на $+0,9$ — у групі:

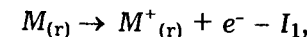
Значення $Z_{\text{еф}}$ ядер атомів другого та третього періодів

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
+1,3	+1,95	+2,6	+3,35	+3,9	+4,55	+5,2	+5,85
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
+2,2	+2,85	+3,5	+4,15	+4,8	+5,45	+6,1	+6,75

Атоми елементів, які в головних підгрупах розміщені нижче, мають такий самий ефективний заряд ядер, як і ядра атомів третього періоду.

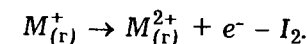
Ефективні заряди ядер атомів d -металів переважно менші, ніж елементів головних підгруп. У першій і другій групі вони збігаються з ефективними зарядами ядер атомів натрію і магнію, а далі в періоді залишаються незмінними, — як у магнію (винятки — елементи з «провальванням» електрона). Більшому ефективному заряду ядра атома відповідає більша енергія взаємодії електрона з ядром, зростанню радіуса атома — зменшення цієї енергії.

Перша енергія іонізації I_1 відповідає процесу, який можна описати рівнянням



де M — нейтральний атом, що перебуває в газовому середовищі (ізольований атом); M^+ — спряжений з ним однозарядний іон у такому самому стані.

Друга енергія іонізації I_2 — це енергія, яку витрачають на відщеплення за тих самих умов другого електрона:



Енергія іонізації відображає властивості індивідуальної частинки (атома, молекули, іона), коли вона перебуває за межами конкретного хімічного оточення, тобто енергія іонізації кількісно характеризує зв'язок електронів з ядром в окремо взятому

атомі. Меншому значенню цієї енергії відповідає менша енергія взаємодії, більшому — більша.

У табл. 4.5 та 4.6 наведено енергії іонізації для елементів другого та третього періодів.

Таблиця 4.5. Енергії іонізації елементів другого періоду

Елемент	Валентний підрівень	I_1		I_2		I_3	
		кДж/моль	еВ	кДж/моль	еВ	кДж/моль	еВ
Li	$2s^1$	520,2	5,39	7298	75,64	11812	122,4
Be	$2s^2$	899,5	9,32	1757	18,21	14844	153,9
B	$2s^2 2p^1$	800,6	8,298	2427	25,16	3659	37,9
C	$2s^2 2p^2$	1086,4	11,26	2353	24,38	4619	47,9
N	$2s^2 2p^3$	1402,3	14,53	2856	29,60	4547	47,4
O	$2s^2 2p^4$	1313,9	13,62	3388	35,12	5296	54,9
F	$2s^2 2p^5$	1681,1	17,42	3376	34,99	6045	62,7
Ne	$2s^2 2p^6$	2080,7	21,54	3964	41,08	6130	63,5

Таблиця 4.6. Енергії іонізації елементів третього періоду, кДж/моль

Елемент	Валентний підрівень	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7
Na	$2s^1$	495,8	4564					
Mg	$2s^2$	737,7	1451	7730				
Al	$2s^2 2p^1$	577,6	1817	2744	11 600			
Si	$2s^2 2p^2$	786,5	1577	3228	4350	16 100		
P	$2s^2 2p^3$	1011,8	1904	2910	4950	6270	21 200	
S	$2s^2 2p^4$	999,6	2253	3380	4565	6950	8490	27 000
Cl	$2s^2 2p^5$	1251,2	2296	3850	5160	6560	9300	11 000
Ar	$2s^2 2p^6$	1520,6	2666	3946	5770	7230	8780	12 000

Ламаними лініями виділено великий стрибок енергії, який відбувається в разі руйнування внутрішніх оболонок, розміщених нижче від валентних підрівнів.

Як і слід було очікувати, відщеплення кожного наступного електрона потребує все більших енергетичних затрат. Це пов'язано як з утрудненістю відщеплення негативно зарядженого електрона від позитивно зарядженого іона, так і зі зменшенням числа електронів у іоні, які відштовхують від себе електрон, що відривається.

Згаданий вище стрімкий стрибок енергії на початку руйнування внутрішнього підрівня свідчить, що електрони таких підрівнів значно сильніше сполучені з ядром і не можуть брати участі в утворенні хімічних зв'язків.

Енергія іонізації залежить від низки чинників: а) радіусів атомів — зростає з їх зменшенням; б) ефективного заряду ядра атома — збільшується з його збільшенням; в) характеру підрівня — чим міцніше електрон на підрівні сполучений з ядром, тим важче його відщепити від атома. Отже s -електрон відщепити важче, ніж p -електрон, у свою чергу p -електрон відщепити важче, ніж d -електрон і т. д. Особливо це відчутно в разі відщеплення другого, третього і т. д. електронів; г) ефекту екранування — зменшується в міру збільшення числа екрануючих електронів. Найбільше екранують ядро глибші енергетичні рівні. Чим їх більше, тим слабкіше валентні електрони сполучені з ядром (вплив ефекту екранування враховує зміна ефективного заряду ядра атома $Z_{\text{еф}}$); д) від характеру будови електронами підрівнів: ns^2 -, np^3 - та np^6 -підрівні відрізняються підвищеною стійкістю від інших.

Згідно з даними табл. 4.5, 4.6 та рис. 4.9 енергія іонізації у межах періоду має тенденцію до збільшення, але змінюється немонотонно. «Стрибки» спостерігаються для s^2 -, p^3 - та p^6 -підрівнів внаслідок їх підвищеної стійкості.

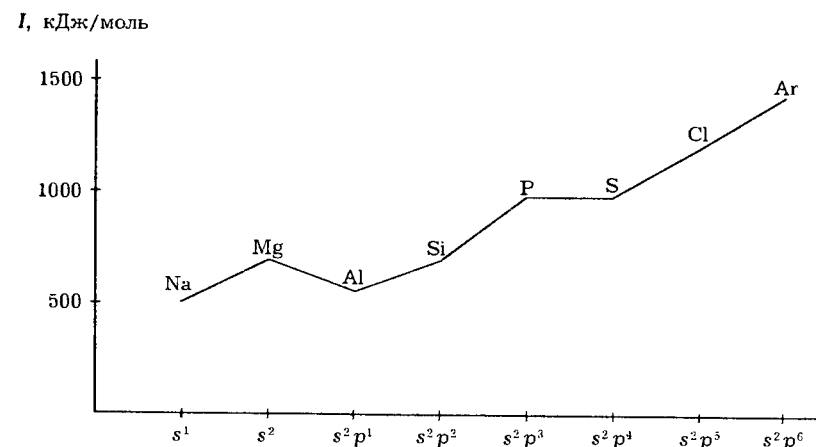


Рис. 4.9. Зміна енергії іонізації атомів елементів третього періоду

Взагалі енергія іонізації змінюється періодично. У кожному періоді вона зростає зліва направо, а в головних підгрупах зменшується зверху вниз.

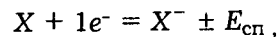
У побічних підгрупах для елементів, розміщених після лантаноїдів, енергія іонізації стрибкоподібно зростає, оскільки розміри атомів зменшуються, а ефективні заряди ядер $Z_{\text{еф}}$ залишаються незмінними, що й зумовлює збільшення енергії взаємодії зовнішніх електронів з ядром.

§ 8. Спорідненість до електрона

Як і енергія іонізації, спорідненість до електрона є властивістю індивідуальних атомів.

Спорідненістю до електрона називають енергію, яка виділяється чи поглинається внаслідок приєднання електрона до ізольованого атома (такого, який перебуває у газоподібному стані).

Енергію спорідненості до електрона $E_{\text{сп}}$ характеризує процес



який можна розглядати як протилежний процесу іонізації атома. Енергію спорідненості до електрона також виражають у кілоджоулях на моль (кДж/моль) або в електрон-вольтах (еВ). Вона залежить від тих самих чинників, що й енергія іонізації.

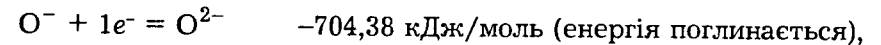
У міру зменшення розмірів атомів енергія спорідненості до електрона $E_{\text{сп}}$ збільшується, зростання ефективного заряду ядра $Z_{\text{еф}}$ також супроводжується збільшенням цієї енергії, тому в періодах $E_{\text{сп}}$ збільшується, а в головних підгрупах зверху вниз — зменшується. Загалом, як і енергія іонізації, енергія спорідненості до електрона змінюється періодично, наприклад:

Елемент	H	F	Cl	Br	I	O	S	N	P
Енергія спорідненості до електрона, кДж/моль	72,8	322,7	351,4	338,9	325,09	141,5	200,4	-20,0	77,0

Елементи другого періоду — фтор і кисень мають незвично низьке значення енергії спорідненості до електрона, а азот — навіть від'ємне. Це пояснюють малими розмірами згаданих атомів, внаслідок чого великою є електронна густина.

Приєднання до атома зайвого електрона настільки збільшує міжелектронне відштовхування, що енергія спорідненості до електрона $E_{\text{сп}}$ цих атомів стає меншою, ніж у наступних за ними. Від'ємне значення $E_{\text{сп}}$ атома азоту пояснюють підвищеною стійкістю його напівзаповненого p -підрівня. Для атомів елементів, що мають повністю сформовані ns - та np -підрівні, значення енергії спорідненості до електрона $E_{\text{сп}}$ також від'ємне, тобто атоми таких елементів подібно до атома азоту «змушені» приєднувати електрони.

Приєднання електронів до однозарядних аніонів завжди потребує затрати енергії. Наприклад:



тому багатозарядні аніони вільно існувати не можуть. Навіть у кристалічних ґратках з такими іонами відбувається перерозподіл електронної густини між катіоном і аніоном, внаслідок чого величина негативного заряду аніона зменшується.

Безпосереднє вимірювання енергії спорідненості до електрона можливе тільки для небагатьох елементів. Для решти цю величину знаходять дослідженням складніших процесів.

Віддавати або приєднувати електрони за певних умов можуть не лише атоми, а й молекули. Внаслідок цього вони перетворюються на молекулярні іони, зберігаючи свій якісний та кількісний склад. Більшому значенню енергії іонізації тут відповідає значна стійкість нейтральної частинки та мала її здатність віддавати електрони (табл. 4.7) і навпаки. Спорідненість до електрона у молекул звичайно низька, а для деяких найстійкіших молекул (H_2 , N_2 , H_2O) вона має від'ємне значення, тобто приєднання електрона до них є вимушеним.

Таблиця 4.7. Енергії іонізації I та спорідненості до електрона $E_{\text{сп}}$ деяких молекул

Молекула	I , еВ	I , кДж/моль	$E_{\text{сп}}$, еВ	$E_{\text{сп}}$, кДж/моль
Br ₂	10,56	1016	2,5	242
C ₂	11,4	1148	—	318
CN	14,20	1370	3,82	370
Cl ₂	11,48	1108	2,3	230
F ₂	15,69	1515	3,08	297
H ₂	15,43	1489	-3,58	-345
I ₂	9,40	907	2,58	249
K ₂	4,0	386	—	—
Li ₂	5,0	482	—	—
N ₂	15,58	1503	-2,8	-270
Na ₂	4,90	473	—	—
O ₂	12,08	1165	0,44	42
P ₂	9,6	926	—	—
S ₂	9,36	903	2	193
Se ₂	8,88	857	—	—
Te ₂	8,29	800	—	—
ClO ₃	4,45	429	0,028	2,74
H ₂ O	12,61	1217	-0,050	-4,85
H ₃ N	10,15	979	—	—
NO	9,27	894	—	2
NO ₂	9,79	944	—	299
OH	13,18	1272	—	177
O ₃	—	—	2	28

Енергії іонізації та спорідненості до електрона певною мірою характеризують здатність елементів взаємодіяти між собою. Коли один елемент має низьку енергію іонізації, а інший — велику спорідненість до електрона, то вони легко взаємодіють з утворенням стійких сполук. Проте оскільки обидві величини характеризують властивості тільки індивідуальних (окремо взятих, газоподібних) атомів, їх практичне використання обмежене.

Для передбачення реакційної здатності елементів введено спеціальну умовну величину, названу електронегативністю.

§ 9. Електронегативність

Для характеристики здатності атома утримувати електрони Л. К. Полінг запропонував величину, яку назвав **електронегативністю**. Електронегативність є узагальненою емпіричною характеристикою хімічних властивостей елементів.

Електронегативність розуміють як відносну здатність атомів елемента притягати до себе електрони у будь-якому оточенні.

Вона не є точно визначеною фізичною величиною, її визначають, зіставляючи з електронегативностями інших елементів.



Лайнус Карл Полінг

Лайнус Карл Полінг (1901–1994) — американський фізик і хімік. Наукові праці присвячені вивченню будови молекул та природи хімічного зв'язку. Запровадив (1924) поняття типу «дефектної структури» в кристалічній ґратці. Розробив (1931–1934) квантово-механічний метод вивчення та опису структури молекул — метод валентних зв'язків (ВЗ). Створив (1931–1933) теорію резонансу. Спільно з Дж. Д. Берналом (1901–1971) та Л. Бреггом (1890–1971) започаткував структурний аналіз білків. Розробив нові горючі суміші та вибухові речовини, плазмо- і кровозамінники, нові джерела кисню для підводних човнів і літаків. Вивів рівняння (1947) для обчислення металічних радіусів атомів в разі зміни координаційного числа, але за сталої валентності. Лауреат Нобелівської премії (1954) та Нобелівської премії миру (1962).

Є кілька шкал електронегативностей, запропонованих Л. К. Полінгом, Р. С. Маллікеном (табл. 4.8), А. Л. Олфредом (1911–1989) і Е. Г. Роховим (нар. 1933) та Р. Т. Сандерсоном (1916–1983). Створення цих шкал ґрунтувалось на різних уявленнях, але числові значення електронегативностей для конкретних елементів мало відрізняються одне від одного.

До розрахунку відносної електронегативності елементів різні автори підходили по-різному.

Перший підхід до кількісної оцінки електронегативності вперше у 1932 р. запропонував Л. К. Полінг. Це був суто емпіричний підхід, який ґрунтувався на адитивності (від лат. additio - додавання; отриманий результат є алгебричною сумою складових) нормальних ковалентних зв'язків. Тобто, якщо між атомами А і В виникає неполярний ковалентний зв'язок, то енергія цього зв'язку приблизно така сама, як і півсума енергій зв'язків А-А та В-В:

$$\Delta = E_{A-B} - 1/2(E_{A-A} + E_{B-B}) = 0. \quad (4.1)$$

Однак здебільшого атоми різняться здатністю притягувати до себе електрони. Чим більша відмінність у цій здатності, тим більшою є ймовірність утворення між ними іонного зв'язку.

Теоретично було доведено, що енергія змішаного іонно-ковалентного зв'язку більша від енергії суто ковалентного чи суто іонного. Цю додаткову стабілізуючу енергію зв'язку було названо іонно-ковалентною резонансною енергією, її позначають літерою Δ (дельта). Отже, якщо $\Delta \neq 0$, зв'язок має частково іонний характер. Частка іонності зв'язку залежить від різниці електронегативностей сполучених елементів і в міру збільшення останньої зростає, тому величина Δ пов'язана з різницею електронегативностей.

Так, енергія зв'язку водню і фтору у молекулі HF дорівнює 565 кДж/моль, а енергії зв'язків у молекулах H_2 і F_2 відповідно дорівнюють 432 і 139 кДж/моль. Середнє геометричне з останніх двох значень становить $\sqrt{432 \cdot 139} = 245$ кДж/моль, що набагато менше від енергії зв'язку в молекулі HF $\Delta = 565 - 245 = 320$ кДж/моль. Саме цю «надлишкову» енергію Δ пов'язують з утворенням частково йонного зв'язку. Для зв'язку величини Δ з різницею електронегативностей було запропоновано емпіричне співвідношення

$$\alpha_A - \alpha_B = 0,102 \Delta^{1/2}. \quad (4.2)$$

Значення величини Δ обчислюють за формулою:

$$\Delta = E_{A-B} - [E_{A-A}E_{B-B}]^{1/2}, \quad (4.3)$$

де E — енергія дисоціації відповідних зв'язків.

Оскільки за рівнянням (4.2) можна визначити тільки різницю електронегативностей, одному з елементів треба було б приписати умовне значення цієї величини і вже потім знайти всі інші. В одній з найпоширеніших шкал електронегативностей таким елементом є найбільш електронегативний елемент природи — фтор. Електронегативність фтору було прийнято такою, що дорівнює 4.

Іншу інтерпретацію величини електронегативності у 1934 р. запропонував Р. С. Маллікен (1896–1985). За його концепцією, характер розміщення електронів зв'язку між атомами А і В у сполуці АВ пов'язаний з порівнянням різниці між енергіями іонізації атома А та спорідненості до електрона атома В і навпаки. Якщо електрону легше перейти від атома А до атома В, то має справджуватись нерівність

$$I_{(A)} - E_{\text{сп}(B)} < I_{(B)} - E_{\text{сп}(A)}$$

або

$$I_{(A)} + E_{\text{en}(A)} < I_{(B)} + E_{\text{en}(B)}$$

Тобто більша сума енергій іонізації і спорідненості до електрона свідчить про те, що атом елемента і сильніше утримує (I), і сильніше притягує (E) електрони.

Р. С. Маллікен вважав суму ($I + E$) мірою електронегативності, його розрахунки у разі введення відповідного коефіцієнта пропорційності добре узгоджувалися зі шкалою Л. К. Полінга. Незручність використання такого підходу, який мав міцне теоретичне підґрунтя, насамперед пов'язана з неможливістю визначення спорідненості до електрона для більшості елементів.

А. Олдред та Е. Рохов запропонували метод розрахунку електронегативностей, який ґрунтується на величинах ковалентних радіусів. Згідно з ним електронегативність атома — це електростатична сила притягання між атомом і електроном, віддаленим від ядра на відстань ковалентного радіуса:

$$\alpha_A = \frac{Z_{\text{еф}} e^2}{r_A^2},$$

де $Z_{\text{еф}}$ — ефективний заряд ядра атома.

Для переведення отриманих результатів в одиниці шкали Л. К. Полінга, було запропоновано співвідношення

$$\alpha_A = 0,359 \frac{Z_{\text{еф}} e^2}{r_A^2} + 0,744.$$

За цим рівнянням Е. Літл та М. Джонс розраховували повну шкалу електронегативностей елементів.

Слід зазначити, що величини електронегативностей елементів, отримані з використанням різних підходів, мало різняться між собою.

Є різні емпіричні формули, що виражають залежність між різницею електронегативностей атомів елементів та деякими властивостями зв'язків. За різницею електронегативностей елементів, які утворюють зв'язок, насамперед якісно визначають характер зв'язку — ковалентний чи іонний, про що йтиметься далі. Якщо зв'язок ковалентний полярний, то довжину полярного зв'язку d_{AB} між атомами А і В можна виразити співвідношенням

$$d_{AB} = r_A + r_B - 0,09 (\alpha_A - \alpha_B),$$

де r_A і r_B — ковалентні радіуси атомів А і В; α_A і α_B — електронегативності атомів А і В за Полінгом.

За цією формулою довжина полярного зв'язку тим сильніше відрізняється від суми ковалентних радіусів атомів, чим більша різниця їх електронегативностей.

Таблиця 4.8. Електронегативності деяких елементів

Порядковий номер елемента	Елемент	Електронегативність		Порядковий номер елемента	Елемент	Електронегативність	
		за Маллікеном	за Полінгом			за Маллікеном	за Полінгом
1	H		2,1	19	K	0,80	0,8
3	Li	0,94	1,0	20	Ca		1,0
4	Be	1,46	1,5	21	Sc		1,3
5	B	2,01	2,0	22	Ti		1,5
6	C	2,63	2,5	32	Ge		1,8
7	N	2,33	3,0	33	As	1,75	2,0
8	O	3,17	3,5	34	Se	2,23	2,4
9	F	3,91	4,0	35	Br	2,76	2,8
11	Na	0,93	0,9	36	Rb		0,8
12	Mg	1,32	1,2	38	Sr		1,0
13	Al	1,81	1,5	50	Sn		1,8
14	Si	2,44	1,8	51	Sb	1,65	1,9
15	P	1,81	2,1	52	Te	2,10	2,1
16	S	2,41	2,5	53	I	2,56	2,5
17	Cl	3,00	3,0	55	Cs		0,7
				56	Ba		0,9

Електронегативність

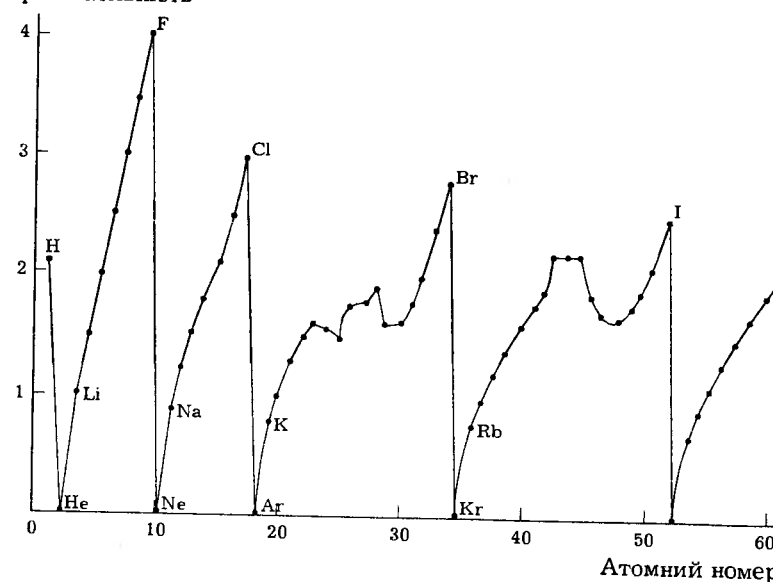


Рис. 4.10. Зміна електронегативності залежно від порядкового номера хімічного елемента

У періодах електронегативність зростає в міру зменшення радіуса атома та збільшення $Z_{\text{еф}}$, тобто галогени у своєму періоді мають найбільші значення електронегативностей, а лужні метали — найменші (рис. 4.10). У головних підгрупах найбільші електронегативності мають елементи, які починають групу, тобто елементи другого періоду.

Поняття електронегативності використовують для передбачення деяких властивостей речовин. Так, зіставляючи подібні за складом речовини, можна робити висновки про зміну характеру хімічних зв'язків.

Порівнявши, наприклад, сполуки NaCl та PCl_5 , можна обчислити різницю електронегативностей елементів: $\Delta\chi(\text{NaCl}) = 3,0 - 0,9 = 2,1$ і $\Delta\chi(\text{PCl}_5) = 3 - 2,1 = 0,9$. Де ця різниця більша, там і частка іонності зв'язку більша.

Поряд з поняттям електронегативності у хімічній літературі для характеристики металічності елементів застосовують поняття *електропозитивність*. З хімічного погляду, електропозитивність характеризує здатність атома елемента віддавати електрони ($M \rightarrow M^+ + e^-$). Для окремо взятого, індивідуального атома електропозитивність кількісно можна виразити за допомогою енергії іонізації, причому більшої електропозитивності відповідає менша величина енергії іонізації. Наприклад, лужні метали мають найвищу металічність, а тому й найвищу електропозитивність, а характеризуються порівняно з іншими елементами найнижчими енергіями іонізації.

У реальних хімічних умовах, де відбувається не тільки перетворення атомів металів на позитивно заряджені іони, а також і сольватація (у водних розчинах — гідратація) утворених іонів, кількісну оцінку електропозитивності можна дати за допомогою величини стандартного електродного потенціалу (див. розділ «Окисно-відновні процеси»).

Термін «електропозитивність» для характеристики металічності більш наочний і придатний. Здатність атомів віддавати електрони є найвищою для великих атомів, які перетворюються на одновалентні катіони: Li, Na, K, Rb, Cs. Електропозитивність зменшується зі зменшенням розмірів атома, а також зі збільшенням заряду катіона, який утворюється внаслідок перебігу цього процесу.

Найбільш електропозитивні елементи утворюють стійкі нелеткі сполуки з найвищою часткою іонності зв'язку. Зазвичай, чим вища електропозитивність елемента, тим імовірнішим є основний характер оксиду, гідроксиду, стійкішими є солі кисневмісних кислот тощо. Найбільш електропозитивні елементи розміщені у періодичній системі на початку кожного періоду.

§ 10. Застосування періодичного закону та періодичної системи елементів

Періодичний закон, безперечно, є загальним і фундаментальним законом природи. Цей закон звів увесь нагромаджений хіміками досить великий, але розрізнений матеріал у злагоджену

систему. З часу відкриття він постійно і дуже плідно працює на розвиток науки про природу.

Перше і дуже важливе застосування періодична система здохнула тоді, коли на її основі було виправлено валентності та атомні маси окремих хімічних елементів. Наприклад, атомну масу берилію вважали такою, що дорівнює 13,5, і цей елемент відносили до аналогів алюмінію. Періодична система довела, що для берилію в таблиці є тільки одне місце — над магнієм, і формула його оксиду має бути BeO . Ретельно проведене очищення берилію і визначення його атомної маси дало значення її — дев'ять.

Періодичний закон дав змогу Д.І. Менделєєву зробити дивовижно сміливі передбачення щодо існування ще не відкритих елементів і залишити для них місце в системі. Більше того, користуючись системою, він зумів з великою точністю спрогнозувати властивості не лише невідомих елементів, а й їхніх сполук. Насамперед, це стосується трьох елементів, які мали б стояти між кальцієм і титаном (екабор) та між цинком і арсеном (екаалюміній, екасиліцій).

Передбачення Д.І. Менделєєва блискуче підтвердились уже в найближчі 15 років. Спочатку французський хімік П. Е. Лекок де Буабодран (1838–1912) відкрив *галій* (який Д.І. Менделєєв назвав *екаалюмінієм*), згодом шведський учений Л. Ф. Нільсон (1840–1899) відкрив *скандій* (*екабор*) і, нарешті, німецький учений К. О. Вінклер (1838–1904) відкрив елемент, який він назвав *германієм*, і який виявився тотожним *екасиліцію*.

Періодичний закон відіграв надзвичайно важливу роль у розвитку теорії будови атома і хімічного зв'язку. Так, Н. Бор створюючи атомні моделі, спирався в основному на періодичну систему. Оцінюючи її значення, Н. Бор наголошував, що ця система є дороговказом для дослідників у галузі хімії, фізики, мінералогії, техніки. Проте увялення про будову атомів, яке б велике значення вони не мали для науки, не замінюють періодичний закон. Передбаченнями, які можна зробити на його основі в найрізноманітніших галузях, ще довго будуть користуватись дослідники. Періодичний закон виявився дуже плідним для розвитку геології, геофізики, ядерної фізики, астрофізики. Його загальнонаукове значення полягає в тому, що він постійно збагачує науку. І нині на його основі триває процес упорядкування наукових знань. Він дає змогу передбачити поведінку багатьох речовин у різних процесах та особливості перебігу хімічних реакцій. Дослідникові та інженеру він дає змогу бачити загальну картину зміни властивостей речовин, їх подібність чи відмінність. Його використовують під час розв'язування багатьох практичних завдань.

Розуміння періодичного закону та періодичної системи має фундаментальну значущість для формування хімічних знань

учнів і студентів. Без нього неможливо охопити і збагнути всю величезну різноманітність окремих фактів, які наповнюють хімічну науку.

Ще раз нагадаємо найважливіше:

- положенню елементів у періодичній таблиці відповідає така інформація: хімічний символ як скорочена форма повної назви елемента (хімічний символ означає також 1 атом, 1 моль атомів елемента), йому відповідає середня відносна атомна маса (а. о.) і молярна маса (в грамах) простої речовини, що складається з атомів;

- від положення елемента у періодичній системі залежить будова атома — порядковому номеру відповідає позитивний заряд ядра (число протонів у ядрі) та число електронів у навколоядерному просторі;

- номер періоду, в якому розміщений елемент, відповідає числу енергетичних рівнів n , на яких розміщені електрони в атомах; номер групи — числу електронів на ns - і np -підрівнях для елементів головних підгруп і $(n-1)d$ - та ns -підрівнях — для елементів побічних підгруп; винятки є для елементів побічних підгруп I та II груп відповідно: $(n-1)d^{10}ns^1$; $(n-1)d^{10}ns^2$; VIII групи — $(n-1)d^{6...8}ns^2$;

- уздовж кожного періоду від початку до кінця поступово послаблюється металічність елементів і наростає неметалічність; в електронно-конфігураційних формулах цьому відповідає поступове збільшення числа електронів на валентних підрівнях (ns , np або $(n-1)d$, ns);

- для елементів, які складають однакову групу (окремо головну та побічну підгрупи) спостерігається періодичне повторення будови електронами валентних підрівнів; це є головною причиною періодичності повторення властивостей елементів; зверху вниз у головних підгрупах посилюється металічність;

- відповідно до збільшення числа валентних електронів у межах періоду поступово зростає валентність атомів елементів у бінарних сполуках (за винятком сполук з воднем); хімічний характер таких бінарних сполук з киснем, сіркою, галогенами також змінюється від типового основного через амфотерний до типового кислотного; наприклад, $\overset{I}{Na}_2O$ — основний оксид, $\overset{III}{Al}_2O_3$ — амфотерний, $\overset{VII}{Cr}_2O_7$ — кислотний; у групах зверху вниз посилюється основність (послаблюється кислотність);

- подібність у хімічній поведінці елементів та їхніх сполук між елементами головної та побічної підгруп поступово збільшується від I до IV групи, а далі зменшується від IV до VII групи;

- число різних валентних станів елементів поступово збільшується в міру зростання номера групи так, що одночасно ускладнюється й їх хімічна поведінка. Наприклад, лужні та лужноземельні метали, які розміщені в I і II групах, характеризуються сталістю валентності у сполуках (відповідно I або II), а хлор і манган, які розміщені в VII групі, утворюють сполуки, в яких виявляють різні валентності: $\overset{I}{HCl}$, $\overset{I}{Cl}_2O$, $\overset{I}{HClO}$, $\overset{III}{HClO_2}$, $\overset{IV}{ClO_2}$, $\overset{V}{HClO_3}$, $\overset{VI}{Cl_2O_6}$, $\overset{VII}{Cl_2O_7}$, $\overset{VII}{HClO_4}$, $\overset{II}{MnO}$, $\overset{III}{Mn_2O_3}$, $\overset{IV}{MnO_2}$, $\overset{VI}{K_2MnO_4}$, $\overset{VII}{KMnO_4}$.

З часу відкриття періодичний закон та періодична система безперервно розвиваються. Цей розвиток відбувається у напрямку відкриття нових хімічних елементів, виявлення періодичних залежностей елементів та їхніх сполук, удосконалення періодичної системи та її приведення у відповідність з останніми досягненнями в галузі вивчення будови речовини.

Спираючись на періодичний закон, розвивалась і наука, що дало змогу глибше зрозуміти будову речовини, ніж це було можливим за життя Д. І. Менделєєва. Усі наукові відкриття, які було зроблено після відкриття періодичного закону, набагато зміцнили його позиції, розкрили нові грані, розширили та поглибили його зміст. Збулися пророчі слова Д. І. Менделєєва, що періодичному закону майбутнє не загрожує руйнуванням, а лише надбудову і розвиток обіцяє.

Періодичний закон має надзвичайно велике філософське значення. Він є найяскравішим вираженням різноманітних діалектичних взаємозв'язків у природі. Як для сукупності елементів, так і для численних сполук можна навести безліч прикладів перетворення кількісних змін на якісні, єдності та боротьби протилежностей, зв'язків між причиною і наслідком тощо. Розуміння таких взаємозв'язків значно полегшує сприйняття природних процесів і сприяє формуванню наукового фундаменту хімії.

Розділ 5 ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

Серед індивідуальних хімічних речовин, які поділяють на прості й складні, простих порівняно небагато, причому і серед простих речовин тільки інертні гази складаються з хімічно незв'язаних один з одним атомів. У всіх інших випадках атоми елементів або міцно сполучені між собою й утворюють молекули, або виникають кристалічні структури з атомів чи іонів, частинки в яких також міцно зв'язані між собою.

У всіх хімічних сполуках між атомами елементів, які входять до їхнього складу, виникають хімічні зв'язки. Якісно утворення хімічних зв'язків підтверджує наявність теплового ефекту утворення хімічної речовини, а також поява нових властивостей одержаної сполуки. Ці властивості залежать від якісного складу речовини (тобто від того, з атомів яких елементів вона складається), а також від послідовності їх сполучення і характеру хімічних зв'язків між ними.

Розуміння природи хімічного зв'язку дає змогу встановити причини виявлення речовиною певних властивостей, навчитися їх передбачати.

§ 1. Міцність і довжина хімічного зв'язку

Залежно від характеру хімічного зв'язку розпізнають *ковалентний*, *іонний* та *металічний* зв'язки. Далі буде розглянуто, коли саме виникає певний тип зв'язку, але щоразу атоми чи іони, які утворюють зв'язок, перебувають на певних відстанях один від одного. Хоча залежно від типів речовин відстані між хімічно зв'язаними частинками називають по-різному (*довжина зв'язку* — у ковалентних сполуках, *між'ядерні відстані* — в іонних та металічних кристалічних речовинах), йдеться про між'ядерні відстані між сполученими атомами.

Відстань між хімічно зв'язаними частинками є однією з важливих характеристик хімічного зв'язку.

Довжина зв'язку — це відстань між ядрами атомів, які утворюють хімічний зв'язок.

Ця величина залежить від розмірів сполучених частинок (збільшується в міру їх збільшення), а також від способу сполучення (зменшується зі збільшенням кратності зв'язку).

Довжину зв'язку в ковалентних сполуках експериментально визначають кількома методами. Часто довжині зв'язку відповідає сума ковалентних радіусів сполучених атомів, які визначають як половину довжини одинарного ковалентного зв'язку в двохатомній молекулі простої речовини $A-A$.

Подібно й між'ядерні відстані в іонних і металічних кристалах складаються із сум іонних або атомних радіусів.

Усі ці величини виражають у пікометрах ($1 \text{ пм} = 10^{-12} \text{ м}$) або в ангстремах ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$).

Іншою важливою характеристикою зв'язку є його енергія, або міцність.

Утворення зв'язку завжди пов'язане зі зменшенням потенціальної енергії системи. Щоб зв'язок розірвати, треба затратити енергію. Енергія зв'язку настільки велика, що розділити хімічну сполуку на складові атоми простими фізичними методами не вдається.

Енергія зв'язку — це мінімальна енергія, яку необхідно затратити для розривання хімічних зв'язків у 1 моль речовини, щоб отримати ізольовані атоми.

Для складних ковалентних сполук типу AB_n за енергію зв'язку найчастіше беруть усереднене значення, отримане діленням повної енергії дисоціації на атоми 1 моль речовини на кількість зв'язків у молекулі. Наприклад, під час розщеплення 1 моль метану CH_4 на 1 моль атомів вуглецю і 4 моль атомів водню поглинається 1662 кДж/моль енергії, звідки середня енергія зв'язку в молекулі метану дорівнює

$$E_{C-H} = \frac{1662}{4} = 415,5 \text{ кДж/моль.}$$

Аналогічно взаємодіють іони або атоми, що утворюють іонні й металічні кристалічні речовини. Про визначення цієї енергії йтиметься далі під час розгляду іонного зв'язку.

Для рядів подібних речовин більшим між'ядерним відстаням відповідає менша енергія, і навпаки. Енергія зв'язку збільшується в міру зростання кратності зв'язку.

Кількісні характеристики зв'язків подано в табл. 5.1.

Таблиця 5.1. Деякі характеристики хімічних зв'язків

Молекула	Зв'язок	Довжина зв'язку, пм	Енергія зв'язку, кДж/моль	Кратність зв'язку	Кут між зв'язками, град
H ₂	H-H	74	432	1	-
F ₂	F-F	142	159	1	-
Cl ₂	Cl-Cl	200	243	1	-
Br ₂	Br-Br	229	199	1	-
I ₂	I-I	267	151	1	-
O ₂	O=O	121	494	2	-
N ₂	N≡N	110	946	3	-
HF	H-F	92	565	1	-
HCl	H-Cl	128	431	1	-
HBr	H-Br	141	366	1	-
HI	H-I	160	297	1	-
H ₂ O	H-O	96	428	1	104,5
H ₂ S	H-S	133	376	1	92
H ₂ Se	H-Se	147	276	1	91
H ₂ Te	H-Te	-	238	1	90
NH ₃	H-N	101,4	380	1	107,5
PH ₃	H-P	144	323	1	93,3
AsH ₃	H-As	152	281	1	92
SbH ₃	H-Sb	171	256	1	91
NF ₃	N-F	137	272	1	102,1
NCl ₃	N-Cl	-	192	1	-
CH ₄	C-H	109	415	1	109,5
SiH ₄	Si-H	148	320	1	109,5
GeH ₄	Ge-H	153	291	1	109,5
SnH ₄	Sn-H	170	258	1	109,5
PbH ₄	Pb-H	-	205	1	109,5
CF ₄	C-F	136	485	1	109,5
CCl ₄	C-Cl	176	327	1	109,5
CBr ₄	C-Br	194	265	1	109,5
CI ₄	C-I	214	197	1	109,5
C ₂ H ₆	C-C	154	348	1	109,5 (∠HCH)
C ₂ H ₄	C=C	134	635	2	121,3 (∠CCH)
C ₂ H ₂	C≡C	120	830	3	-
C ₆ H ₆	C-C	139	487	1,57	120 (∠CCC)
H ₃ COH	C-O	143	377	1	-
CO	C≡O	113	1069	3	-
CH ₂ O	C=O	121	720	2	-
CO ₂	C=O	116	190	2	180 (∠OCO)
H ₂ O ₂	-O-O-	148	139	1	95 (∠HOO)

Продовження табл. 5.1

Молекула	Зв'язок	Довжина зв'язку, пм	Енергія зв'язку, кДж/моль	Кратність зв'язку	Кут між зв'язками, град
N ₂ H ₄	N-N	145,5	252	1	110 (∠HNN)
HN ₃	N=N	125	400	2	-
BF ₃	B-F	129	644	1	120 (∠FBF)
BCl ₃	B-Cl	174	456	1	-
BBr ₃	B-Br	187	376	1	-

§ 2. Валентність елементів

Хімічні сполуки утворюються з атомів елементів відповідно до їхніх валентностей.

Валентність — це здатність атомів одного елемента сполучатися з певним числом атомів інших елементів під час утворення хімічних сполук.

Отже, валентність — це міра здатності атомів елементів до утворення хімічних зв'язків.

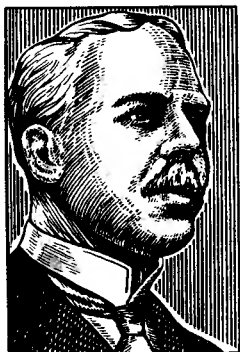
У сучасному розумінні валентність пов'язана з електронною природою утворення хімічного зв'язку.

В утворенні зв'язків беруть участь електрони валентних підрівнів взаємозв'язаних атомів. При цьому за рахунок переходів електронів або перерозподілу електронної густини атоми намагаються набути електронної конфігурації інертних газів, у зовнішньому шарі атомів яких, за винятком гелію, міститься вісім електронів — електронний октет. Відсутність хімічної активності інертних газів засвідчує особливу стійкість їхніх електронних оболонок.

Загалом будь-які частинки, що мають неспарені електрони, називають **вільними радикалами**. Прикладами таких частинок можуть бути ·CH₃, ·NH₂ тощо (точкою позначено неспарений електрон). За звичайних умов упродовж тривалого часу більшість із них існувати не можуть, вони швидко взаємодіють між собою або з іншими подібними частинками і перетворюються на нейтральні молекули. Тому чимало хімічних реакцій вдається зрозуміти, використавши уявлення про вільні радикали. Вільнорадикальний стан складних частинок може підтримуватися за високих температур, коли одні зв'язки вже утворені (у частинці), а інші ще не виникають (між частинками). Наприклад, в атмосфері Сонця виявлено радикали ·NC, ·OH, ·SH. У земних умовах вільні радикали утворюються під час перебігу різноманітних процесів горіння, в тому числі й під час роботи двигунів внутрішнього згорання.

Відомі також складні радикали з довгим періодом життя. Це насамперед трифенілметил (C₆H₅)₃C· та його похідні, досить численні іміноксиди, наприклад $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\overset{\ominus}{\text{N}}-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$, які можуть існувати у вільному стані протягом тривалого часу.

Перші уявлення про електронну природу хімічного зв'язку одночасно в 1916 р. запропонували Г. Н. Льюїс і В. Коссель.



Гілберт Ньютон Льюїс

Гілберт Ньютон Льюїс (1875–1946) — американський фізикохімік. Основні наукові праці присвячені хімічній термодинаміці та теорії будови речовини. Визначив вільну енергію багатьох сполук. Запровадив поняття термодинамічної активності і леткості (1907). Уточнив формулювання закону дії мас. Розвинув теорію ковалентного зв'язку. Його концепція спільної електронної пари виявилась надзвичайно плідною для органічної хімії. Навів перше задовільне пояснення електронної природи неполярного хімічного зв'язку (1916), вперше пояснив природу гомеоплярного та іонного зв'язку. Запропонував нову теорію кислот як акцепторів пари електронів та основ як донорів пари електронів (1926). Запровадив (1929) термін «фотон». Уперше (1933) одержав важку воду спільно з Р. Макдональдом (1903–1977) і виділив з неї дейтерій.

Г. Н. Льюїс запровадив простий і зручний спосіб зображення валентних електронів у атомах і врахування їх поведінки під час утворення зв'язків. Цей спосіб ґрунтується на зображенні електронів точками і хрестиками, або льюїсовими символами. Такі льюїсові символи складаються із символів хімічних елементів, оточених точками або хрестиками відповідно до числа валентних електронів. Наприклад, для елементів другого періоду льюїсові символи такі:

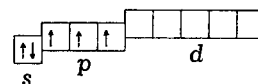
Елемент	Li	Be	B	C	N	O	F
Електронна конфігурація зовнішнього електронного шару	2s ¹	2s ²	2s ² 2p ¹	2s ² 2p ²	2s ² 2p ³	2s ² 2p ⁴	2s ² 2p ⁵
Символи Льюїса	Li•	•Be•	•B•	•C•	•N•	•O•	•F•

Нижче наведено схеми утворення молекул HCl, O₂ та C₂H₂ із застосуванням льюїсових символів.

	Хлороводень	Кисень	Ацетилен
Формула	HCl	O ₂	C ₂ H ₂
Структура	H—Cl	O=O	H—C≡C—H
Формули Льюїса	$\left\{ \begin{array}{l} \text{H}:\ddot{\text{C}}\text{l} \\ \text{H}-\ddot{\text{C}}\text{l} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} :\ddot{\text{O}}::\ddot{\text{O}}: \\ :\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{O}}: \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{H}:\text{C}::\text{C}:\text{H} \\ \text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} \end{array} \right.$
Правило октету (атоми зображено в масштабі)			
	↑ Простий зв'язок	↑ Подвійний зв'язок	↑ Потрійний зв'язок

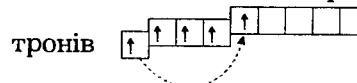
Отже, відповідно до уявлень Г. Н. Льюїса зв'язок виникає внаслідок утворення спільних для зв'язуваних атомів електронних пар, причому внесок кожного атома умовно зображують точками або хрестиками. Ці уявлення згодом було втілено в теорію ковалентного зв'язку.

Кількість двохелектронних зв'язків, які може утворити атом елемента з іншими атомами, визначається числом неспарених електронів у його нормальному або збудженому стані. Наприклад, на валентних підрівнях атома фосфору [Ne]3s²3p³ у нормальному стані є електронна пара на 3s-підрівні і три неспарені 3p-електрони:



Символ Льюїса :P•

Можна очікувати, що за рахунок трьох неспарених 3p-електронів фосфор утворить три двохелектронні зв'язки з іншими атомами і виникнуть сполуки типу PF₃, PCl₃, PH₃ та ін. Проте на третьому енергетичному рівні атом фосфору має незаповнений (вакантний) 3d-підрівень. Внаслідок поглинання деякої кількості енергії атом фосфору збуджується, один s-електрон переміщується на вільний 3d-підрівень, виникають п'ять неспарених електронів



і тепер може утворитися п'ять двох-

електронних зв'язків, яким відповідають речовини PF₅, PCl₅ та ін. Затрати енергії для переведення атомів у збуджений стан компенсуються енергією, яка виділяється під час утворення хімічного зв'язку.

Наведений приклад ілюструє відхилення від правила октету. Між атомами фосфору і галогену виникають п'ять спільних електронних пар.

Виникнення різних збуджених станів атомів, що беруть участь в утворенні зв'язків, можливе тільки в разі переміщення електронів між підрівнями одного й того самого валентного енергетичного рівня.

Отже, у нормальному стані атом фосфору тривалентний, а у збудженому — п'ятивалентний.

Як нормальний, так і збуджений стан атомів можна передавати за допомогою електронно-конфігураційних формул і схем.

Як видно з даних табл. 5.2, число неспарених електронів, що беруть участь в утворенні зв'язків, для атомів одного елемента може бути різним у нормальному і збудженому станах, а звідси — виникнення різних форм сполук елемента відповідно до різних валентних можливостей.

Таблиця 5.2. Електронні формули та схеми деяких атомів у нормальному і в збудженому станах

Елемент	Нормальний стан				Збуджений стан			
	Електронно-конфігураційна формула валентних підрівнів	Електронно-графічне зображення	Число неспарених електронів	Валентність	Електронно-конфігураційна формула валентних підрівнів	Електронно-графічне зображення	Число неспарених електронів	Валентність
Li	$2s^1$	\uparrow	1	1	Відсутній			
Be	$2s^2$	$\uparrow\uparrow$	0	0	$2s^1 2p^1$	$\uparrow \uparrow$	2	2
B	$2s^2 2p^1$	$\uparrow\uparrow \uparrow$	1	1	$2s^1 2p^2$	$\uparrow \uparrow \uparrow$	3	3
C	$2s^2 2p^2$	$\uparrow\uparrow \uparrow \uparrow$	2	2	$2s^1 2p^3$	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	4	4
N	$2s^2 2p^3$	$\uparrow\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	3	3	Відсутній			
O	$2s^2 2p^4$	$\uparrow\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	2	2	Відсутній			
F	$2s^2 2p^5$	$\uparrow\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	1	1	Відсутній			
Cl	$3s^2 3p^5 3d^0$	$\uparrow\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	1	1	$3s^2 3p^4 3d^1$	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	3	3
S	$3s^2 3p^4 3d^0$	$\uparrow\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	2	2	$3s^2 3p^3 3d^2$	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	5	5
					$3s^1 3p^3 3d^3$	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	7	7
					$3s^1 3p^3 3d^2$	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	4	4



Вальтер Коссель

Згідно з уявленнями В. Косселя хімічний зв'язок має електростатичний характер. Під час взаємодії атоми елементів передають електрони один одному і перетворюються на різнойменно заряджені іони, які й взаємодіють електростатично. У найпростішому вигляді енергію електростатичної взаємодії між двома зарядами можна описати виразом

$$E = k \frac{q_1 q_2}{r},$$

де E — потенціальна енергія; q_1, q_2 — заряди частинок (іонів), Кл; r — відстань між центрами заряджених частинок, м; k — коефіцієнт, що дорівнює $8,99 \cdot 10^9$ Дж · м / Кл².

Вальтер Коссель (1888–1956) — німецький фізик. Основні наукові дослідження присвячені розвитку електронних понять у хімії. Запропонував статичну електронну теорію будови атомів і молекул (1916), згідно з якою атоми інертних газів мають особливо стійкий восьмиелектронний зовнішній електронний шар. Атоми інших елементів у зовнішньому шарі мають неповний електронний октет. Хімічні сполуки утворюються внаслідок переходу електронів від атома одного елемента до атома іншого і виникнення між ними електростатичного притягання (іонний хімічний зв'язок). Його гіпотезу про гетерополярні зв'язки було покладено в основу теорії іонного зв'язку та гетеровалентності.

Валентність атомів, що беруть участь в утворенні іонного зв'язку, визначається числом відданих або приєднаних електронів, оскільки можуть утворитися як одно-, так і багатозарядні іони, наприклад: Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Cl^- , S^{2-} та ін. Зазвичай, такий характер взаємодії виникає між атомами елементів з відмінними електронегативностями, тобто між типовими металами і типовими неметалами. Згодом уявлення В. Косселя було втілено у теорію іонного зв'язку.

Обидва підходи до пояснення природи хімічного зв'язку — і Г. Н. Льюїса, і В. Косселя — виявилися плідними, оскільки їх автори розглядали зв'язки в речовинах різного характеру.

Крім ковалентного та іонного є також металічний зв'язок, який встановлюється між атомами в металічних кристалах. Цей тип зв'язку розглянуто окремо.

§ 3. Теорія ковалентного зв'язку

У разі утворення ковалентного зв'язку між атомами з'являються спільні електронні пари з електронів, які раніше належали окремим атомам. Ці спільні електронні пари сполучених атомів певною мірою належать кожному з них. Потенціальна енергія системи атомів, що взаємодіють, у цьому разі зменшується.

Щоб описати стан зв'язуючих електронів у молекулі, потрібно скласти рівняння Шредингера для відповідної системи електронів та атомних ядер і знайти його розв'язок, що відповідає мінімуму енергії зазначеної системи.

Як і для багатоелектронних атомів, квантово-механічний опис будови молекули одержують тільки на основі наближених розв'язків рівняння Шредингера.

Перше наближене розв'язання цього рівняння виконали в 1927 р. німецькі вчені В.Г. Гайтлер та Ф. Лондон для молекули водню. Розглянута ними система спочатку складалася з двох віддалених атомів водню. При цьому електрон кожного атома взаємодівав тільки з ядром власного атома, а рештою взаємодій — притягуванням електронів до «чужих» ядер, між'ядерним та міжелектронним відштовхуванням — можна було знехтувати.

У цьому разі виявилось можливим виразити залежність хвильової функції розглянутої системи від координат і тим самим визначити густину спільної електронної хмари в кожній точці об'єму молекули.

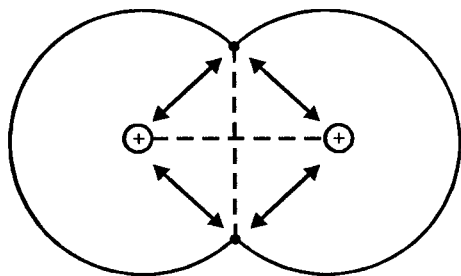


Рис. 5.1. Сили притягання (\longleftrightarrow) і відштовхування (----), які діють у молекулі водню

яке давало змогу знайти залежність потенціальної енергії E системи з двох атомів водню від відстані r між ядрами цих атомів.

Під час розрахунків припустили, що знайдена залежність хвильової функції розглянутої системи від координат зберігається і в разі зближення атомів водню. У вигляді поправок («збурень») урахували різні взаємодії між ядрами, електронами і сусідніми ядрами та електронами (рис. 5.1), якими нехтували в разі значного віддалення атомів.

У результаті В. Г. Гайтлер і Ф. Лондон вивели рівняння,



Вальтер Генріх Гайтлер



Фріц Лондон

Вальтер Генріх Гайтлер (1904–1979) — німецький фізик і хімік-теоретик. Наукові праці присвячені квантовій механіці, електродинаміці, фізиці космічних променів, теорії ядерних сил, мезонній фізиці. Разом з Ф. Лондоном розробив квантово-механічний метод наближеного розрахунку довжини та енергії зв'язку в молекулярному йоні та молекулі водню (1927, метод Гайтлера–Лондона). Визначив статистику ядра атома азоту (1929), довів, що воно має підлягати статистиці Бозе–Ейнштейна, що було вагомим доказом не на користь протонно-електронної гіпотези будови ядер. Спільно з Х. Бете розробив теорію радіаційних втрат електрона під час руху в речовині (1934). Запропонував каскадну теорію електронних рівнів у космічних променях (1937), векторну мезонну теорію ядерних сил (1938).

Фріц Лондон (1900–1954) — німецький фізик і хімік-теоретик. Наукові праці присвячені спектроскопії, квантовій механіці, фізиці низьких температур, теорії надпровідності і надтекучості в рідкому гелії, зокрема квантовій теорії атомних і молекулярних сил, хімічній валентності. Спільно з В. Гайтлером розробив квантово-механічний метод наближеного розрахунку довжини та енергії зв'язку в молекулярному йоні та в молекулі водню (1927, метод Гайтлера–Лондона). Розвинув теорію вандерваальсових сил притягання між молекулами (1929). Запропонував феноменологічну теорію надпровідності (1935). Запровадив (1935) уявлення, згідно з яким енергетична щільність визначає надпровідні властивості металів. Передбачив (1950) квантування магнітного потоку. Запровадив поняття глибини проникнення поля в надпровідник і вивів відповідне рівняння.

Результати розрахунків залежать від орієнтації спінів електронів. У разі, коли напрямки орієнтації спінів збігаються, тобто спіни паралельні (рис. 5.2, крива a), зближення атомів супроводжується безперервним зростанням енергії — хімічний зв'язок не виникає. У разі протилежно спрямованих спінів (див. рис. 5.2, крива b) зближення атомів до відстані r_0 супроводжується зменшенням енергії; за $r = r_0$ система має найменшу потенціальну енергію і перебуває в найстійкішому стані. Подальше зближення атомів спричинює різке зростання енергії системи.

Підсумовуючи результати розрахунків, В. Г. Гайтлер і Ф. Лондон дійшли висновку, що хімічний зв'язок у молекулі водню виникає внаслідок узагальнення для двох атомів електронної пари з електронів, які мають протилежну орієнтацію спінів, і процес утворення зв'язку є енергетично вигідним.

Відстань r_0 у молекулі водню виявилась такою, що дорівнює 74 пм, а це значно менше від суми двох радіусів атомів водню: 53 пм + 53 пм = 106 пм. Це означало, що при утворенні хімічного зв'язку відбувається взаємопроникнення («перекривання») електронних хмар. Внаслідок цього густина негативного електричного заряду в між'ядерному просторі зростає. Ядра атомів притягуються до області перекривання орбіталей.

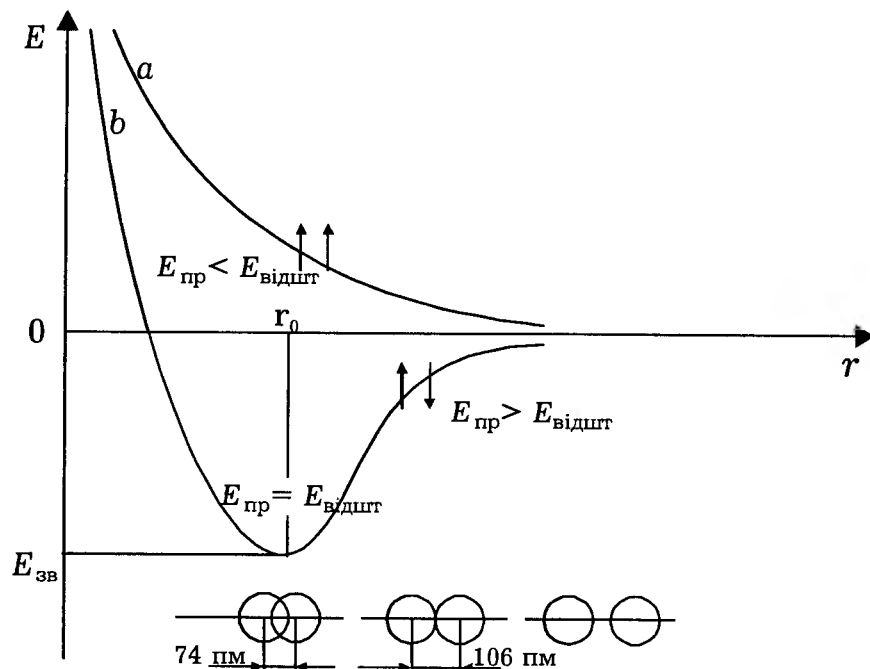


Рис. 5.2. Характер зміни енергії системи з двох атомів водню: r_0 — між'ядерна відстань у молекулі водню; $E_{зв}$ — енергія зв'язку в молекулі водню; $E_{пр}$ і $E_{відшт}$ — відповідно енергії притягання і відштовхування

Такий зв'язок було названо **ковалентним**. Він є двоелектронним і двоцентровим. Розроблена на цій основі теорія хімічного зв'язку дістала назву **методу валентних зв'язків**.

§ 4. Метод валентних зв'язків

Кожна хімічна речовина має індивідуальні, притаманні тільки їй властивості. Вони пов'язані зі складом і будовою молекул, які є носіями цих властивостей. Теоретичні уявлення про утворення хімічних зв'язків мають пояснювати саме ці конкретні власти-

вості речовин. Отже, завжди, застосовуючи той чи інший підхід до розгляду механізму утворення хімічного зв'язку в сполучці, потрібно користуватися такою послідовністю аналізу: 1) з'ясувати, які властивості речовини відомі, а також відомості про будову молекули або кристала; 2) з'ясувати, як ці властивості пояснює теорія хімічного зв'язку.

Розроблені В. Г. Гайтлером і Ф. Лондоном уявлення про механізм утворення ковалентного зв'язку на прикладі молекули водню були поширені і на складніші молекули.

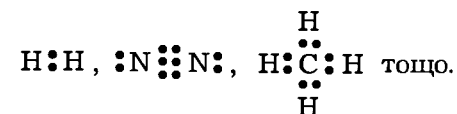
Метод валентних зв'язків дає змогу не лише теоретично обґрунтувати найважливіші властивості ковалентного зв'язку, а й наочно зобразити просторову будову величезного числа молекул ковалентних сполук.

Основні положення методу валентних зв'язків. В основу методу валентних зв'язків, або локалізованих електронних пар, покладено такі уявлення:

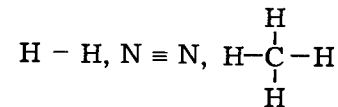
- ковалентний хімічний зв'язок утворюється двома електронами з протилежно спрямованими спінами; при цьому спільна електронна пара, що виникає, належить обом атомам, тобто зв'язок є двоцентровим; комбінації таких двоелектронних двоцентрових зв'язків відображають електронну структуру молекули, їх називають валентними схемами;

- ковалентний зв'язок тим міцніший, чим більшою мірою перекриваються електронні хмари взаємодіючих атомів, тому ковалентний зв'язок утворюється в тому напрямку, де це перекривання максимальне.

Для наочного зображення валентних схем узагальнені для двох атомів електрони позначають точками, розміщеними між їхніми хімічними символами. Подвійний і потрійний зв'язки позначають відповідно двома або трьома парами точок:

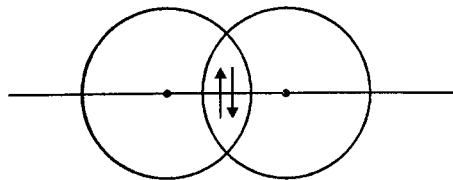


Кожній парі зв'язуючих електронів відповідає одна риска у графічних формулах:

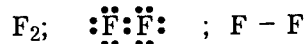
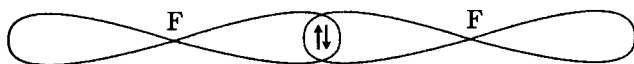
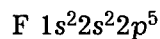


Подане зображення ковалентних зв'язків пов'язане з перекриванням електронних орбіталей у просторі між сполученими атомами.

Так, для утворення молекули водню кожний атом водню використовує свою одноелектронну кулясту $1s$ -орбіталь, тому схема утворення зв'язку має такий вигляд:



Для того щоб утворилася молекула фтору F_2 , кожному його атому потрібно використати одноелектронну гантелеподібну $2p$ -орбіталь, оскільки атом фтору має тільки один неспарений електрон на $2p$ -підрівні:



Отже, щоб зобразити схему утворення зв'язку, слід проаналізувати конфігураційні формули учасників зв'язку, виділити одноелектронні орбіталі валентних підрівнів і подати їх просторове перекривання.

Наприклад, у молекулі фтороводню HF учасниками зв'язку є атоми водню і фтору. Вони утворюють між собою одинарний зв'язок за рахунок перекривання одноелектронних орбіталей своїх атомів:

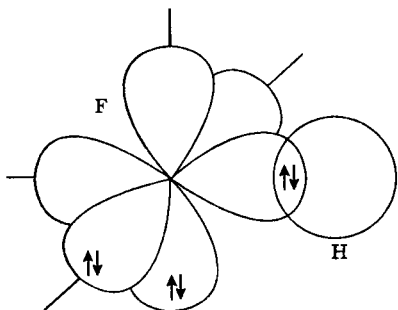
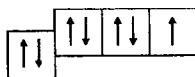
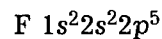


Рис. 5.3. Схема перекривання орбіталей у молекулі фтороводню

Одноелектронні орбіталі атомів — куляста $1s$ -орбіталь атома водню та гантелеподібна $2p$ -орбіталь атома фтору — перекриваються у просторі між ядрами, а спільна електронна пара розміщена (локалізована) в ділянці перекривання хмар (рис. 5.3).

Сигма- (σ -), пі- (π -) та дельта- (δ -) зв'язки. У наведених прикладах перекривання атомних орбіталей відбувається вздовж ліній, що сполучають ядра атомів. Ковалентні зв'язки подібного типу є в усіх без винятку молекулах, їх називають **σ -зв'язками** (сигма-зв'язок).

Атом залежно від числа одноелектронних орбіталей може утворювати кілька σ -зв'язків, але щоразу спільна електронна пара розміщується (локалізується) між ядрами атомів на прямій, що сполучає їх (рис. 5.4).

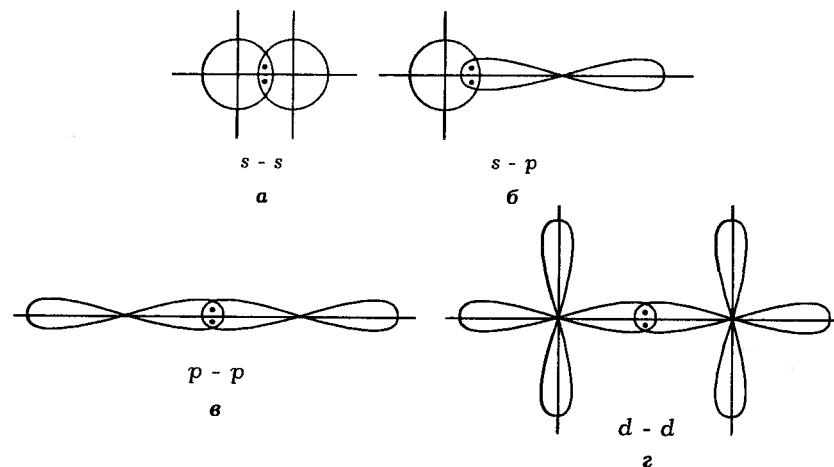
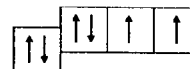
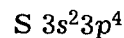


Рис. 5.4. Схема перекривання електронних орбіталей у разі утворення σ -зв'язків

Наприклад, у молекулі сірководню H_2S атом сірки утворює зв'язки з кожним із двох атомів водню:



Згідно з електронно-графічним зображенням атом сірки має дві p -одноелектронні орбіталі, кожна з яких у разі утворення двоелектронних зв'язків має перекритися із s -орбіталлю атома водню (рис. 5.5).

У цьому разі атом сірки утворює з атомом водню два σ -зв'язки. Оскільки p -електронні орбіталі атома сірки у просторі розміщуються під кутом 90° , то можна очікувати, що й у молекулі сірководню зв'язки розташовані під кутом один до одного.

Експериментальні дослідження довели, що молекула сірководню має просторово зігнуту будову з кутом 92° між зв'язками S-H.

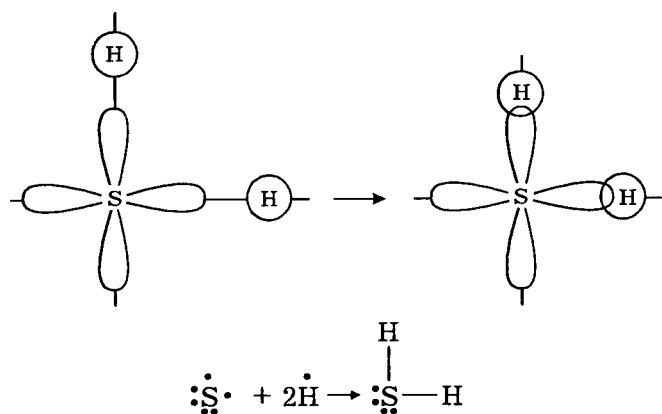


Рис. 5.5. Схема перекривання електронних орбіталей у разі утворення молекули H_2S

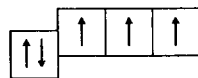
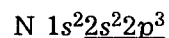
Наявність певних кутів між зв'язками у багатьох молекулах також є однією з важливих характеристик їхньої хімічної будови.

У наведеному прикладі деяке відхилення від очікуваного кута 90° пояснюють електростатичним відштовхуванням між близько розміщеними електронними парами зв'язків.

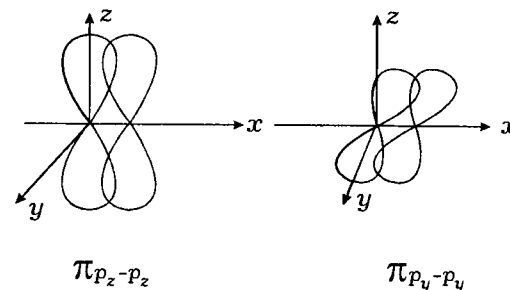
Подібно можна зобразити просторову будову молекул H_2Se , H_2Te або, наприклад, PH_3 , AsH_3 , SbH_3 , в яких утворюються по три σ -зв'язки між атомами фосфору, арсену, стибію з атомами водню, оскільки кожен з них має по три одноелектронні p -орбіталі. Усі ці молекули мають пірамідальну будову з кутами між зв'язками, близькими до прямого (див. табл. 5.1).

У разі утворення кратних (подвійних чи потрійних) зв'язків між атомами крім σ -зв'язку виникає ще й так званий π -зв'язок (пі-зв'язок).

Так, під час сполучення двох атомів азоту в молекулу кожний з них має використати по три одноелектронні $2p$ -орбіталі:



Це можливо, коли дві p_x -одноелектронні орбіталі кожного атома утворять σ -зв'язок, а дві інші p_y - і p_z -орбіталі з такими самими одноелектронними орбіталями партнера сполучаться за π -типом:



Схему утворення молекули азоту наведено на рис. 5.6.

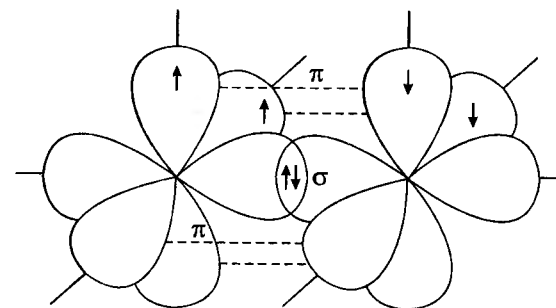


Рис. 5.6. Схема перекривання електронних орбіталей у разі утворення молекули азоту

Така будова добре узгоджується з надзвичайно великою міцністю молекули азоту, енергія зв'язку якої дорівнює 945 кДж/моль .

π -Зв'язок може виникати лише після утворення σ -зв'язку, тобто σ -зв'язок утворюється першочергово.

π -Зв'язок характерний для молекул ненасичених вуглеводнів та їхніх похідних, багатьох неорганічних сполук. Він може утворюватись у разі перекривання не тільки p - і p -, а й p - і d -, d - і d -орбіталей (рис. 5.7).

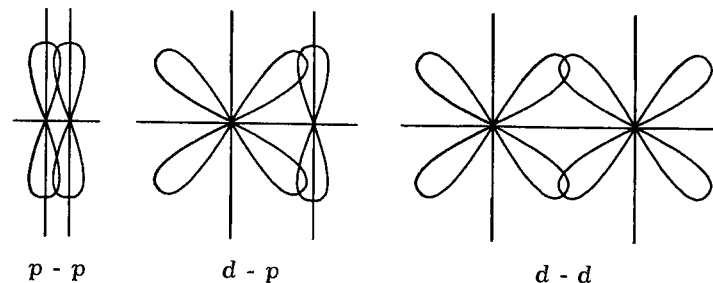


Рис. 5.7. Схема перекривання орбіталей у разі утворення π -зв'язків

δ -Зв'язок трапляється дуже рідко — у сполуках деяких d -металів у разі перекривання d -орбіталей відразу чотирма «пелюстками» (рис. 5.8).

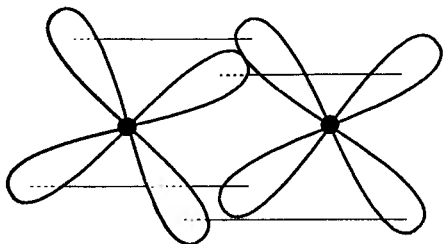


Рис. 5.8. Схема перекривання d -орбіталей у разі утворення δ -зв'язків

Важливо зрозуміти, що під час утворення кожного типу зв'язку тільки одна електронна пара належить двом орбіталям, які перекриваються між собою, залежно від способів їх перекривання.

§ 5. Властивості ковалентного зв'язку: напрямленість, насиченість, поляризованість

Метод валентних зв'язків теоретично обґрунтовує таку властивість ковалентного зв'язку, як його просторова **напрямленість**. Зв'язок утворюється у напрямку одноелектронної орбіталі, оскільки саме там може виникнути найбільше перекривання орбіталей. Якщо ж атом утворює з іншими атомами декілька σ -зв'язків, то останні розміщуються у просторі під певними кутами.

Іншою властивістю ковалентного зв'язку є його **насиченість**. Число зв'язків, що їх може утворювати певний атом, за механізмом спарювання електронів відповідає наявному числу його одноелектронних орбіталей у нормальному чи збудженому стані.

Якщо, наприклад, атом сірки в нормальному стані має дві одноелектронні орбіталі, то він утворює два зв'язки. У збудженому стані цей атом може мати чотири або шість одноелектронних орбіталей і утворювати чотири або шість зв'язків, наприклад у молекулах SO_2 , SF_6 .

Важливо визначити, як розташована спільна електронна пара у просторі між сполученими атомами. У двохатомних молекулах простих сполук спільні електронні пари зв'язку локалізуються симетрично відносно ядер і однаковою мірою належать кожному ядру. Такий зв'язок називають **неполярним**. Якщо ж сполучаються атоми з різними електронегативностями, спільні електронні пари зв'язків зміщуються у бік ядра більш

електронегативного атома. Зв'язок стає **полярним**. Атом, у бік якого змістилась електронна пара, одержує надлишок негативного заряду, а на атомі іншого учасника зв'язку виникає деякий позитивний заряд.

Ступінь полярності зв'язку можна виразити кількісно, якщо прийняти полярність цілком неполярного зв'язку за нуль, а іонного, утвореного однозарядними іонами, — за одиницю. Тоді полярність можна виразити у величинах **ефективних зарядів**, пропорційних заряду електрона.

Під ефективним зарядом розуміють такий заряд на окремому атомі після утворення хімічного зв'язку, який виникає внаслідок зміщення електронної густини до більш електронегативного атома.

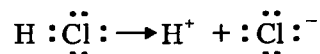
Наприклад, у молекулі HCl розподіл ефективних зарядів відповідає значенням $+0,17$ на атомі водню та $-0,17$ — на атомі хлору. Молекулу HCl можна було б зобразити так: $\text{H}^{+0,17}\text{Cl}^{-0,17}$, тобто зв'язок у ній на 17 % є йонним. Про деякі способи визначення ефективних зарядів йтиметься далі. У табл. 5.3 наведено ефективні заряди атомів у деяких сполуках.

Таблиця 5.3. Ефективні заряди атомів у деяких сполуках

Сполука	Атом	Ефективний заряд δ	Сполука	Атом	Ефективний заряд δ
HCl	Cl	-0,17	GeBr_4	Ge	+1,1
SO_2Cl_2	Cl	-0,1		Br	-0,3
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	Cl	0	ZnBr_2	Zn	+0,5
KClO_3	Cl	+0,7		Br	-0,25
LiClO_4	Cl	+0,8	IBr	Br	-0,1
H_2S	S	-0,2	GeH_4	Ge	+0,2
SO_2	S	-0,1	GeO_2	Ge	+1,0
SCl_2	S	+0,2	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Cr	+0,1
CaSO_4	S	+0,4	K_2CrO_4	Cr	+0,2
KMnO_4	Mn	+0,3	CrCl_3	Cr	+1,3
CaTiO_3	Ca	+1,5	CrCl_2	Cr	+1,9

Під дією зовнішнього електромагнітного поля спільна електронна пара зміщується у бік одного з атомів, внаслідок чого зростає полярність зв'язку. Цю зміну полярності називають **поляризованістю**. Поляризованість зв'язку залежить від напруги електромагнітного поля і від здатності атомів, які утворюють зв'язок, до поляризації, тобто деформування їхніх електронних оболонок. Здатність атомів до поляризації зростає в міру збільшення їхніх розмірів і зменшення електронегативності.

Під дією зовнішнього поля спільна електронна пара може повністю перейти до більш електронегативного атома, що зумовить виникнення позитивно і негативно заряджених іонів:



Такий процес відбувається, наприклад, під час дисоціації деяких полярних молекул у водних розчинах.

Гібридизація. Просторову будову багатьох молекул з утворенням певних кутів між зв'язками важко пояснити з погляду використання атомами тільки атомних орбіталей. Здавалося б, що ці кути можуть бути тільки близькими до прямих, однак відомо багато експериментальних даних, які свідчать про те, що існують лінійні молекули з розгорненим кутом 180° (BeCl_2 , CO_2 , N_2O , C_2H_2), частинки з кутом між зв'язками, близьким до 120° (O_3 , SO_2 , C_2H_4 , BF_3 , CO_3^{2-} та ін.) або близьким до 109° (CH_4 , NH_4^+ , H_2O , NH_3 та ін.). Зрозуміти причину виникнення таких кутів, ґрунтуючись на незмінності атомних орбіталей під час утворення зв'язків, неможливо.

Теоретично цей факт обґрунтували Дж. К. Слетер і Л. К. Полінг. Вони запропонували модель особливим способом збудженого центрального атома в молекулі. Відповідно до неї електронні орбіталі такого атома, які спочатку відрізнялися між собою за енергією, а отже, формою і просторовим розміщенням до збудження, можуть перетворитися на таке саме число енергетично рівноцінних орбіталей після збудження. Такі орбіталі дістали назву *гібридизованих*, а сам ефект — *гібридизації орбіталей*. Отже,

гібридизація полягає у виникненні енергетично рівноцінних орбіталей у разі утворення хімічного зв'язку з початково нееквівалентних атомних орбіталей.

Слід зазначити, що гібридизація не відповідає реальному фізичному явищу, а є лише математичним прийомом, який дає змогу кількісно описати реальні структури молекул та їх енергетику.

Хвильова функція окремої гібридизованої орбіталі складається з хвильових функцій атомних орбіталей, помножених на деякі коефіцієнти. Скажімо, в разі утворення чотирьох рівноцінних зв'язків атомом вуглецю в молекулі метану гібридизовані хвильові функції такі:

$$\Psi_{\text{гібр}} = a\Psi_s + b\Psi_{p_x} + c\Psi_{p_y} + d\Psi_{p_z}$$

Коефіцієнти a , b , c , d можуть бути як додатними, так і від'ємними, а операції їх знаходження зумовлюються матема-

тичними вимогами до хвильових функцій. Операція знаходження гібридизованих функцій нагадує заміну вектора на суму його проєкцій на координатні осі.

На рис. 5.9 подано схему збудження атома вуглецю до чотиривалентного стану, на що затрачається енергія 400 кДж/моль , і його перехід у гібридизований стан з додатковою затратою енергії 255 кДж/моль . На зазначені послідовні ступені збудження затрачається 655 кДж/моль енергії. Це можливо лише за умови, що наступний екзотермічний ефект утворення хімічних зв'язків з надлишком перекресить цю енергозатрату.

Насправді взаємодія гібридизованих орбіталей атомів вуглецю з чотирма атомами водню супроводжується екзотермічним ефектом:



Надлишок енергії становить $-2317 + 655 = -1662 \text{ кДж}$, що в розрахунку на один зв'язок відповідає енергії зв'язку C–H у молекулі метану.

Отже, атомні s -, p -, а часом і d -орбіталі перетворюються на модельні гібридизовані орбіталі за умови виникнення хімічного зв'язку. Це супроводжується зміною форми атомних орбіталей, які, змішуючись, перетворюються на орбіталі однакової форми.

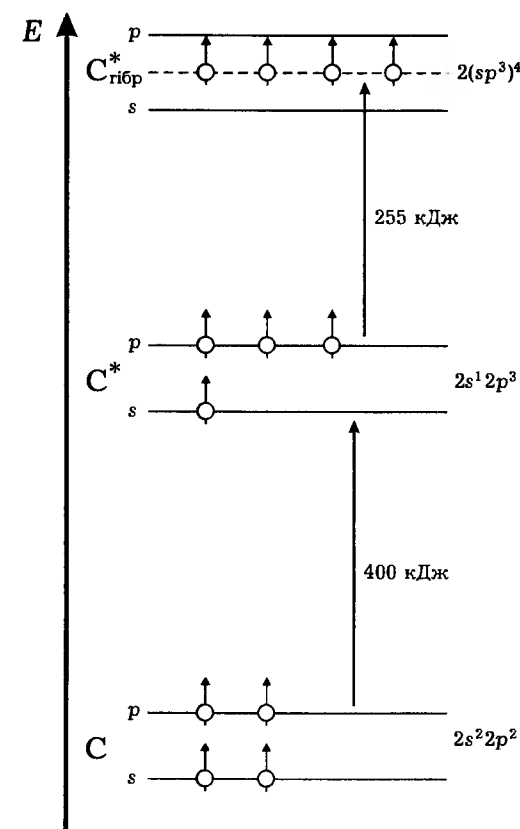
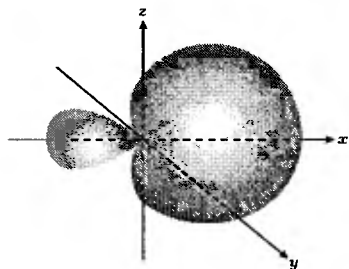


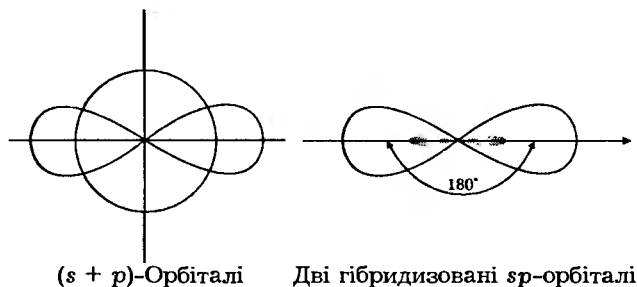
Рис. 5.9. Схема гібридизації орбіталей атома вуглецю (C — атом вуглецю в нормальному стані; C* — атом вуглецю у збудженому стані; C*гібр — збуджений гібридизований атом вуглецю)

Гібридизовані електронні орбіталі несиметричні, вони мало витягнуті з одного боку від ядра і значно більше — з іншого. Це забезпечує більше перекривання гібридизованих орбіталей з орбіталями партнерів під час утворення зв'язку, внаслідок чого зв'язок між сполученими атомами стає міцнішим. Поверхня гібридизованої орбіталі має вигляд, наведений на рис. 5.10.

Рис. 5.10. Форма sp -гібридизованої орбіталі

Взаємне розміщення у просторі кількох гібридизованих орбіталей відносно атомного ядра залежить від їх числа і відповідає мінімуму енергії системи загалом.

Так, якщо змішуються одна s -орбіталь з однією p -орбіталлю, то виникають дві гібридизовані орбіталі, напрямлені у протилежні боки від ядра під кутом 180° . Такий тип гібридизації називають sp -гібридизацією (рис. 5.11).

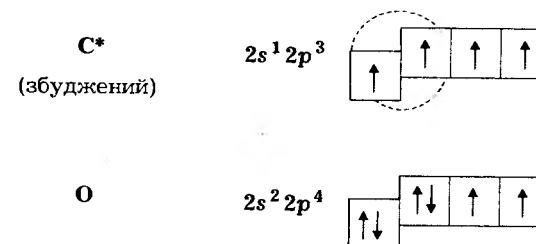
Рис. 5.11. Схема утворення двох sp -гібридизованих орбіталей в разі sp -гібридизації

Саме sp -гібридизацією валентних орбіталей пояснюють лінійну просторову будову трьохатомних молекул (BeCl_2 , CO_2 , N_2O) або молекули етину. Дві p -орбіталі, які не гібридизуються, залишаються незмінними атомними орбіталями.

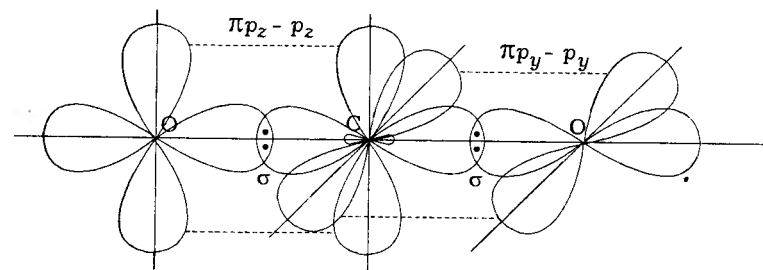
Для прикладу розглянемо будову молекули вуглекислого газу CO_2 . Ця молекула лінійна, неполярна, обидва зв'язки $\text{C}-\text{O}$

мають однакову міцність, що відповідає подвійному зв'язку між атомами вуглецю та кисню.

Учасники зв'язку:



Оскільки молекула CO_2 лінійна, то це пояснюють sp -гібридизацією s - і однієї p -орбіталі атома вуглецю, тому утворення зв'язків у молекулі CO_2 можна подати схемою (рис. 5.12).

Рис. 5.12. Схема утворення σ -зв'язків у молекулі CO_2

Отже, в молекулі CO_2 атом вуглецю утворює σ -зв'язки з обома атомами кисню за рахунок перекривання одноелектронної гібридизованої sp -орбіталі атома вуглецю з одноелектронною p_x -орбіталлю атома кисню. Крім цього, атом вуглецю у збудженому стані має ще дві одноелектронні p -орбіталі, які утворюють π -зв'язки з аналогічними орбіталями кожного атома кисню.

Хоча обидва зв'язки $\text{C}-\text{O}$ полярні, оскільки електронегативності атомів вуглецю і кисню різні, лінійна молекула CO_2 загалом неполярна.

Зазначимо, що для пояснення будови молекули CO_2 ми використали відомі властивості цієї сполуки як початкову інформацію. Отже, щоразу, коли молекула утворює розгорнений кут, вважатимемо, що центральний атом для формування зв'язків використовує дві sp -гібридизовані орбіталі.

Коли змішуються одна s - і дві p -орбіталі, виникають три гібридизовані орбіталі, розміщені у площині під кутом 120° одна

до одної. Такий тип гібридизації називають sp^2 -гібридизацією (рис. 5.13).

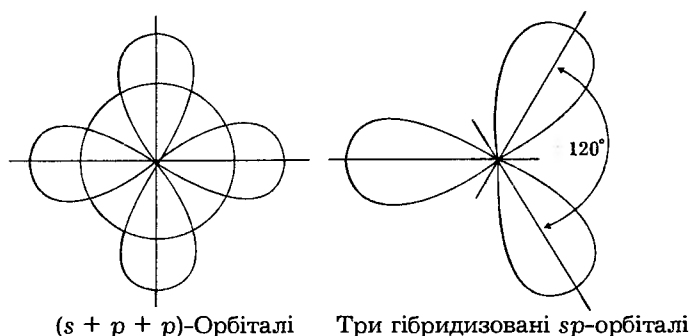
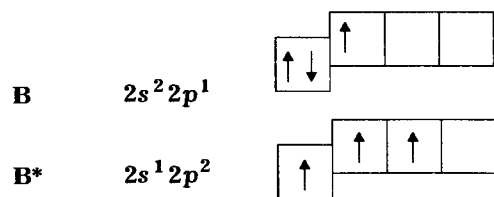


Рис. 5.13. Схема утворення трьох sp^2 -гібридизованих орбіталей у разі sp^2 -гібридизації

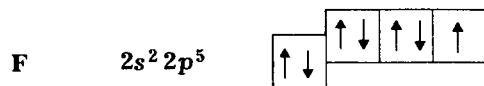
За рахунок більшої порівняно з sp -гібридизацією часткою участі p -орбіталей атомів у sp^2 -гібридизації гібридизовані орбіталі більш витягнуті у просторі в напрямку партнера по зв'язку.

Отже, якщо в молекулі кути між зв'язками близькі до 120° , то вважають, що центральний атом перебуває в sp^2 -гібридизованому стані.

Для ілюстрації розглянемо будову молекули галогеніду бору, наприклад BF_3 . У цій молекулі атом бору утворює три рівноцінні зв'язки з атомами фтору, розміщеними у просторі під кутом 120° :



Оскільки молекула має плоску структуру з кутом 120° між зв'язками В-Ф, то атом бору перебуває у sp^2 -гібридизованому стані:



Зв'язки в молекулі BF_3 утворюються за схемою, наведеною на рис. 5.14.

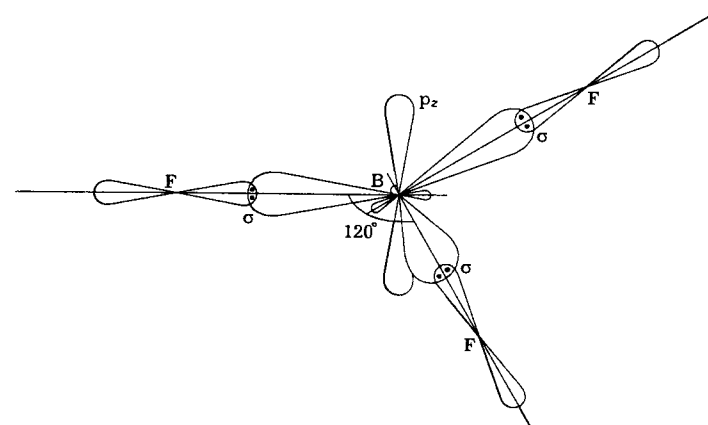


Рис. 5.14. Схема утворення σ -зв'язків у молекулі BF_3

З неї видно, що σ -зв'язки виникають за рахунок перекривання одноелектронних p -орбіталей атомів фтору і трьох sp^2 -гібридизованих одноелектронних орбіталей атома бору, p_z -орбіталь атома бору залишається негібридизованою. На ній електрони відсутні, вона є вакантною і здатна до утворення додаткових зв'язків.

Кути 120° або близькі до них виявлено в іоні CO_3^{2-} , а також у молекулах C_2H_4 , SO_2 , O_3 , тому вважають, що в цих частинках відповідно атоми вуглецю, сірки і кисню також перебувають у sp^2 -гібридизованому стані.

Нарешті, під час утворення зв'язків можуть змішуватись одна s - і три p -орбіталі з виникненням чотирьох гібридизованих орбіталей у разі sp^3 -гібридизації. Оскільки тут частка p -орбіталей ще більша, ніж у попередньому випадку відносно s -орбіталі, кожна така гібридизована орбіталь подовжується в напрямку зв'язку ще більшою мірою.

Просторово чотири гібридизовані орбіталі розміщуються в напрямку від центра тетраедра до його вершин, і утворюють кути $109^\circ 28'$ (рис. 5.15).

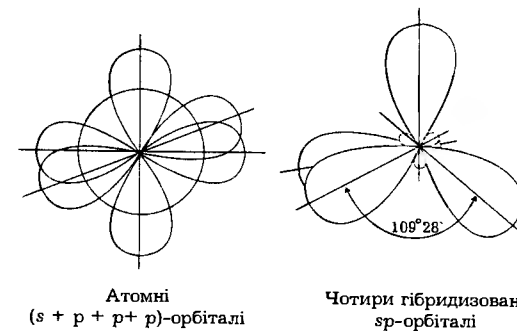
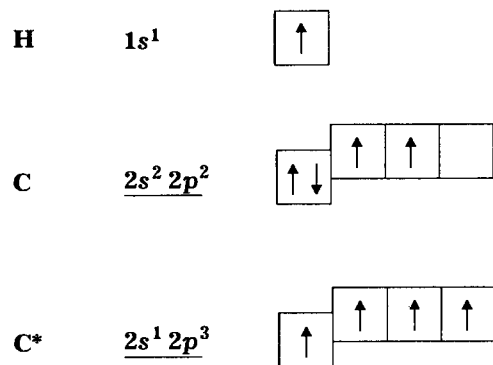


Рис. 5.15. Схема утворення чотирьох гібридизованих sp^3 -орбіталей у разі sp^3 -гібридизації

Тетраедричну будову мають багато молекул та молекулярних іонів (CH_4 , NH_4^+ , H_2O , NH_3 тощо). Вважають, що атоми, які утворюють зв'язки під кутами, близькими до $109^\circ 28'$, перебувають у sp^3 -гібридизованому стані.

Як приклад розглянемо будову молекули метану CH_4 . У ній атом вуглецю утворює чотири рівноцінні за довжиною та енергією зв'язки з атомами водню, просторово розміщені під кутом $109^\circ 28'$. Отже, атом вуглецю в разі виникнення зв'язків має перебудувати початково нерівноцінні s - і p -орбіталі в чотири еквівалентні sp^3 -гібридизовані орбіталі, які й перекриваються з одноелектронними орбітальми атомів водню.



На рис. 5.16 наведено схему утворення зв'язків у молекулі CH_4 .

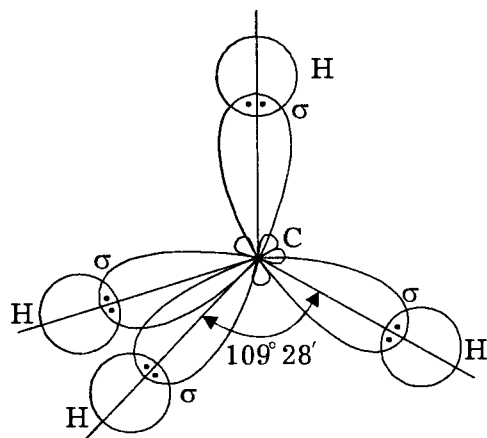
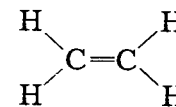


Рис. 5.16. Схема утворення σ -зв'язків у молекулі CH_4

Слід зазначити, що окремий тип гібридизації не є якоюсь властивістю певного елемента; гібридизація — це квантово-механічний метод, який пояснює особливості просторової будови конкретної молекули перебудовою атомних орбіталей на гібридизовані.

Атом одного й того самого елемента може утворювати різні сполуки з валентними кутами між зв'язками, які відповідають різним його гібридизованим станам. Так, молекула етену C_2H_2 лінійна, й атому вуглецю в ній приписують sp -гібридизований стан. Його p_y - і p_z -орбіталі залишаються атомними і беруть участь у побудові двох π -зв'язків: $\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{H}$. У молекулі етину C_2H_4 кожний атом вуглецю має по три σ -зв'язки: з двома атомами водню та з атомом вуглецю. Вони просторово розміщені у площині під кутом 120° , тому вважають, що в цій сполуці атом вуглецю перебуває в sp^2 -гібридизованому стані. Такий самий кут між зв'язками атоми вуглецю мають у молекулі бензолу C_6H_6 , молекулярному іоні CO_3^{2-} . У молекулі етену атом вуглецю має одну негібридизовану атомну орбіталь, за участю якої утворює π -зв'язок із сусіднім атомом вуглецю:



Нарешті, в молекулі C_2H_6 , як і в молекулі метану, кути між зв'язками дорівнюють $109^\circ 28'$. Це означає, що атоми вуглецю перебувають у sp^3 -гібридизованому стані. Отже, в перелічених сполуках атоми вуглецю перебувають у різних гібридизованих станах.

Для утворення стійкого гібридизованого стану потрібні енергетична близькість та достатня електронна густина орбіталей, які зміщуються. Необхідною умовою також є достатній ступінь перекривання орбіталей сусідніх атомів-партнерів по зв'язку. Ці чинники забезпечують створення стійких типів гібридизації атомів елементів залежно від їх положення в певних періодах і групах періодичної системи.

Розглянемо вплив цих чинників на стійкість sp^3 -гібридизованого стану атомів.

У періоді від елементів I до VIII групи збільшується різниця між енергіями s - і p -підрівнів їхніх атомів (табл. 5.4), внаслідок чого здатність до виникнення sp^3 -гібридизованого стану має зменшуватись. Це можна вважати однією з причин зменшення стійкості, наприклад, тетраедричних іонів у ряду $\text{SiO}_4^{4-} - \text{PO}_4^{3-} - \text{SO}_4^{2-} - \text{ClO}_4^-$, де центральний атом має sp^3 -гібридизований стан.

Таблиця 5.4. Енергетична різниця ΔE зовнішніх s - і p -орбіталей атомів елементів 2-, 3- та 4-го періодів

Елемент	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
ΔE , еВ	1,9	2,8	5,7	8,1	11,4	18,9	22,6	26,8
Елемент	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
ΔE , еВ	2,1	2,7	5,3	7	8,6	10	12,3	13,5
Елемент	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
ΔE , еВ	—	—	—	8,2	8,4	10,1	11,8	13,2

Згідно з даними табл. 5.4 різниця між енергіями відповідних s - і p -підрівнів атомів елементів у групі в міру збільшення номера періоду, а отже, і розмірів атомів, зменшується. Здавалося б, це має полегшувати утворення sp^3 -гібридизованого стану. Проте в міру збільшення розмірів атомів зменшується електронна густина орбіталі, змішування відбувається важче і здатність атома реалізувати sp^3 -гібридизований стан зменшується. Сказане можна проілюструвати, наприклад, зміною властивостей водневих сполук p -елементів V групи:

Молекула	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3
Довжина зв'язку, пм	101	142	152	170
Валентний кут, град	107,5	94	92	91
Енергія зв'язку, кДж/моль	380	323	281	256

Якщо в молекулі NH_3 валентний кут між зв'язками близький до тетраедричного і можна вважати, що атом азоту перебуває в sp^3 -гібридизованому стані, то в інших молекулах зв'язки атомів елементів з атомами водню простіше пояснити перекриванням p -орбіталей атомів елементів із s -орбіталями атомів водню.

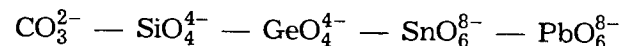
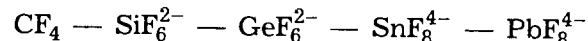
На стабілізацію гібридизованого стану значною мірою впливає ступінь перекривання гібридизованої орбіталі в разі утворення зв'язку, а також наявність d - (іноді й f -) орбіталей. Останні можуть змішуватися із s - та p -орбіталями атомів з утворенням інших типів гібридизації, або брати участь у додатковому π -зв'язуванні. Це особливо стосується елементів третього та наступних періодів.

У підгрупах p -елементів відповідно до посилення тенденції до утворення σ -зв'язків найхарактерніші такі типи гібридизованих станів атомів:

2-й період	sp	sp^2	sp^3
3-й період	sp^3	sp^3d	sp^3d^2
4-й період	sp^3	sp^3d	sp^3d^2

Для атомів елементів 5-го та 6-го періодів характернішим стає утворення шести (sp^3d^2) або навіть восьми σ -зв'язків.

У групі спостерігається ускладнення частинок у міру збільшення числа приєднаних атомів до центрального атома (у міру збільшення координаційного числа):



Здатність d -орбіталей атомів брати участь в утворенні гібридизованих орбіталей із s - та p -орбіталями залежить від того, наскільки можливим є їх енергетичне зближення між собою. Цьому сприяє підвищення ступеня іонності зв'язку, а отже, й ефективних зарядів атомів. Більшим значенням ефективних зарядів відповідає більше стягування d -орбіталей атомів до ядра, більше енергетичне зближення з ns - та np -орбіталями і більша можливість гібридизації з ними. Саме тому для атомів натрію, магнію та алюмінію типовішим є sp^3d^2 -гібридизований стан, силіцію, фосфору та сірки — sp^3 -гібридизований стан, а хлор використовує для утворення зв'язків атомну p -електронну орбіталь.

Різні гібридизовані стани стабілізуються додатковим π -зв'язуванням, що відображають, наприклад, іони CO_3^{2-} , молекули бензолу, етину тощо.

Часто валентні кути в реальних молекулах відрізняються від зазначених вище. Наприклад, молекула аміаку NH_3 має пірамідальну будову з атомом азоту у вершині та трьома атомами водню — в основі. Всі зв'язки $N-H$ у цій молекулі рівноцінні. Кути між зв'язками однакові і становлять $107,5^\circ$.

Оскільки молекула аміаку пірамідальна з трьома однаковими зв'язками $N-H$, для пояснення такої будови слід розглянути дві можливі структури:

1) зв'язки в молекулі аміаку утворені за рахунок перекривання трьох одноелектронних p -орбіталей атома азоту з одноелектронними s -орбіталями трьох атомів водню; у цьому разі дістанемо пірамідальну молекулу з кутами між зв'язками $N-H$ близькими до 90° (рис. 5.17);

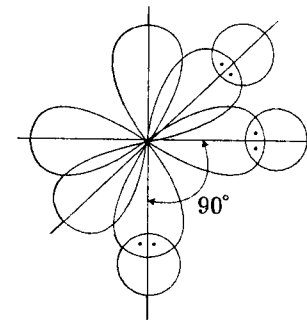


Рис. 5.17. Гіпотетичне розташування зв'язків і конфігурація молекули NH_3 за відсутності гібридизації

2) для утворення молекули аміаку атом азоту використовує гібридизовані орбіталі, які виникли внаслідок sp^3 -гібридизації; у цьому разі одна із чотирьох гібридизованих орбіталей має заселитися неподіленою електронною парою, а три інші — брати участь в утворенні зв'язків з атомами водню; кут між зв'язками наближається до $109^\circ 28'$ (рис. 5.18).

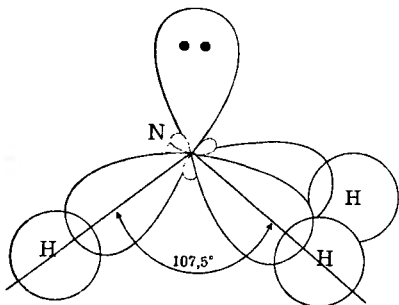
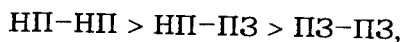


Рис. 5.18. Схема перекривання валентних орбіталей атомів у молекулі NH_3

Друге пояснення є вірогіднішим, оскільки різниця теоретично й експериментально визначеного кута в молекулах NH_3 значно менша. Зменшення ж кута на 2° порівняно з теоретичним значенням $109^\circ 28'$ пояснюють неоднаковою енергією взаємодії між електронними парами зв'язків та неподіленими електронними парами. Перші дещо віддаленіші від ядра порівняно з неподіленими парами електронів, тому останні сильніше відштовхуються одна від одної, ніж електронні пари зв'язків між собою. Сила відштовхування неподіленої пари електронів від електронної пари зв'язку має проміжне значення. Якщо неподілену пару електронів позначити НП , а електронну пару зв'язку — ПЗ , то цю залежність можна подати так:

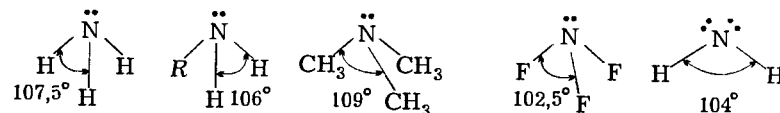


де рискою позначено близький контакт електронних пар атома.

Отже, в молекулі аміаку зменшення кута між зв'язками порівняно з теоретично визначеним пояснюють сильнішим відштовхуванням між неподіленою парою електронів і електронними парами зв'язку.

Електронні пари гібридизованих орбіталей різняться великою просторовою активністю порівняно з електронними парами, які перебувають на атомних орбіталях. Їх наявність в окремих атомів молекули впливає не лише на будову (геометрію) молекули, а й на хімічну активність сполуки загалом.

Порівнявши деякі похідні аміаку, можна дійти висновку, що атом азоту для утворення зв'язків використовує sp^3 -гібридизовані орбіталі:



У багатьох сполуках, які містять великі за розмірами органічні радикали, зміни у величинах валентних кутів пояснюють також впливом просторового (стеричного) ефекту, так званого стеричного утруднення.

Подібно до будови молекули аміаку можна пояснити будову молекули води.

У молекулі води два рівноцінні зв'язки $\text{H}-\text{O}$ розміщені під кутом $104,5^\circ$. Можна припустити, що атом кисню використовує sp^3 -гібридизовані орбіталі. То ж дві одноелектронні орбіталі утворюють зв'язки із s -орбіталями двох атомів водню, а дві інші гібридизовані орбіталі займають неподілені електронні пари. Сильніше відштовхуючись між собою і відштовхуючи від себе пари зв'язків, неподілені електронні пари зменшують тетраедричний кут у молекулі води до $104,5^\circ$ (рис. 5.19).

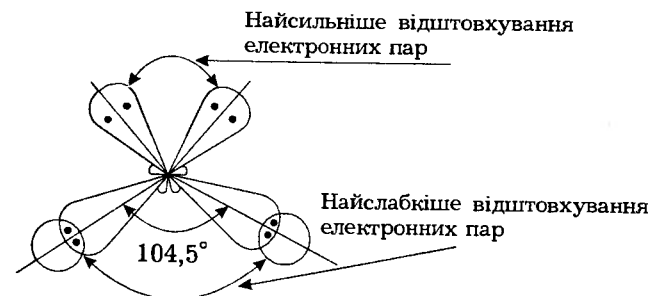
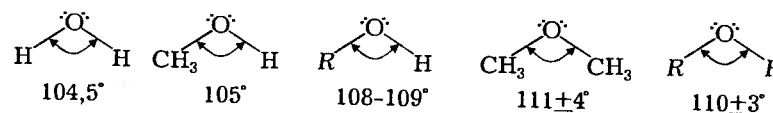


Рис. 5.19. Схема перекривання валентних орбіталей атомів у молекулі H_2O










Подібно до похідних аміаку можна спостерігати зміну валентних кутів у молекулах похідних води і пояснювати їх будову з позиції sp^3 -гібридизованого стану атома кисню в цих сполуках:



Пояснення просторової будови молекул на основі принципу Паулі та моделі відштовхування електронних пар запровадив у хімію в 1957 р. канадський фізикохімік Р. Д. Гіллеспі (1924-1989).

У табл. 5.5 наведено дані щодо будови деяких молекул та молекулярних іонів з погляду викладених вище уявлень про природу хімічного зв'язку.

Таблиця 5.5. Типи молекулярних структур

Число просторово-активних пар на гібризованих орбіталях	Розміщення електронних пар у просторі та тип гібридації	Число зв'язуючих електронних пар	Число неподільних електронних пар	Структура молекули	Приклади сполук або іонів	Кут між зв'язками
2	Лінійне sp	2	0	Лінійна $= x =$ $\equiv x -$	$CO_2, N_2O,$ HCN	180°
3	Трикутне рівностороннє sp^2	3	0	Плоска трикутна 	$SO_3, BF_3,$ $CH_2O,$ CO_3^{2-}, NO_3^-	120°
		2	1	Зігнута 	SO_2, NO_2^-	120°
4	Тетраедричне sp^3	4	0	Тетраедрична 	$CH_4, NH_4^+,$ SO_4^{2-}, BF_4^-	$109^\circ 28'$
		3	1	Тригональна пірамідальна 	$NH_3, ClO_3^-,$ $SO_3^{2-}, PCl_3,$ H_3O^+	$\sim 109^\circ 28'$
		2	2	Зігнута 	H_2O, ClO_2^-	$< 109^\circ 28'$
5	Тригональне біпірамідальне dsp^3	5	0	Тригональна біпірамідальна 	$PCl_5, SbCl_5$	120° і 90°
		2	3	Лінійна 	XeF_2, I_3^-	180°
6	Октаедричне sp^3d^2	6	0	Октаедрична 	$SF_6, SiF_6^{2-},$ PF_6^-	90°
		4	2	Плоска квадратна 	BrF_4^-, XeF_4	90°

§ 6. Донорно-акцепторний механізм утворення ковалентного зв'язку

Крім розглянутого механізму спарювання електронів існує й інший механізм утворення ковалентного зв'язку. Метод валентних зв'язків стверджує, що ковалентний зв'язок має бути двох-

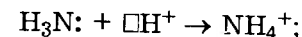
електронним, двоцентровим і локалізованим у просторі незалежно від того, як виникає спільна електронна пара.

Проте спільна електронна пара може утворитись не тільки за рахунок спарювання електронів, що належали орбіталям окремих атомів, а й внаслідок взаємодії неподіленої електронної пари одного атома та вільної орбіталі іншого: $A: + \square B \rightarrow A:B$. Такий механізм називають **донорно-акцепторним**.

Роль донора в разі утворення цього зв'язку може відігравати будь-яка частинка, що має неподілені електронні пари, порівняно великі розміри та надлишковий негативний заряд на поверхні. Зазначеним вимогам відповідають насамперед негативно заряджені іони (аніони) та нейтральні молекули, утворені елементами з великою електронегативністю, передусім киснем і азотом — NH_3, H_2O , а також численні їхні похідні — спирти, кислоти, ефіри, аміни тощо. До них належать також сполуки, які містять атоми неметалів з малою електронегативністю (сірка, фосфор, селен тощо), оскільки вони слабо утримують неподілені електронні пари.

Навпаки, роль акцепторів зазвичай відіграють малі за розміром частинки, які мають вільні електронні орбіталі на валентних підрівнях, деякий позитивний заряд на поверхні. Найчастіше це — катіони металів або нейтральні атоми.

Найпростішим прикладом утворення ковалентного зв'язку за донорно-акцепторним механізмом є взаємодія молекули аміаку або молекули води з катіоном водню:

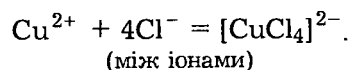
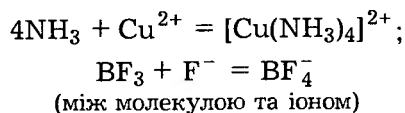
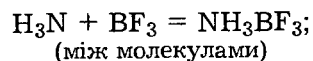
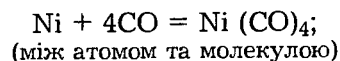


Чотири зв'язки N—H в утвореному іоні амонію NH_4^+ так само, як і три зв'язки H—O в іоні гідроксонію H_3O^+ , стали цілком рівноцінними між собою незалежно від початкового механізму їх виникнення, тобто ковалентний зв'язок, що утворюється за механізмом спарювання електронів, нічим не відрізняється від зв'язку, утвореного за донорно-акцепторним механізмом.

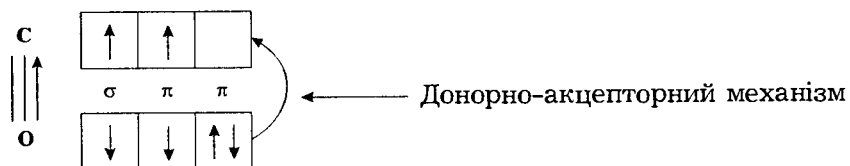
Зауважимо, що внаслідок приєднання іона водню до молекули аміаку атом азоту насичує свою валентність і стає чотириковалентним. При цьому він використовує всі свої валентні орбіталі другого енергетичного рівня. Більшого числа ковалентних зв'язків атом азоту утворити не може.

Особливо слід підкреслити, що максимальна ковалентність атомів елемента визначається граничним числом електронних орбіталей, які він може використати для утворення зв'язків чи за механізмом спарювання електронів, чи за донорно-акцепторним механізмом.

Наведемо приклади виникнення донорно-акцепторного зв'язку між різними за характером частинками:



Іноді цей механізм спрацьовує в окремих молекулах, наприклад у молекулі CO:



Виникнення потрійного зв'язку в молекулі CO робить її подібною за будовою та енергетичною стійкістю до молекули N_2 .

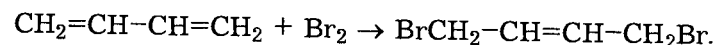
Донорно-акцепторний механізм зв'язку відіграє важливу роль у разі утворення комплексних сполук, які будуть розглянуті нижче.

Делокалізований π -зв'язок. Ковалентний σ -зв'язок завжди двоцентровий, локалізований у просторі, спільна електронна пара перебуває між сполученими атомами.

Двоцентровий π -зв'язок також завжди локалізований у просторі між сполученими атомами, наприклад у молекулах N_2 , CO, C_2H_4 , CO_2 . Водночас є багато прикладів, коли зрозуміти властивості молекули або молекулярного іона загалом, ґрунтуючись на уявленнях про виникнення між атомами двоцентрового π -зв'язку, неможливо.

Відомо, що додаткову стійкість молекулам надає система спряжених зв'язків, які виникають у молекулах деяких нециклічних та ароматичних вуглеводнів. **Спряженими** називають кратні зв'язки, розділені простим зв'язком. До спряжених належать зв'язки, розділені кількома простими зв'язками або

споріднені, тобто кратні зв'язки, утворені одним атомом. Прикладом молекули зі спряженими зв'язками може бути бутадієн-1,3 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$. Кратні і прості зв'язки, що чергуються, утворюють в молекулах ланцюг спряження. Особливий випадок спостерігається у молекулах ароматичних сполук. У системі спряжених зв'язків уздовж ланцюга відбувається вирівнювання довжин та енергій зв'язків. Наприклад, простий зв'язок між атомами вуглецю 2 і 3 в молекулі бутадієну має довжину 147 пм, що менше від довжини простого зв'язку C-C, яка становить 154 пм. Цей факт можна пояснити утворенням делокалізованого π -зв'язку вздовж ланцюга спряжених зв'язків, але в цьому разі π -електрони розподіляються так, що між атомами вуглецю 2 і 3 в молекулі бутадієну зв'язок набуває лише частково подвійного характеру, і атоми вуглецю 1 і 4 ненасичені більше, ніж атоми вуглецю 2 і 3. Внаслідок цього бутадієн більш здатний до приєднання інших атомів у положення 1 і 4:

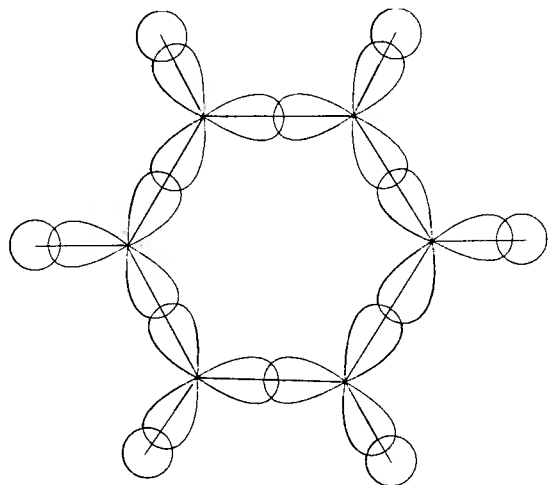
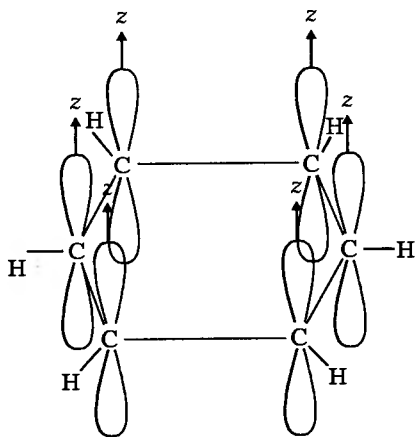


Виявлено також інші особливості спряжених систем, які розглядаються в курсі органічної хімії.

Іншим прикладом є пояснення властивостей бензолу C_6H_6 . За ненасиченістю зв'язків молекула бензолу тотожна молекулі етину C_2H_2 , але на протигагу останній для неї майже не характерні реакції приєднання. Отже, утворюючись з етину, бензол значною мірою втрачає здатність до реакцій приєднання.

Встановлено, що в молекулі бензолу всі атоми вуглецю і водню розміщені в одній площині, й кути між зв'язками $\angle\text{HCC}$ або $\angle\text{CCC}$ дорівнюють 120° . Довжина зв'язку C-C (139 пм) має проміжне значення між одинарним (154 пм) і подвійним зв'язками (134 пм). Енергія зв'язку C-C у молекулі бензолу (487 кДж/моль) значно більша від енергії одинарного зв'язку (348 кДж/моль), але менша від енергії подвійного зв'язку (635 кДж/моль).

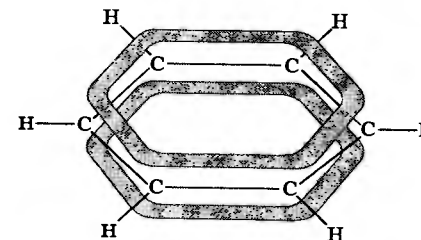
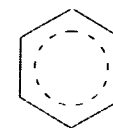
Вважають, що кожний атом вуглецю в молекулі бензолу перебуває в sp^2 -гібридизованому стані й утворює три розміщені в одній площині гібридизовані орбіталі. Їх він використовує для утворення σ -зв'язків із сусідніми атомами вуглецю та з воднем (рис. 5.20). У кожного із шести атомів вуглецю залишається атомна (негібридизована) одноелектронна p -орбіталь, яка розміщена перпендикулярно до площини бензольного ядра (рис. 5.21).

Рис. 5.20. Схема утворення σ -зв'язків у молекулі бензолуРис. 5.21. Розміщення p -орбіталей у молекулі бензолу

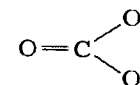
Метод валентних зв'язків припускає, що p -орбіталі кожного атома вуглецю можуть рівномірно перекриватися з такими самими орбіталями сусідніх атомів. Шість одноелектронних p -орбіталей можуть утворити три π -двоелектронні зв'язки, однак вони не мають належати трьом окремим парам атомів вуглецю, а створюють багатоцентровий (у разі бензолу — шестицентровий) делокалізований π -зв'язок. Узагальнена π -хмара зв'язку при цьому омиває всі шість атомів вуглецю, не має просторових розривів і відрізняється надзвичайною стійкістю (рис. 5.22).

Отже, розташовані у площині бензольного ядра σ -зв'язки є локалізованими, а π -зв'язок — багатоцентровим і делокалізованим.

У структурних формулах делокалізовані зв'язки позначають штриховими лініями, тому в структурній формулі бензолу π -зв'язки позначають не подвійними рисками, як, скажімо, у формулі етену $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, а штриховим кільцем:

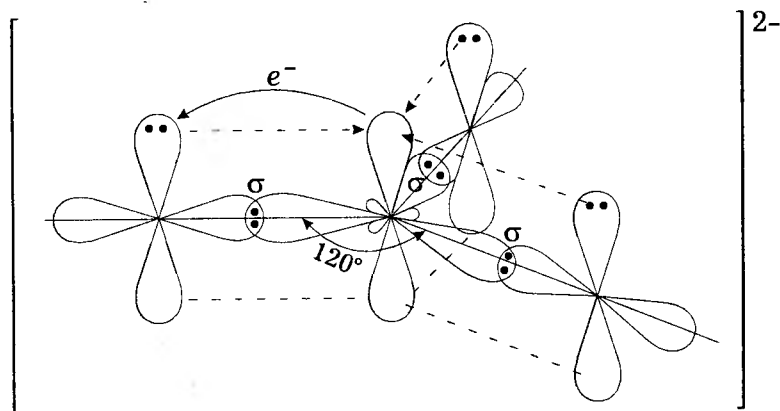
Рис. 5.22. Схема утворення π -зв'язків у молекулі бензолу

Делокалізований π -зв'язок має місце і в деяких неорганічних частинках, наприклад CO_3^{2-} , O_3 , SO_2 . Так, будову іона CO_3^{2-} можна було б зобразити у вигляді структури, в якій чотиривалентний атом вуглецю сполучений з одним атомом кисню подвійним зв'язком, а з двома іншими — одинарним:



У цьому разі можна очікувати, що іон CO_3^{2-} має несиметричну просторову будову і характеризується різними довжинами та енергіями зв'язків $\text{C}-\text{O}$. Насправді ж в іоні CO_3^{2-} усі зв'язки $\text{C}-\text{O}$ однакові завдовжки, мають однакову енергію і розміщені у площині під кутом 120° .

Таку будову цього іона можна пояснити, припустивши, що атом вуглецю перебуває в sp^2 -гібридизованому стані, утворює три рівноцінні σ -зв'язки внаслідок перекривання гібридизованих орбіталей атома вуглецю з p -орбіталями атомів кисню, а негібридизована p -орбіталь атома вуглецю утворює делокалізований чотирицентровий π -зв'язок з p -орбіталями трьох атомів кисню. Делокалізація заряду між атомами загалом збільшує стійкість системи, оскільки електронна густина розподіляється між більшим числом атомів (рис. 5.23; штриховими лініями позначено делокалізований π -зв'язок).

Рис. 5.23. Схема утворення делокалізованих π -зв'язків у іоні CO_3^{2-}

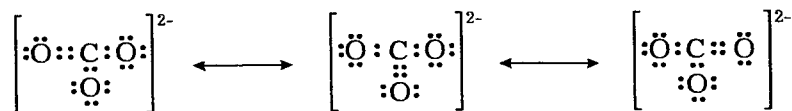
У такому разі будову іона CO_3^{2-} треба зображати структурою з делокалізованими π -зв'язками:



Виявлено значну кількість подібних до CO_3^{2-} молекул та іонів, будову яких можна передати за допомогою декількох електронних схем, у яких правильно враховано валентні стани всіх атомів. У цьому разі доводиться стикатися з так званим **резонансом**.

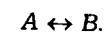
Резонанс є умовним наближенням, що дає змогу відобразити хімічні зв'язки в реальній частинці за допомогою кількох електронних схем, накладанням яких можна усереднено схарактеризувати властивості всієї частинки. При цьому окремі запропоновані електронні формули називають **резонансними структурами**, а справжню електронну будову молекули (іона) — **резонансним гібридом**. Уявлення про резонансні структури використовують лише в тому разі, коли за допомогою однієї молекулярної схеми не вдається зрозуміти властивості певної частинки.

Так, для іона CO_3^{2-} можна запропонувати три резонансні структури, які еквівалентні між собою, але враховують можливість кожного з трьох атомів кисню окремо утворювати кратний зв'язок з атомом вуглецю:



Наведена схема є умовним записом резонансу. Вона означає, що електронний розподіл між атомами в реальній частинці є симетричним відносно всіх трьох зв'язків, але схарактеризувати цю частинку якоюсь однією формулою неможливо. З огляду на утворювані у сполучі зв'язки, резонанс може виникати в тому разі, коли π -зв'язок охоплює більш ніж двоє ядер і є делокалізованим. Це і спостерігається у розглянутому іоні CO_3^{2-} , а також у іоні NO_3^- , молекулах C_6H_6 , O_3 , SO_2 та ін.

Уявлення про резонанс є абсолютно умовним, але його важливість підтверджується розглядом енергії молекул. Коли для опису будови молекули застосовують резонансні структури, реальна молекула виявляється енергетично стійкішою порівняно з окремими резонансними структурами. Для характеристики підвищеної енергетичної стабільності реальної молекули порівняно з резонансними формами використовують поняття **енергії резонансу**. Так, якщо будову молекули можна подати двома резонансними електронними формами А і В, то справжню електронну будову цієї молекули можна виразити накладанням цих форм:



На енергетичній діаграмі обчислені енергії окремо взятих резонансних форм виявляються завжди вищими за енергію реальної молекули (рис. 5.24).

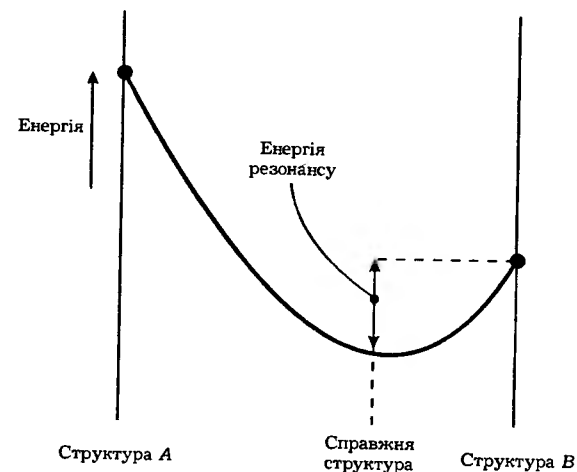


Рис. 5.24. Енергетична діаграма, що ілюструє стабілізаційну енергію резонансу

Трицентровий зв'язок. Іноді розгляд природи хімічного зв'язку з позицій методу валентних зв'язків ускладнюється тим, що трапляються молекули, будову яких важко зрозуміти, користуючись наведеними вище уявленнями.

Насамперед це стосується будови молекул з недостатнім порівняно з октетом числом електронів. До таких речовин належать, наприклад, сполуки бору з воднем — борани.

Найпростіший боран має подвоєний склад щодо очікуваної форми BH_3 , а саме B_2H_6 .

Результати досліджень підтверджують, що в цій сполуці кожен атом бору перебуває в тетраедричному оточенні чотирьох атомів водню, але для утворення зв'язків подібно до будови молекули етану C_2H_6 атомам бору не вистачає двох електронів.

Згідно з методом валентних зв'язків у боранах атоми бору перебувають у sp^3 -гібридизованому стані. По дві одноелектронні гібридизовані орбіталі атом бору використовує для побудови σ -зв'язків з двома атомами водню, а одну одноелектронну та одну вільну гібридизовану орбіталь — для утворення двох так званих *трицентрових зв'язків* з двома іншими атомами водню (рис. 5.25).

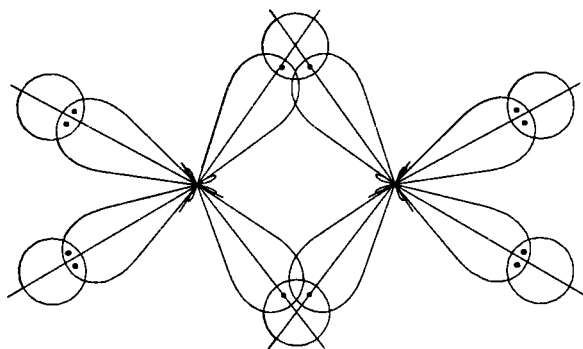
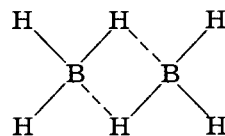


Рис. 5.25. Схема утворення зв'язків у молекулі B_2H_6

У цьому разі спільна електронна пара належить трьом ядрам. У структурних формулах такий зв'язок позначають суцільною і штриховою лініями:

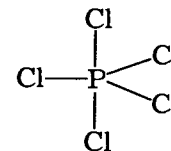


Винятки з правила октету. Крім наведеного прикладу утворення трицентрового зв'язку в боранах та деяких інших подібних сполуках існує багато молекул і молекулярних іонів, для яких правило октету Льюїса не виконується. Трапляються винятки трьох типів:

1) сполуки, атоми яких містять непарне число валентних електронів, наприклад NO , NO_2 , ClO_2 , які неможливо використати для утворення електронного октету біля кожного з атомів;

2) сполуки з дефіцитом електронів у атомах, наприклад галогеніди та гідриди бору;

3) сполуки, що містять у валентній електронній оболонці атомів більше, ніж вісім електронів; цей тип сполук є найпоширенішим, наприклад молекула PCl_5 ; щоб зобразити структуру, атом фосфору треба оточити десятьма електронами, які утворюють п'ять зв'язків:



Іншими прикладами є молекули PF_5 , SF_4 , SF_6 , ClF_3 , іони AsF_6^- , SiF_6^{2-} , PF_6^- . Для пояснення утворення таких структур залучають уявлення про участь додаткових орбіталей.

З одного боку, винятки з правила октету підтверджують, що ймовірність «розширення» валентної електронної оболонки зростає зі збільшенням розмірів центрального атома та числа його валентних орбіталей. Відомо, що елементи другого періоду, які мають чотири валентні орбіталі (одну s - та три p -орбіталі) не утворюють сполук, що відхиляються від правила октету. Для елементів з третього і дальших періодів, що мають більші розміри атомів і більше число валентних орбіталей (одна s -, три p - та п'ять d -) відхилення від правила октету досить численні.

З іншого боку, частинки з розширеною валентною оболонкою найчастіше утворюються за участю малих, найбільш електро-негативних атомів: F, O, Cl. Вважають, що розширена валентна оболонка виникає за умов, коли співвідношення між розмірами атомів допускають можливість оточення центрального атома більшим числом інших атомів, ніж це потрібно за правилом октету. Спираючись на розглянуті уявлення, можна пояснити зміни властивостей у рядах деяких сполук. Так, серед пентагалогенідів фосфору відомі PF_5 , PCl_5 та PBr_5 , а PI_5 — невідомий. Молекула пентафториду PF_5 є дуже стійкою, молекула пентахлориду PCl_5 має помірну стійкість, але дисоціює в паровій фазі за температури 300°C на трихлорид PCl_3 та Cl_2 , молекула пентабромиду PBr_5 у паровій фазі розкладається ще легше. Молекула гексафториду сірки SF_6 є однією з найстійкіших, тоді як інші гексагалогеніди сірки не існують. Іон SiF_6^{2-} є досить стійким, утворює численні солі з багатьма катіонами. З іншими галогенідами подібного аніона силіцій не утворює.

§ 7. Метод молекулярних орбіталей

За методом валентних зв'язків можна пояснити утворення хімічних зв'язків у сполуках, на які поширюється уявлення класичної валентності. У таких сполуках між атомами обов'язково має виникати спільна електронна пара подібно до зв'язку, наприклад, у молекулі H_2 . Істотні обмеження методу валентних зв'язків полягають у тому, що число валентних електронів зв'язків має точно дорівнювати подвоєному числу зв'язків, і всі ці електрони мають бути спареними. Наслідком цього є так звана *характеристичність* зв'язків, тобто збереження у зв'язках між певними атомами майже незмінних властивостей (енергії, довжини тощо) у разі переходу від однієї сполуки до іншої. До сполук з валентними зв'язками належать сполуки вуглецю без спряжених зв'язків та більшість сполук елементів перших періодів, які утворюються за рахунок перекривання s - та p -орбіталей.

Проте існує багато хімічних сполук, утворення яких не можна пояснити за допомогою локалізованих між атомами спільних електронних пар. Серед них є досить прості молекули (O_2 , NO) і величезне число простих речовин та хімічних сполук, у яких електрони зв'язків розосереджені (делокалізовані) уздовж усієї системи (наприклад, у металах) або охоплюють декілька атомів (наприклад, у бензолі). На відміну від валентних сполук у сполуках з так званими *орбітальними* зв'язками, неможливо виділити окремі зв'язки, які попарно сполучали б окремі атоми між собою. Отже, хоча атоми разом становлять стійку систему, між ними не існує хімічних зв'язків у класичному розумінні. У таких системах зв'язок має невалентний, орбітальний характер.

За методом валентних зв'язків не можна пояснити причини існування і властивості низки стійких, досить простих за складом частинок. Насамперед це стосується молекулярного іона водню H_2^+ . Енергія зв'язку в цій частинці дорівнює 256 кДж/моль. Атоми водню в ній сполучені за допомогою тільки одного електрона. Це суперечить уявленню методу валентних зв'язків, згідно з яким зв'язок має бути двоелектронним.

Іншим прикладом, який важко пояснити, користуючись поняттями методу валентних зв'язків, є парамагнетизм кисню (рідкий кисень притягується магнітом), що свідчить про наявність неспарених електронів у молекулі O_2 , і водночас енергія зв'язку в цій молекулі відповідає його подвійності. Виходячи з будови атома кисню $1s^2 2s^2 2p^4$, в якого є дві одноелектронні орбіталі, його молекулу можна зобразити так: $:\ddot{O}::\ddot{O}:$, але тоді в ній відсутні неспарені електрони, і молекула кисню не може мати парамагнітних властивостей.

Парамагнетизм зумовлений наявністю в частинках речовини (атомах, іонах, молекулах) неспарених електронів. Поодинокий електрон, який рухається в полі ядра атома, еквівалентний магніту і характеризується певним магнітним моментом. Якщо орбіталь атома зайнята двома електронами, то сумарний магнітний момент дорівнює нулю, оскільки другий електрон має однаковий за значенням, але протилежно спрямований магнітний момент. Отже, парамагнітними є лише ті атоми, іони або молекули, які мають частково заповнені орбіталі. Парамагнітні речовини поведуться подібно до молекулярних магнітів: у зовнішньому магнітному полі вони орієнтуються вздовж його силових ліній і втягуються в це поле. Діамагнітні речовини, які не мають неспарених електронів, навпаки, виштовхуються з магнітного поля.

Важко також зрозуміти зміну енергії зв'язку в разі відривання електрона і перетворення молекули F_2 (159 кДж/моль) на іон F_2^+ (318 кДж/моль), молекули O_2 (498,4 кДж/моль) — на іон O_2^+ (642,8 кДж/моль), а в разі перетворення молекули N_2 на іон N_2^+ енергія зв'язку зменшується від 945,3 до 842,7 кДж/моль.

Ці та деякі інші факти можна пояснити на основі нового підходу до розуміння природи хімічного зв'язку. Таким плідним квантово-механічним підходом виявився запропонований Р. С. Маллікеном *метод молекулярних орбіталей*.



Роберт Сандерсон Маллікен

Роберт Сандерсон Маллікен (1896–1986) — американський фізикохімік. Наукові праці в основному присвячені квантовій хімії, молекулярній спектроскопії, теорії валентності, розділенню ізотопів. Спільно з Ф. Хундом та Ю. П. Вігнером (1902–1990) створив теорію молекулярних спектрів. Один із творців основного методу квантової хімії — методу молекулярних орбіталей (1928–1932). Запровадив (1932) термін «молекулярна орбіталь». Поширив цей метод на багатоатомні молекули. Використав теорію симетрії для класифікації молекулярних орбіталей. Застосував ЕОМ для розрахунків π -електронних систем. За його участю створено кілька поколінь машинних програм, за допомогою яких було здійснено неемпіричні розрахунки різних сполук. Лауреат Нобелівської премії (1966).

В основу цього методу покладено уявлення про те, що будову молекули як цілісного просторового угруповання хімічно зв'язаних атомів слід розглядати подібно до будови атома. В атомах електрони розміщуються шарами на атомних електронних орбіталах навколо ядер. Молекулу уявляють як багатоцентрове угруповання хімічно зв'язаних атомів, ядра яких утворюють каркас молекули. У полі такого ядерного каркасу також шарами, як і в атомі, на утворених молекулярних орбіталах розміщуються електрони зв'язків. На відміну від методу валентних зв'язків, за яким зв'язок розглядають як двоелектронний, дво-

центровий, локалізований у просторі між атомами, а самі атоми значною мірою зберігають свою будову, за методом молекулярних орбіталей зв'язок вважають гранично делокалізованим і багатоцентровим — *орбітальним зв'язком*.

Метод молекулярних орбіталей розглядає молекулу як сукупність ядер і електронів, у якій кожний електрон рухається в полі всіх інших електронів і ядер.

У молекулі, яка складається з кількох атомів, системі атомних ядер відповідає набір молекулярних енергетичних рівнів. Кожному рівню відповідає одна або кілька молекулярних орбіталей, так само, як кожному енергетичному рівню атома може відповідати одна або кілька атомних орбіталей.

Квантова теорія накладає певні обмеження на кількість орбіталей, що відповідають кожному молекулярному енергетичному рівню, причому на кожній такій орбіталі також може перебувати не більше двох електронів. Маючи відомості про систему молекулярних орбіталей та заповнюючи електронами орбіталі в послідовності підвищення їхніх енергетичних рівнів, а також ураховуючи принцип Паулі та правило Хунда, можна скласти електронну конфігурацію молекули.

Просторовий розподіл електронів на молекулярних орбіталях зазвичай описують за допомогою відповідних орбіталей. Молекулярні орбіталі, які будують на основі атомних і описують хвильовими функціями, можна обчислити тільки приблизно із застосуванням математичної процедури, яка полягає в тому, що молекулярна орбіталь утворюється як *лінійна комбінація атомних орбіталей (ЛКАО)*. Ця процедура добре відома з алгебри і полягає в додаванні або відніманні двох рівнянь, у результаті чого одержують третє.

Якщо символом Ψ_{MO} позначити хвильову функцію молекулярної орбіталі, а символами Ψ_A і Ψ_B — хвильові функції двох ізольованих атомних орбіталей, то внаслідок алгебричного додавання останніх одержимо хвильові функції молекулярних орбіталей, одна з яких утворюється в разі взаємного підсилення хвильових функцій атомних орбіталей (рис. 5.26):

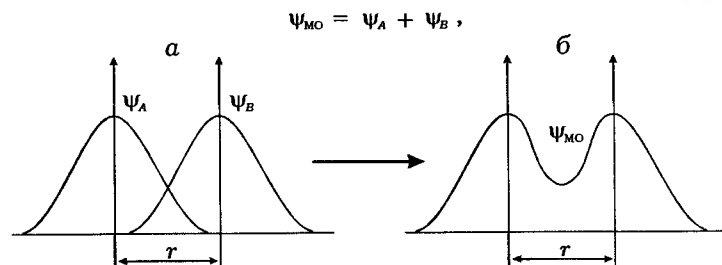


Рис. 5.26. Хвильові функції атомних (а) та молекулярної (б) орбіталей за умови взаємного підсилення хвильових функцій атомних орбіталей

а друга — у разі взаємного їх ослаблення (рис. 5.27):

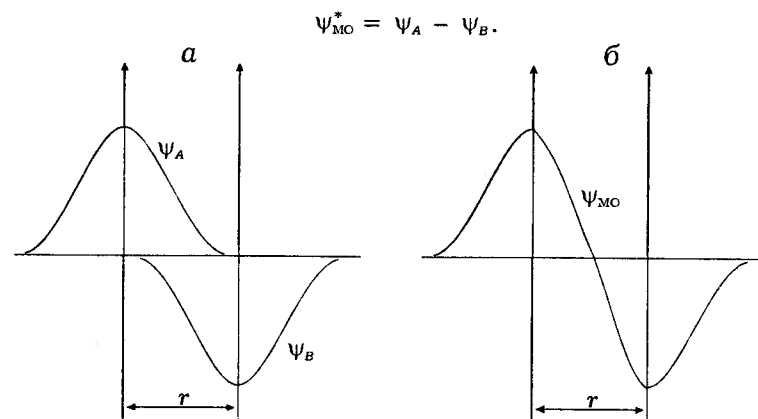


Рис. 5.27. Хвильові функції атомних (а) та молекулярної (б) орбіталей за умови взаємного ослаблення хвильових функцій атомних орбіталей

Найпростіший варіант, коли A і B — атоми водню, Ψ_A і Ψ_B — хвильові функції $1s$ -орбіталей.

Важливим є питання про розподіл ймовірності перебування електрона на молекулярній орбіталі. Згадаймо, що ймовірність перебування електрона в певній точці простору пов'язана з квадратом хвильової функції Ψ^2 , тому найімовірніше перебування електрона на молекулярній орбіталі має визначатись значенням Ψ_{MO}^2 . У разі додавання атомних хвильових функцій з утворенням молекулярної її квадрату відповідає вираз

$$\Psi_{MO}^2 = (\Psi_A + \Psi_B)^2 = \Psi_A^2 + \Psi_B^2 + 2\Psi_A\Psi_B.$$

Коли ж Ψ_{MO} утворюється внаслідок віднімання від хвильової функції однієї атомної орбіталі хвильової функції іншої, у виразі Ψ_{MO}^2 перед доданком $2\Psi_A\Psi_B$ з'являється знак «-»:

$$\Psi_{MO}^{2*} = (\Psi_A - \Psi_B)^2 = \Psi_A^2 + \Psi_B^2 - 2\Psi_A\Psi_B.$$

Перші два доданки Ψ_A^2 і Ψ_B^2 в обох рівняннях можна розглядати як ймовірність перебування електрона біля ядер атомів A і B . Доданок $2\Psi_A\Psi_B$ відображає взаємодію або перекривання атомних орбіталей. Знак «+» перед ним свідчить про збільшення електронної густини в між'ядерному просторі та про утворення

хімічного зв'язку між атомами, тому функцію $\Psi_{\text{МО}}$ називають **зв'язувальною молекулярною орбіталлю**.

Якщо ж перед доданком $2\Psi_A\Psi_B$ стоїть знак «-», то електронна густина між ядрами зменшується, зв'язок не утворюється, і таку функцію називають **розпушувальною молекулярною орбіталлю**.

Схематично для атомів водню, що взаємодіють, це можна зобразити так (рис. 5.28):

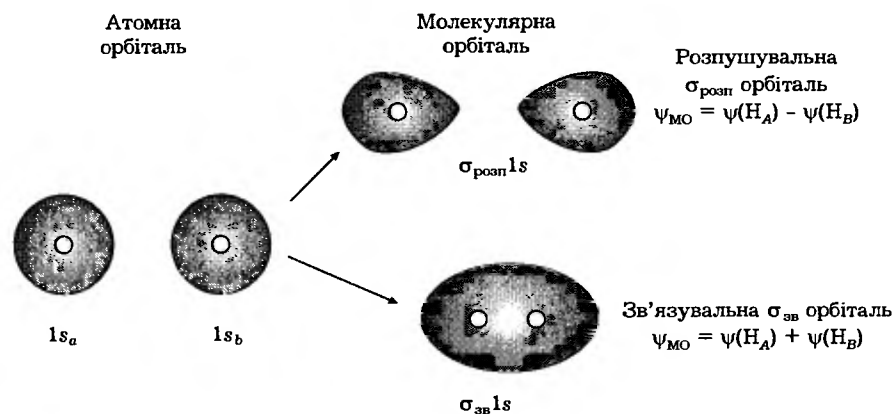


Рис. 5.28. Схема утворення зв'язувальної та розпушувальної молекулярних σ -орбіталей

Електронні пари або неспарені електрони можуть розміщуватись і на зв'язувальній, і на розпушувальній молекулярних орбіталях у міру зростання енергії. Зв'язувальні орбіталі мають меншу енергію, ніж атомні орбіталі, з яких вони утворюються, а розпушувальні — більшу.

Так, енергія зв'язувальної орбіталі в молекулі водню на 4,5 еВ нижча від початкового рівня $1s$ -орбіталей ізолюваних атомів, а розпушувальної — приблизно на стільки само вища.

Графічно це відображають енергетичними діаграмами, за допомогою яких пояснюють природу хімічного зв'язку в молекулах з погляду методу молекулярних орбіталей.

На осі ординат на таких діаграмах відкладають значення енергії (енергетична вісь) і виділяють три поля. На першому і на третьому полях відкладають значення енергетичних рівнів атомних орбіталей, на другому (середньому) — значення енергетичних рівнів молекулярних орбіталей.

Енергетичну діаграму молекули водню наведено на рис. 5.29.

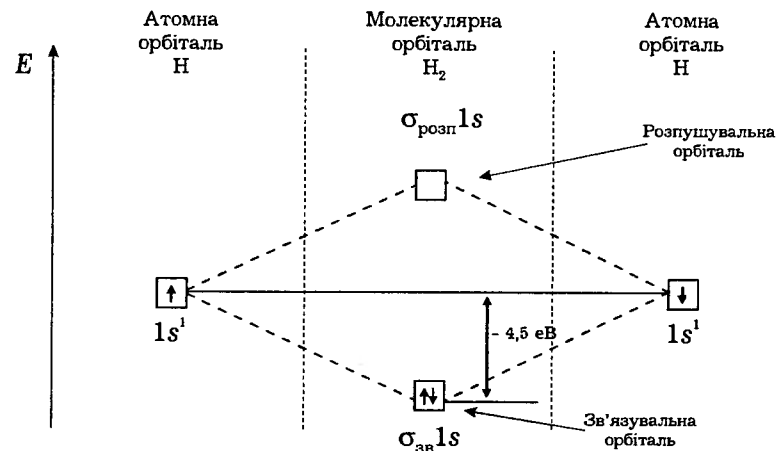


Рис. 5.29. Енергетична діаграма утворення молекулярних орбіталей у молекулі водню

Оскільки зв'язок у молекулі H_2 належить до σ -типу, то зв'язувальну орбіталь позначають $\sigma_{\text{зв}}1s$ (сигма-зв'язувальна молекулярна орбіталь, що виникає з $1s$ -атомних орбіталей водню). Розпушувальну орбіталь позначають $\sigma_{\text{розп}}1s$ (сигма-розпушувальна молекулярна орбіталь, що виникає з $1s$ -атомних орбіталей водню). Процес утворення молекули водню можна описати виразом:

$$2\text{H} [1s] = \text{H}_2 [(\sigma_{\text{зв}}1s)^2].$$

Звідси випливає, що два електрони, які в ізолюваних атомах водню перебували на $1s$ -орбіталях, в утвореній молекулі H_2 розміщуються на зв'язувальній орбіталі $\sigma_{\text{зв}}$. Згідно з енергетичною діаграмою утворення молекули H_2 з атомів супроводжується виділенням енергії.

Коли молекула водню перебуває в нормальному стані, електронна пара зв'язку розміщується на зв'язувальній молекулярній орбіталі, а розпушувальна орбіталь залишається вільною. У разі поглинання молекулою деякої кількості енергії відбувається її збудження, електрони мали б переміститись на розпушувальну орбіталь, але оскільки її енергія вища за енергію атомних орбіталей, то зв'язок розривається, електрони переміщуються на атомні орбіталі, і молекула розщеплюється на атоми.

Загалом за умови однакового числа електронів на зв'язувальних і розпушувальних молекулярних орбіталях молекула утворитися не може — розпушувальні електрони її більше руйнують, ніж зв'язувальні стабілізують, тому, зокрема, не може існувати молекула He_2 , що має однакове число зв'язувальних і

розпушувальних електронів, але існує молекулярний іон He_2^+ , в якого число зв'язувальних електронів на одиницю більше, ніж розпушувальних: $\text{He}_2^+[(\sigma_{\text{зв}}1s)^2(\sigma_{\text{розп}}1s)^1]$ ($E_{\text{He}_2^+} = 230$ кДж/моль).

З огляду на це зрозуміло стає причина існування молекулярного іона H_2^+ , в якому єдиний електрон займає зв'язувальну молекулярну орбіталь: $\text{H}_2^+[(\sigma_{\text{зв}}1s)]$.

Загалом молекулярні орбіталі в багатоатомній системі мають такі властивості: 1) кожен електрон зв'язку в молекулі характеризується хвильовою функцією $\Psi_{\text{МО}}$, квадрат якої $\Psi_{\text{МО}}^2$ передає ймовірність перебування його в певній точці простору; хвильові функції називають **молекулярними орбіталями в багаточентровій системі молекули**, електрон переміщується в полі всіх її ядер; 2) кожна молекулярна орбіталь має власну енергію; 3) молекулярні орбіталі виникають внаслідок додавання хвильових функцій атомних орбіталей:

$$\Psi_{\text{МО}} = \sum_{i=1}^n c_i \Psi_i,$$

де c_i — коефіцієнт; Ψ_i — хвильові функції атомних орбіталей; цю операцію називають **лінійною комбінацією атомних орбіталей**; число утворених молекулярних орбіталей відповідає сумі початково використаних атомних орбіталей; 4) енергія молекулярної орбіталі найменша (а зв'язок найміцніший) за умови максимального перекривання атомних орбіталей, які її утворюють; 5) енергія молекулярної орбіталі найменша, коли в її утворенні беруть участь однакові або близькі за енергією атомні орбіталі; 6) як атомні, так і молекулярні орбіталі утворюють послідовні молекулярні рівні, розміщення на них електронів відбувається в послідовності збільшення енергії; 7) розміщення електронів як на атомних, так і на молекулярних орбіталях відповідає принципу Паулі та правилу Хунда.

Двохатомні гомоядерні молекули елементів другого періоду. В разі утворення двухатомних молекул елементів другого періоду в побудові молекулярних орбіталей беруть участь атомні $2s$ - і $2p$ -орбіталі, тому, зазвичай, енергетична діаграма ускладнюється порівняно з найпростішою системою — молекулою водню.

Тут з $2s$ -орбіталей виникають дві молекулярні: зв'язувальна $\sigma_{\text{зв}}2s$ і розпушувальна $\sigma_{\text{розп}}2s$. З $2p$ -орбіталей утворюються молекулярні орбіталі двох типів. З двох атомних $2p_x$ -орбіталей, розміщених уздовж осі x , виникають зв'язувальна $\sigma_{\text{зв}}2p_x$ і розпушувальна $\sigma_{\text{розп}}2p_x$ молекулярні орбіталі, або просто $\sigma_{\text{зв}}x$ і $\sigma_{\text{розп}}x$, а з $2p_z$ - і $2p_y$ -атомних орбіталей, як і за методом валентних зв'язків,

виникають дві зв'язувальні $\pi_{\text{зв}}2p_y$ і $\pi_{\text{зв}}2p_z$ та відповідні їм розпушувальні молекулярні орбіталі $\pi_{\text{розп}}2p_y$ і $\pi_{\text{розп}}2p_z$, які інакше можна позначити $\pi_{\text{зв}}y$, $\pi_{\text{зв}}z$ та $\pi_{\text{розп}}y$, $\pi_{\text{розп}}z$ (рис. 5.30, 5.31).

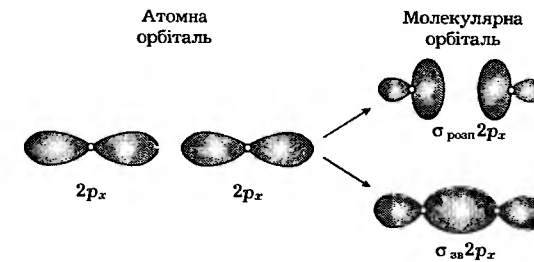


Рис. 5.30. Схема утворення зв'язувальної та розпушувальної $\sigma 2p_x$ -молекулярних орбіталей

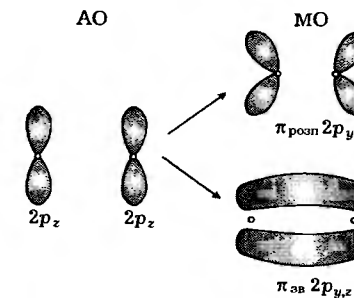


Рис. 5.31. Схема утворення зв'язувальної та розпушувальної $\pi 2p_{y,z}$ -молекулярних орбіталей

Молекулярні орбіталі розміщуються в такій енергетичній послідовності: $\sigma_{\text{зв}}1s < \sigma_{\text{розп}}1s < \sigma_{\text{зв}}2s < \sigma_{\text{розп}}2s < \sigma_{\text{зв}}2p_x < \pi_{\text{зв}}2p_y = \pi_{\text{зв}}2p_z < \pi_{\text{розп}}2p_y = \pi_{\text{розп}}2p_z < \sigma_{\text{розп}}2p_x$.

Треба зазначити, що для елементів початку другого періоду — В, С, N, для яких атомні $2s$ - і $2p$ -орбіталі енергетично дуже близькі, молекулярні орбіталі $\pi_{\text{зв}}2p_y$ і $\pi_{\text{зв}}2p_z$ розміщуються нижче від $\sigma_{\text{зв}}2p_x$ -молекулярної орбіталі, а в молекулах кисню і фтору, атоми яких досягли межі стиснення, p -міжелектронне відштовхування зростає, і σ -зв'язок стає міцнішим, ніж π -зв'язок, тому електрони зв'язків спочатку займають орбіталь $\sigma_{\text{зв}}2p_x$, а вже потім — $\pi_{\text{зв}}2p_y$ і $\pi_{\text{зв}}2p_z$.

Енергетична діаграма рівнів молекулярних орбіталей двухатомних молекул елементів другого періоду набуває вигляду, наведеного на рис. 5.32 (тут і далі замість комірки орбіталей позначено рискою).

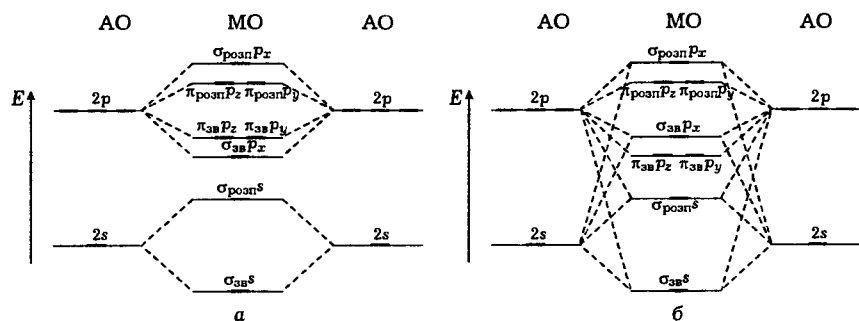
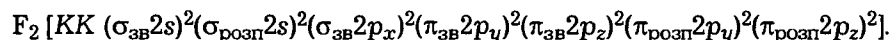
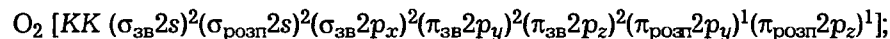
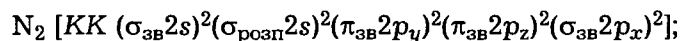


Рис. 5.32. Енергетична діаграма рівнів двохатомних молекул елементів другого періоду за значної (а) та незначної (б) різниці енергій 2s- і 2p-орбіталей

1s-Рівень (K-рівень), внеском якого в утворення зв'язку в двохатомних молекулах елементів другого періоду можна знехтувати, в молекулярних електронних формулах позначають символом K:



Отже, енергетичні діаграми молекул N₂, O₂, F₂ та (Ne₂) можна подати так:

Молекула	N ₂	O ₂	F ₂	(Ne ₂)
Енергетична діаграма	— —	↑ ↑	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
	↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Кратність зв'язку	3	2	1	0
Між'ядерна відстань, пм	110	121	142	—
Енергія зв'язку, кДж/моль	946	494	159	—

Кратність зв'язку (Кр. зв.) визначають за таким співвідношенням:

$$\text{Кр. зв.} = \frac{\text{Число зв'язувальних електронів} - \text{Число розпушувальних електронів}}{2}$$

Звідси кратність зв'язку для молекул N₂, O₂, F₂ і (Ne₂) становитиме:

$$\text{Кр. зв. } N_2 = \frac{8-2}{2} = 3; \text{ Кр. зв. } O_2 = \frac{8-4}{2} = 2;$$

$$\text{Кр. зв. } F_2 = \frac{8-6}{2} = 1; \text{ Кр. зв. } (Ne_2) = \frac{8-8}{2} = 0.$$

Зі збільшенням числа зв'язувальних електронів на одиницю кратність зв'язку зростає на 0,5, а зі збільшенням числа розпушувальних електронів на одиницю, як і зі зменшенням числа зв'язувальних електронів на одиницю, кратність зв'язку зменшується на 0,5. Зі збільшенням кратності зв'язку зменшується його довжина і зростає енергія, зі зменшенням кратності енергія зв'язку зменшується.

Так, якщо молекула N₂ перетворюється на молекулярний іон N₂⁺, то відривається зв'язувальний електрон і кратність зв'язку зменшується на 0,5:

$$\text{Кр. зв. } N_2^+ = \frac{7-2}{2} = 2,5.$$

Якщо молекула N₂ перетворюється на молекулярний іон N₂⁻, то електрон переходить на π_{розп}2p-розпушувальну молекулярну орбіталь, і кратність зв'язку також зменшується на 0,5:

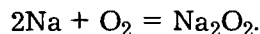
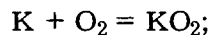
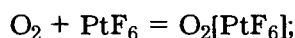
$$\text{Кр. зв. } N_2^- = \frac{8-3}{2} = 2,5,$$

тобто у цьому разі молекула стійкіша (має меншу довжину зв'язку і більшу енергію) порівняно з молекулярними іонами N₂⁺ і N₂⁻:

Молекулярний іон	N_2^+	N_2^-	O_2^+	O_2^-	O_2^{2-}
Енергетична діаграма	—	—	↑	—	↑
	—	↑	—	↑	↑
	↑	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑	↑
Енергія зв'язку, кДж/моль	842,7	744,8	642,8	394	139
Між'ядерна відстань, пм	111	125	112	134	148

У молекулі O_2 на два електрони більше, ніж у молекулі N_2 . Ці два електрони розміщуються по одному на двох однакових за енергією розпушувальних молекулярних орбіталях $\pi_{розп}2p_y$ і $\pi_{розп}2p_z$ згідно з правилом Хунда. Саме наявністю двох неспарених електронів у молекулі O_2 і пояснюють парамагнітні властивості кисню.

З молекули O_2 можна одержати молекулярні іони O_2^+ , O_2^- , O_2^{2-} , причому вони входять до складу реальних сполук $O_2^+[PtF_6]^-$, $K^+[O_2]^-$, $Na_2^+[O_2]^{2-}$:



Очевидно, що під час утворення іона O_2^+ електрон відривається з розпушувальної (найвищої за енергією) молекулярної орбіталі $\pi_{розп}2p_y$ або $\pi_{розп}2p_z$, кратність зв'язку збільшується:

$$\text{Кр. зв. } O_2^+ = \frac{8-3}{2} = 2,5.$$

Навпаки, під час утворення іонів O_2^- і O_2^{2-} електрони переходять на розпушувальні орбіталі, кратність зв'язку зменшується:

$$\text{Кр. зв. } O_2^- = \frac{8-5}{2} = 1,5;$$

$$\text{Кр. зв. } O_2^{2-} = \frac{8-6}{2} = 1,$$

тому розглянуті частинки розмістяться в послідовності зменшення енергії зв'язку так:

$$E(O_2^+) > E(O_2) > E(O_2^-) > E(O_2^{2-}),$$

а довжина зв'язку буде найбільшою в іоні O_2^{2-} .

Подібно як і для кисню, можна передбачити зміну енергії зв'язку в разі перетворення молекули F_2 на іон F_2^+ або F_2^- .

Так, за методом молекулярних орбіталей було пояснено зміни енергій зв'язків деяких частинок, їхніх магнітних властивостей, що було неможливо зробити за методом валентних зв'язків.

Двохатомні гетероядерні молекули. Енергетичні діаграми молекулярних орбіталей гетероядерних молекул (складених з різних атомів) подібні до діаграм гомоядерних молекул. Відмінність полягає в тому, що вихідні атомні орбіталі більш електронегативного елемента роблять більший внесок у зв'язувальні орбіталі, а менш електронегативного — у розпушувальні, тому електрони зв'язків у молекулі більшою мірою зосереджуються біля ядра електронегативнішого елемента, і зв'язок стає полярним.

Прикладами можуть бути молекули NO , CO , іон CN^- . В енергетичних діаграмах таких частинок вихідні атомні орбіталі розміщують на різних рівнях (рис. 5.33):

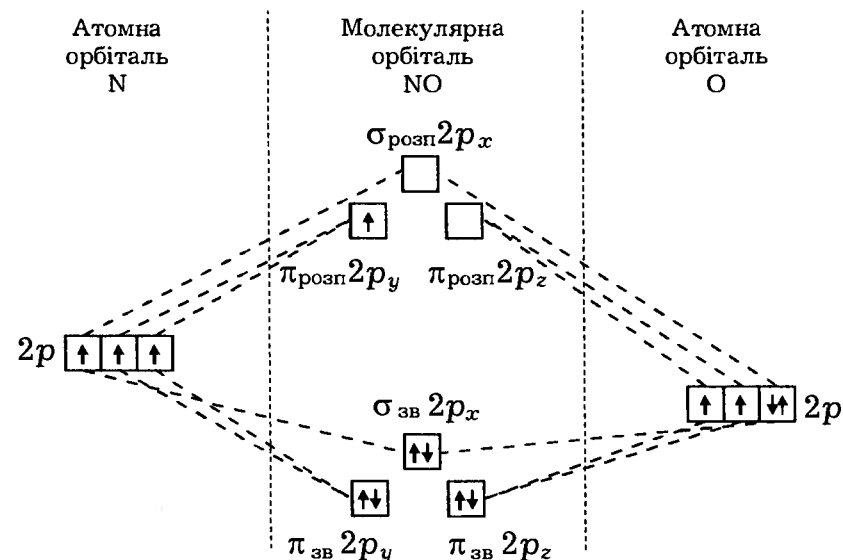


Рис. 5.33. Енергетична діаграма утворення молекули NO

$$\text{NO} [KK(\sigma_{\text{зв}}2s)^2(\sigma_{\text{розп}}2s)^2(\pi_{\text{зв}}2p_y)^2(\pi_{\text{зв}}2p_z)^2(\sigma_{\text{зв}}2p_x)^2(\pi_{\text{розп}}2p_y)^1];$$

$$\text{Кр. зв.} = \frac{8-3}{2} = 2,5;$$

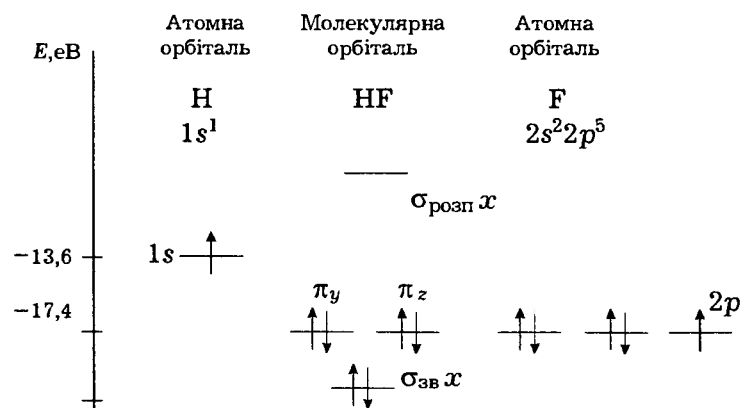
$$\text{CO} [KK(\sigma_{\text{зв}}2s)^2(\sigma_{\text{розп}}2s)^2(\pi_{\text{зв}}2p_y)^2(\pi_{\text{зв}}2p_z)^2(\sigma_{\text{зв}}2p_x)^2];$$

$$\text{Кр. зв.} = \frac{8-2}{2} = 3.$$

Молекула CO має таку саму електронну будову, як і молекула N₂ — це *ізоелектронні* молекули. Кратність зв'язків у обох молекулах дорівнює трьом, тому й енергія кожної з них має однаковий порядок: $E(\text{CO}) = 1069$ кДж/моль, $E(\text{N}_2) = 946$ кДж/моль. Однак молекула N₂ неполярна, а молекула CO малополярна.

У молекулі NO на розпушувальній молекулярній орбіталі розміщений один неспарений електрон, тому вона, як і молекула O₂ — парамагнітна. Молекулам NO та O₂ не властива димеризація з утворенням димерів N₂O₂ і O₄, оскільки неспарені електрони перебувають на розпушувальних молекулярних орбіталях.

Крім зв'язувальних і розпушувальних молекулярних орбіталей у молекулах можуть утворюватися також так звані *незв'язувальні* орбіталі. Такі орбіталі є, власне, або атомними, або гібридизованими. Електрони, які на них розміщені, не роблять помітного внеску в утворення зв'язків. Прикладами наявності таких орбіталей можуть бути молекули галогеноводнів. Так, у молекулі HF зв'язувальна і розпушувальна молекулярні орбіталі виникають з 1s-орбіталі атома водню і 2p_x-орбіталі атома фтору, а орбіталі 2p_y- та 2p_z-орбіталі атома фтору належать до незв'язувальних, їх позначають π_y і π_z. Електрони на незв'язувальних орбіталях не враховують під час обчислення кратності зв'язку:



У табл. 5.6 наведено дані для зіставлення енергій дисоціації та між'ядерних відстаней у деяких молекулах та утворених ними молекулярних іонах.

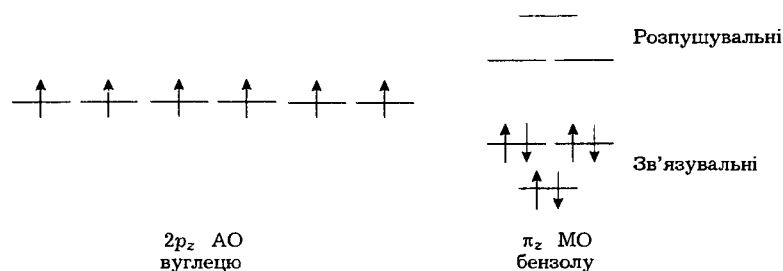
Таблиця 5.6. Енергія дисоціації $E(x)$ за температури 0°C і між'ядерні відстані d двоатомних молекул та іонів

Молекула, іон	$E(x)$, кДж/моль	d , пм	Молекула, іон	$E(x)$, кДж/моль	d , пм
Ag ₂	161	268	HCl	(431,6)	127
As ₂	(385)*	241	HF	(565,7)	92
Au ₂	226	247	HI	(298,3)	161
B ₂	276	159	HO	(427,8)	97
Br ₂	190,1	228	He ₂ ⁺	230	108
Br ₂ ⁺	316	—	I ₂	148,8	266
Br ₂ ⁻	82	—	I ₂ ⁺	250	—
C ₂	602	124	I ₂ ⁻	102	—
C ₂ ⁺	527	—	K ₂	54	392
C ₂ ⁻	696,8	—	Li ₂	99	267
CN	(761)	117	Li ₂ ⁺	121	—
CN ⁺	439	—	N ₂	(946)	110
CN ⁻	1 003	114	N ₂ ⁺	842,7	111
CO	1 069	128	N ₂ ⁻	744,8	125
CO ⁺	805,4	—	NO	(631,6)	115
Cl ₂	(242,6)	199	NO ⁺	1 046	106
Cl ₂ ⁺	388	189	Na ₂	(71)	308
Cl ₂ ⁻	120	—	O ₂	(494)	120,7
Cs ₂	(38)	430	O ₂ ⁺	642,8	112
Cu ₂	197	220	O ₂ ⁻	394	134
F ₂	(159)	141	P ₂	(489,1)	189
F ₂ ⁺	320	133	P ₂ ⁺	427	199
F ₂ ⁻	117	—	S ₂	(425,5)	189
H ₂	432,1	74	S ₂ ⁺	518	183
H ₂ ⁺	255,7	108	S ₂ ⁻	544	—
H ₂ ⁻	15	—	Se ₂	305	216
HBr	(366,1)	141	Te ₂	259	256

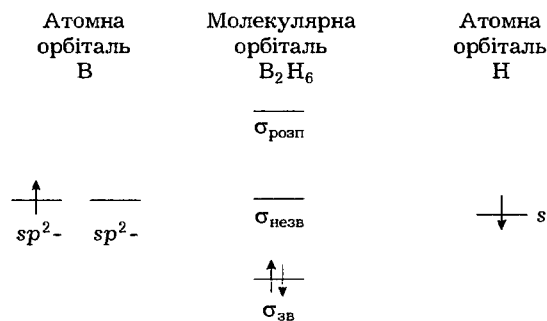
* У дужках наведено значення $E(x)$ за температури 25°C.

Метод молекулярних орбіталей дає змогу розглядати не лише всі орбіталі молекули загалом, а й виділяти певні молекулярні фрагменти. Особливо плідним виявився варіант методу МО ЛКАО, запропонований Е. А. А. Й. Хюккелем (1896–1980), для обчислення енергій і хвильових функцій електронів, які утворюють делокалізовані π-зв'язки.

Наприклад, у молекулі бензолу, де шість атомів вуглецю утворюють зв'язки між собою та атомом водню в одній площині, у кожного атома вуглецю ще залишається по одній атомній одноелектронній $2p_z$ -орбіталі. Взаємодіючи між собою, останні утворюють три зв'язувальні і три розпушувальні молекулярні орбіталі. Шість електронів розміщуються на зв'язувальних орбіталях, що спричинює стабілізацію молекули загалом. Віднести ж ці електрони до якихось певних зв'язків між двома атомами неможливо, оскільки утворені π -зв'язки делокалізовані:



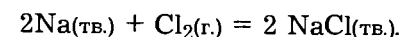
Так само можна пояснити стійкість трицентрового зв'язку в сполуках типу B_2H_6 з дефіцитом електронів, де з двох орбіталей кожного атома бору, на яких розміщується тільки один електрон, та з однієї одноелектронної орбіталі атома водню утворюються три молекулярні орбіталі, а електронна пара зв'язку розміщується на зв'язувальній орбіталі:



Підсумовуючи викладене, зазначимо, що методи валентних зв'язків та молекулярних орбіталей не суперечать один одному, й в кожному конкретному випадку треба використовувати такий підхід, який повніше відображає і пояснює властивості речовини. Метод валентних зв'язків більш наочний для пояснення просторової будови молекул, а метод молекулярних орбіталей краще відображає енергетичні, магнітні властивості частинок та їхню реакційну здатність, тому для пояснення властивостей реальних молекул слід використовувати обидва ці методи.

§ 8. Іонний зв'язок

Утворення і властивості іонного зв'язку. Сполуки з іонним типом зв'язку утворюються в результаті взаємодії елементів, атоми яких значно різняться електронегативністю. Як уже зазначалося, іонний зв'язок виникає за умови, що різниця між значеннями електронегативностей елементів перевищує 1,9. Якщо ж ця різниця менша за 1,9, то зв'язок має ковалентний характер. Наприклад, натрій бурхливо реагує з хлором, внаслідок чого утворюється хлорид натрію, що має іонну кристалічну будову ($\chi_{Cl} - \chi_{Na} = 3,0 - 0,9 = 2,1 > 1,9$):

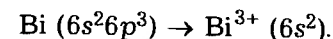
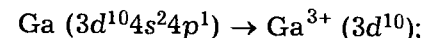
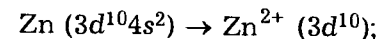
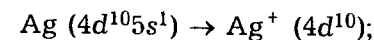


Початкові теоретичні уявлення про іонний зв'язок запровадив В. Коссель. Суть його поглядів полягає в таких основних твердженнях: 1) під час взаємодії двох атомів один з них віддає електрон і перетворюється на позитивно заряджений іон ($M - 1e^- = M^+$) — катіон, інший атом приєднує електрон і перетворюється на негативно заряджений іон ($A + 1e^- = A^-$) — аніон; 2) іони з протилежними зарядами електростатично притягуються один до одного й утворюють стійку сполуку з іонним зв'язком.

Хлорид натрію $NaCl$ є типовим прикладом іонної сполуки. Такі процеси перетворення атомів на іони виявляються енергетично вигідними тоді, коли атом, що віддає електрон, має низьку енергію іонізації, а атом, що його приєднує, — велику спорідненість до електрона.

У реакціях, внаслідок яких утворюються сполуки з іонним типом зв'язку, атоми намагаються набути найстійкішої електронної конфігурації. Так, одноатомні аніони F^- , Cl^- , Br^- та деякі катіони (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+}) мають будову зовнішнього електронного шару атомів найближчого інертного газу (ns^2np^6).

У складніших випадках утворення катіонів пов'язують з відносним підвищенням стійкості їхніх повністю сформованих енергетичних підрівнів:



Отже, прості катіони найлегше утворюють лужні та лужноземельні метали. Вони мають великі атомні радіуси і низькі значення енергії іонізації I , що лежать у межах 375–520 кДж/моль. На прості одноатомні аніони перетворюються атоми р-елементів VII групи, які мають найбільшу спорідненість до електрона $E_{\text{сп}} = 320 \dots 350$ кДж/моль. Водночас раніше зазначалось, що утворення двох- та багатозарядних одноатомних аніонів типу O^{2-} , S^{2-} , N^{3-} з відповідних однозарядних іонів виявляється енергетично невигідним процесом внаслідок виникнення значних сил електростатичного відштовхування.

Згідно з квантово-механічними розрахунками приєднання другого та подальших електронів до атомів неметалів виявляється неможливим, тому одноатомні багатозарядні аніони не можуть уособлено виокремлюватись навіть у кристалічних оксидах типу Na_2O чи CaO . Навпаки, існування багатоатомних аніонів типу SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} та інших енергетично можливе, оскільки в цьому разі відбувається розподіл надлишку електронів між кількома атомами, що призводить до зменшення на окремих атомах значення негативного заряду.

В основу іонного зв'язку покладено переважно *електростатичну* взаємодію між іонами, тому, на відміну від ковалентного, іонний зв'язок характеризується *ненапрявленістю* та *ненасиченістю*.

Ненапрявленість іонного зв'язку зумовлена тим, що електричне поле кожного іона, який уявно можна розглядати як заряджену сферу, поширюється у просторі в усіх напрямках.

Ненасиченість іонного зв'язку пов'язана з тим, що в результаті взаємодії двох протилежно заряджених іонів їхні електричні поля компенсуються не повністю, тому можливе притягання цих іонів у інших напрямках (рис. 5.34).

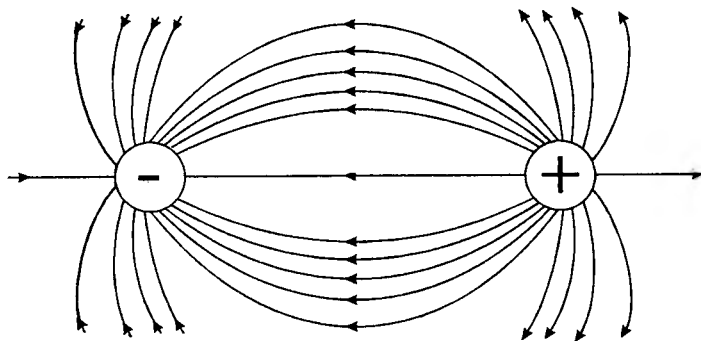


Рис. 5.34. Розподіл електричних силових полів двох протилежно заряджених іонів

У результаті кожний іон оточує себе іонами протилежного заряду.

Сполуки з іонним типом зв'язку у вигляді молекул не існують ні в твердому стані, в якому вони мають іонну кристалічну ґратку, ні в розчині, де вони дисоціюють на іони під впливом полярних молекул розчинника. Нестійкі молекули іонних сполук (NaCl , LiCl та ін.), а також їхні асоціати можна виявити тільки в газовому стані за високих температур.

На відміну від ковалентних сполук число координованих (які формують найближче оточення) навколо кожного іона частинок протилежного заряду в іонних кристалах (координаційне число — к. ч.) визначається насамперед не специфікою електронної будови атома елемента, а співвідношенням розмірів іонів, що намагаються оточити себе максимально можливим числом протилежно заряджених частинок. За співвідношення радіусів іонів 0,41–0,73 має місце октаедрична взаємна координація іонів (к. ч. = 6); за співвідношення 0,73–1,37 — кубічна (к. ч. = 8). Наприклад, у кристалічній ґратці NaCl кожен іон натрію оточений шістьма іонами хлору, що мають протилежний заряд ($r_i(\text{Na}^+)/r_i(\text{Cl}^-) = 98 \text{ пм}/181 \text{ пм} = 0,53$) (рис. 5.35).

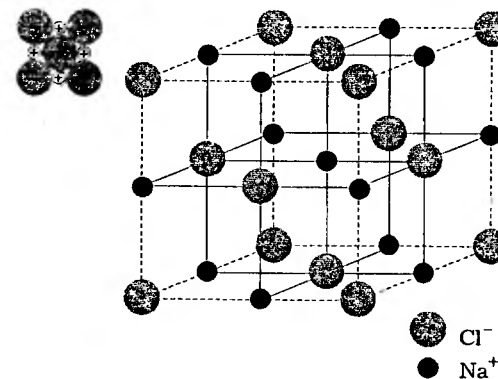


Рис. 5.35. Кристалічна ґратка хлориду натрію

Розміри іонів. Радіуси катіонів r_k та аніонів r_a , як і атомні радіуси, є умовними величинами. Їх обчислюють, вимірявши відстані між ядрами атомів у кристалах хімічних сполук з іонною структурою. Оскільки відстань між ядрами $r = r_k + r_a$, то, визначивши незалежним способом радіуси іонів одного або двох найхарактерніших для іонних сполук елементів, можна знайти й інші. Так було знайдено радіуси аніонів фтору $r(\text{F}^-) = 133 \text{ пм}$ та кисню $r(\text{O}^{2-}) = 136 \text{ пм}$, а за ними та між'ядерними відстанями розраховували розміри решти іонів.

Такий спосіб розрахунку дає змогу обчислити значення навіть формальних іонних радіусів елементів та їхніх станів, які не відповідають іонним сполукам, наприклад гіпотетичних іонів O^{6+} ($r_k = 9$ пм), Cl^{7+} ($r_k = 26$ пм). Формальні іонні радіуси і відповідні їм заряди не мають визначеного фізичного змісту, але корисні як корелятивні параметри.

Радіуси катіонів завжди менші, ніж відповідні атомні радіуси. Вищому заряду катіона відповідає менший радіус (табл. 5.7).

Таблиця 5.7. Радіуси деяких катіонів, пм

Катіон	Радіус r , пм	Гіпотетичний катіон	Радіус r , пм
Li^+	68	B^{3+}	21
Na^+	95	Al^{3+}	57
K^+	133	C^{4+}	20
Rb^+	149	Si^{4+}	39
Cs^+	165	N^{5+}	15
Be^{2+}	34	P^{5+}	35
Mg^{2+}	74	O^{6+}	9
Ca^{2+}	104	S^{6+}	30
Sr^{2+}	120	Cr^{6+}	52
Ba^{2+}	138	Mn^{7+}	46

Навпаки, радіуси аніонів завжди більші, ніж відповідні атомні радіуси, а вищому заряду аніона відповідає більший його радіус (табл. 5.8).

Таблиця 5.8. Радіуси деяких аніонів, пм

Аніон	Радіус r , пм	Аніон	Радіус r , пм
H^-	136	Se^{2-}	198
F^-	133	Te^{2-}	222
Cl^-	181	N^{3-}	148
Br^-	196	P^{3-}	186
I^-	220	As^{3-}	191
O^{2-}	136	Sb^{3-}	208
S^{2-}	182	C^{4-}	260

Відносні розміри (пм) атомів елементів третього періоду та відповідних їм катіонів і аніонів наведено на рис. 5.36.

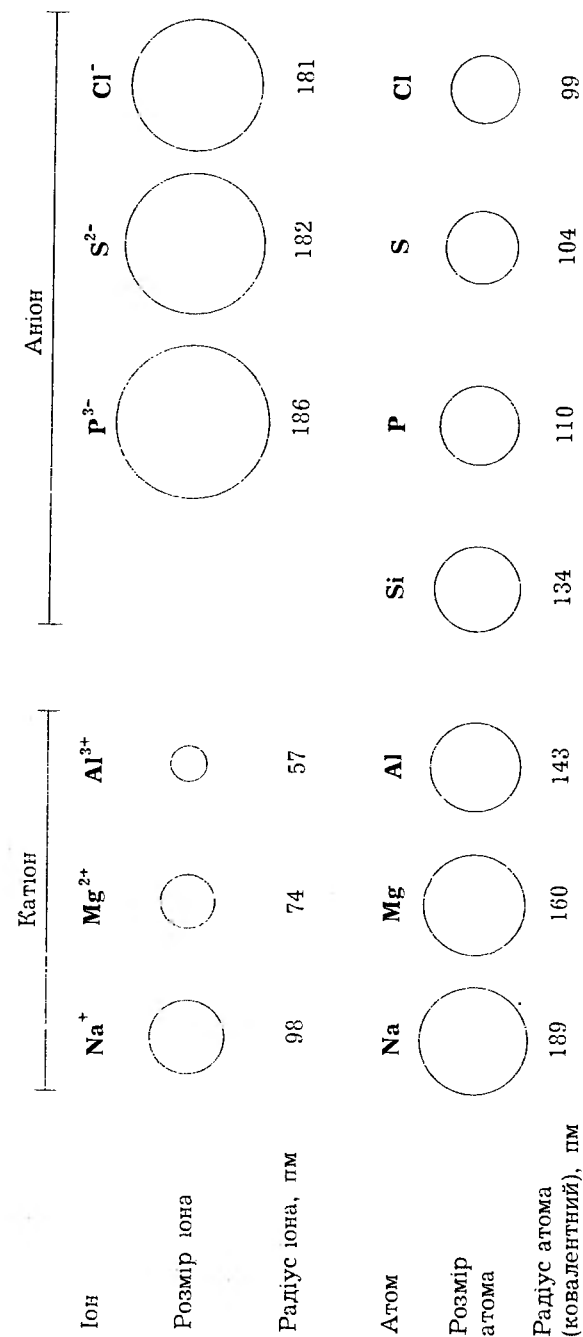


Рис. 5.36. Відносні розміри атомів, катіонів та аніонів елементів третього періоду

Перевірка електростатичної моделі іонного зв'язку. Перевіркою електростатичної моделі іонного зв'язку може бути теоретичний розрахунок енергії кристалічної ґратки.

Енергія кристалічної ґратки — це енергія, яку потрібно затратити для повного розкладу 1 моль твердої іонної речовини на газоподібні іони, віддалені один від одного на нескінченно велику відстань.

Вона чисельно дорівнює і протилежна за знаком енергії, яка мала б виділитися під час утворення 1 моль кристалічної речовини з газоподібних іонів (табл. 5.9).

Таблиця 5.9. Енергія кристалічних ґраток*

Катіон	Аніон				
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	OH ⁻
Li ⁺	1044,3	862,3	819,6	764,6	923,0
Na ⁺	925,9	788,3	753,1	705,8	810,0
K ⁺	823,0	717,5	679,5	649,3	692,5
Rb ⁺	789,9	692,1	666,9	629,7	680,3
Cs ⁺	755,2	669,0	646,8	613,4	655,2
NH ₄ ⁺	818,4	642,6	617,5	579,9	—
Ag ⁺	872,8	784,9	759,9	738,9	
Mg ²⁺	2914,6	2500,3	2412,5	2303,7	
Ca ²⁺	2613,3	2240,9	2157,3	2065,2	
Sr ²⁺	2462,7	2123,8	2048,5	1948,1	
Ba ²⁺	2316,2	2023,4	1952,5	1847,6	

* Наведено значення енергії теплоти руйнування ґраток деяких речовин, кДж/моль

Рівняння для обчислення енергії кристалічної ґратки було отримано на підставі таких міркувань. Уявімо собі, що два протилежно заряджені іони перебувають на нескінченній відстані один від одного і зближуються. Відповідно до закону Кулона вони електростатично притягують один до одного, й енергія цієї системи зменшуватиметься. Разом з тим обидва протилежно заряджені іони не можуть зблизитися так, щоб вони злилися, оскільки на дуже малій відстані між ними виникають сили відштовхування електронних хмар, які перешкоджають взаємопроникненню частинок, тому подальше зближення іонів призводить до зростання енергії системи. Мінімум потенціальної енергії відповідатиме стану рівноваги іонів один відносно одного за між'ядерної відстані між ними r_0 . Залежність потенціальної енергії системи від відстані між іонами r відображена графічно на рис. 5.37.

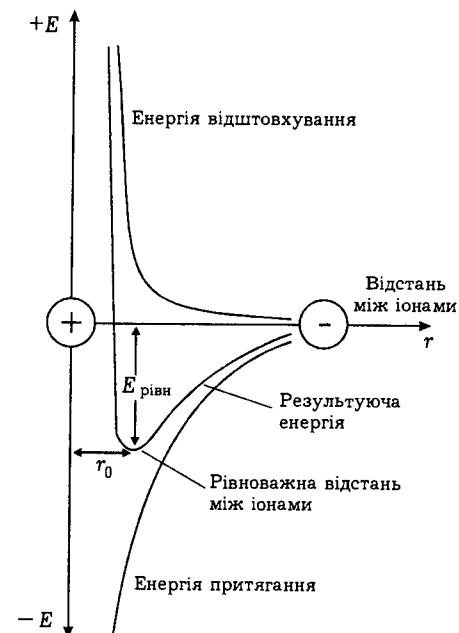


Рис. 5.37. Криві потенціальної енергії взаємодії двох протилежно заряджених іонів

Отже, потенціальну енергію двох іонів, що взаємодіють, можна записати у вигляді алгебричної суми енергій притягання $E_{пр}$ і відштовхування $E_{в}$:

$$E_{пот} = E_{пр} + E_{в} = -\frac{z_1 z_2 e^2}{r} + \frac{B}{r^n}, \quad (5.1)$$

де перший доданок — кулонівська енергія притягання протилежно заряджених іонів; другий доданок — рівняння Борна для визначення енергії відштовхування протилежно заряджених іонів; r — відстань між двома іонами; n — показник, зазвичай близький до 9; B — коефіцієнт; z_1, z_2 — заряди іонів.

Якщо рівняння (5.1) віднести до 1 моль речовини, а також урахувати енергії притягання і відштовхування більш віддалених іонів у кристалі, то отримаємо рівняння для обчислення енергії кристалічної ґратки, запропоноване в 1948 р. німецькими фізиками М. Борном і А. Ланде (1888–1975):

$$E_{гр} = \frac{z_1 z_2 e^2 N_A A}{r} \left(1 - \frac{1}{n}\right), \quad (5.2)$$

де A — стала Маделунга, що враховує енергії притягання та відштовхування більш віддалених іонів у кристалі; N_A — число Авогадро.

Існують інші досить прості способи обчислення енергії іонної кристалічної ґратки, наприклад емпіричний вираз, запропонований у 1943 р. А. В. Капустинським (1906–1960):

$$E_{гр} = 1071,33 \frac{w_1 w_2}{r_1 + r_2} \sum n, \text{ кДж/моль},$$

де w_1 і w_2 — валентності іонів; r_1 і r_2 — радіуси іонів, Å; $\sum n$ — число іонів у хімічній формулі речовини.

Наприклад, для сполуки NaCl матимемо:

$$E_{гр}(\text{NaCl}) = 1071,33 \cdot \frac{1 \cdot 1}{0,95 + 1,81} \cdot 2 = 776,3 \text{ кДж/моль},$$

експериментальне значення — 788,3 кДж/моль.

Для NaBr:

$$E_{гр}(\text{NaBr}) = 1071,33 \cdot \frac{1 \cdot 1}{0,95 + 1,96} \cdot 2 = 736,31 \text{ кДж/моль},$$

експериментальне значення — 753,1 кДж/моль.

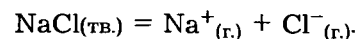
Для KBr:

$$E_{гр}(\text{KBr}) = 1071,33 \cdot \frac{1 \cdot 1}{1,33 + 1,96} \cdot 2 = 651,26 \text{ кДж/моль},$$

експериментальне значення — 609,5 кДж/моль.

Енергію кристалічної ґратки визначають за зниженням потенціальної енергії системи при наближенні взаємодіючих іонів до стану рівноваги.

Вірогідність електростатичної моделі можна перевірити, зіставивши енергію кристалічної ґратки, обчислену теоретично за рівнянням (5.2), з розрахованою експериментально за циклом, запропонованим у 1919 р. М. Борном та Ф. Габером (1868–1934). Цикл полягає в зіставленні енергій процесів отримання іонного кристала двома різними способами з відповідних простих речовин, узятих за стандартних умов. Він включає стадію утворення іонної кристалічної речовини з газоподібних іонів, тепловий ефект якої чисельно дорівнює енергії руйнування кристалічної ґратки, тобто енергії ґратки $E_{гр}$, і збігається з нею за знаком. Наприклад:



Цикл Борна–Габера для кристалічного хлориду натрію наведено на рис. 5.38.

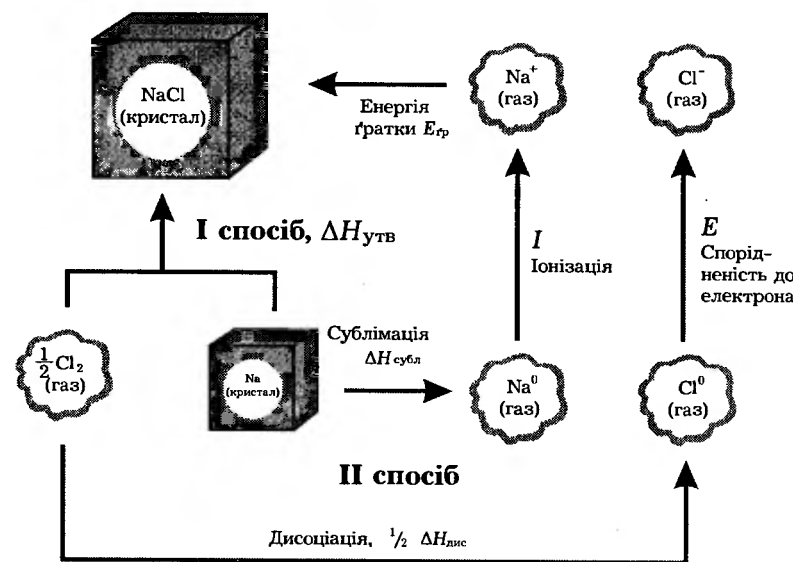


Рис. 5.38. Цикл Борна–Габера для NaCl

Якщо енергія виділяється (екзотермічний процес), то тепловий ефект вважають негативним, якщо поглинається (ендотермічний процес) — позитивним.

Згідно із законом збереження енергії алгебричні суми енергетичних ефектів першого та другого способів отримання кристалічної речовини $\text{NaCl}_{(тв.)}$ з одних і тих самих вихідних компонентів $(\text{Na}_{(тв.)} + \frac{1}{2}\text{Cl}_{2(г.)})$ мають дорівнювати один одному. Звідси випливає, що

$$\Delta H_{утв} = E_{субл} + \frac{1}{2} E_{дис} + E_{сп} + I - E_{гр};$$

$$E_{гр} = E_{субл} + \frac{1}{2} E_{дис} + E_{сп} + I - \Delta H_{утв}.$$

Підставивши конкретні значення доданків, отримаємо значення енергії кристалічної ґратки NaCl:

$$E_{гр} = 108,3 + 121,3 - 351,4 + 495,8 + 411 = 775,1 \text{ кДж/моль}.$$

Для галогенідів лужних металів, у яких атоми елементів найбільш різняться електронегативністю, результати теоретичних підрахунків та експериментальні дані виявились досить близькими (табл. 5.10).

Таблиця 5.10. Зіставлення обчислених та експериментальних значень енергій кристалічних ґраток деяких галогенідів s-елементів

Сполука	$E_{гр(розр)}$, кДж/моль	$E_{гр(експ)}$, кДж/моль	
		За циклом Борна-Габера	Пряме вимірювання
NaF	925,9	906,86	—
NaBr	753,1	734,78	736,88
NaI	705,8	689,988	695,01
KCl	717,5	704,64	—
KBr	679,5	672,82	669,89
KI	649,3	634,30	640,58

Водночас навіть у галогенідах s-елементів не існує 100 %-го іонного зв'язку. З використанням теоретичних розрахунків та циклу Борна-Габера стосовно різних солей виявлено значні невідповідності з експериментальними вимірами.

Відхилення від суто іонного зв'язку зумовлене частковим перекриванням зовнішніх електронних орбіталей іонів між собою, що призводить до зменшення справжніх зарядів обох іонів, що взаємодіють. Розглянемо здатність іонів до поляризації та їх поляризаційний вплив.

Поляризація іонів. Іони, що складають кристалічну структуру, просторово розміщені близько і чинять взаємний вплив один на одного. Це призводить до деформації їхніх електронних оболонок, до зміщення електронної густини переважно від аніона у бік позитивного поля катіона і до збільшення її у між'ядерному просторі між іонами. Таке явище називають **поляризацією** іонів. Наслідком поляризації є зменшення частки іонності хімічного зв'язку і збільшення ковалентності.

Поляризація є двобічною дією, тобто дією катіонів на аніони, а аніонів — на катіони, але оскільки розміри катіонів менші від розмірів відповідних атомів, з яких вони виникли, а розміри аніонів значно більші, то поляризаційна дія позитивного поля катіонів на електронні оболонки аніонів значно сильніша, ніж зворотна.

Здатність іонів до поляризації залежить від розмірів і зарядів, а також від будови зовнішніх електронних оболонок.

Здатність катіонів виявляти поляризаційний вплив на аніони збільшується в міру зростання їх позитивних зарядів, зменшення іонних радіусів та в разі невідповідності будови зовнішніх

електронних оболонок катіона будові зовнішніх оболонок інертного газу, тобто ns^2 або ns^2np^6 .

Звідси випливає, що дво- або восьмиелектронна конфігурація зовнішньої електронної оболонки інертного газу найефективніше екранує заряд ядра катіона від його поверхні. Катіони з іншою конфігурацією зовнішньої електронної оболонки мають сильне позитивне поле на поверхні і тому відзначаються високою поляризаційною здатністю. Наприклад, у ряду сполук LiCl — NaCl — KCl — RbCl — CsCl поляризаційний вплив однозарядного катіона лужного металу на аніон хлору зменшується від літію до цезію, і тому CsCl тут має найбільшу частку іонності зв'язку. Це пов'язано зі збільшенням розмірів катіона.

У ряду NaCl — Na₂S — Na₃P в міру збільшення заряду аніона збільшується також його радіус, тому у сполуці Na₃P найбільшою буде частка ковалентності зв'язку і найменшою — частка його іонності.

Отже, розглянуті закономірності зміни поляризаційних ефектів дають змогу зрозуміти, чому не буває сполук з «чистим» іонним зв'язком і як змінюється його частка залежно від типу сполуки.

Наслідком ефекту поляризації є також зменшення справжніх зарядів, що зосереджуються на іонах, відносно цілочислових значень, які можна було б очікувати. Так, можна було б очікувати, що у хлориді натрію іон натрію має заряд +1, а іон хлору -1. Насправді на катіоні натрію зосереджений ефективний заряд +0,8, а на аніоні хлору -0,8 у значеннях заряду електрона. За допомогою ефективних зарядів можна оцінювати тип хімічного зв'язку у сполуках. Обчислюють їх за співвідношенням між знайденими значеннями дипольного моменту зв'язку і розрахованим за припущення 100 %-го іонного зв'язку. Оскільки дипольний момент дорівнює добутку заряду електрона на відстань між зарядами: $\mu = el$, то вважають, що l дорівнює відстані між ядрами іонів, яку беруть такою, що дорівнює довжині зв'язку, вираженій в ангстремах. Наприклад, для HCl:

$$\mu_{експ} = 0,347 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м},$$

$$\mu_{теор} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot \text{м} \cdot 1,27 \cdot 10^{-10} = 2,032 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м}.$$

Звідси ефективний заряд іона

$$\delta = \frac{0,347 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м}}{2,032 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м}} = 0,17.$$

Отже, на іоні водню у сполуці HCl зосереджений заряд +0,17, а на іоні хлору — заряд -0,17, тобто зв'язок на 17 відсотків іонний.

Зазвичай частка іонності чи ковалентності зв'язку у сполуках залежить від різниці між електронегативностями елементів. Більшій різниці відповідає більша частка іонності. Приблизне співвідношення між різницею електронегативностей атомів елементів та відсотком іонного зв'язку в бінарних сполуках з одинарним хімічним зв'язком можна подати так:

Різниця електронегативностей атомів елементів ΔEN	Частка іонного зв'язку, %	Частка ковалентного зв'язку, %
0	0	100
0,5	6	94
1,0	22	78
1,5	43	57
2,0	63	37
2,5	79	21
3,0	89	11

У ряду NaCl — MgCl₂ — AlCl₃ збільшується заряд катіона і зменшується його радіус, тому катіон алюмінію чинить найбільший поляризаційний вплив на аніон хлору. Серед наведених сполук найменшу частку іонності зв'язку та найбільшу ковалентність має AlCl₃.

Для сполук NaCl, CuCl розміри однозарядних катіонів Na⁺ (98 пм) і Cu⁺ (98 пм) однакові, але конфігурація зовнішньої електронної оболонки іона Cu⁺ (3s²3p⁶3d¹⁰) не відповідає будові зовнішньої електронної оболонки інертного газу, тому поляризаційний вплив Cu⁺ більший, ніж Na⁺, а зв'язок у CuCl має меншу частку іонності і більшу — ковалентності, ніж у NaCl.

Нарешті, серед речовин FeCl₂ та FeCl₃ жоден з катіонів не має електронної конфігурації зовнішнього електронного шару інертного газу, але радіус іона Fe³⁺ менший, а заряд більший, тому частка іонності у FeCl₃ значно менша, а частка ковалентності — більша, ніж у FeCl₂.

Слід зазначити, що дуже сильний поляризаційний вплив чинить катіон водню H⁺, який є «голим» ядром. Деформуючи електронні оболонки аніонів, він може заглиблюватись у них. Катіон водню ніколи не утворює іонних сполук, і його поведінка багато в чому відрізняється від решти катіонів.

Аніони також мають здатність до поляризації. Вона тим сильніша, чим більші розміри і заряд аніона. Зазвичай більшому негативному заряду аніона відповідають і більші його розміри.

Розглянемо зміну іонності зв'язку в ряду сполук NaF — NaCl — NaBr — NaI, в яких однозарядні галогенідні аніони поляризуються катіоном натрію. Їхні розміри збільшуються від фтору до йоду. Отже, йодидний іон поляризується найбільше, тому частка іонності у NaI найменша, а частка ковалентності — найбільша.

У межах зіставлених іонних речовин залежно від частки іонності зв'язку закономірно змінюється теплота їх утворення. Більшій частці іонності відповідає вища теплота утворення сполуки. У наведеному ряду сполук найвищою вона є у NaF.

Взаємна поляризація іонів впливає не лише на зменшення частки іонності зв'язку. З позицій поляризаційних уявлень можна зрозуміти багато властивостей речовин.

Наприклад, серед галогенідів лужних металів слід було б очікувати найвищої температури плавлення для сполук літію. Оскільки іон Li⁺ має найменші розміри, то його електростатична взаємодія з галогенід-іонами мала б бути найбільшою, а великого іона Cs⁺ — найменшою. Насправді ж картина зміни температури плавлення фторидів, хлоридів, бромідів та йодидів у ряду лужних металів істотно відрізняється від прямолінійної залежності, яку можна було б очікувати на основі суто іонної моделі зв'язку. Галогеніди літію (а для йодидів — і натрію) мають аномально низькі температури плавлення. Пояснюють це тим, що маленький «жорсткий» іон літію виявляє сильний поляризаційний вплив на галогенід-аніони, особливо на великий «пухкий» іон I⁻. При цьому іонна структура спотворюється і стає дещо подібною до молекулярної. Результатом цього є зниження температури плавлення подібно до речовин з молекулярною структурою.

Іншим прикладом є NaCl і AgCl, які мають однакову кристалічну будову, близькі міжатомні відстані в кристалах (відповідно 279 і 294 пм), а температури плавлення цих речовин істотно різняться: 801 °C для NaCl і 457 °C для AgCl. Це пов'язано із сильним поляризаційним ефектом у AgCl, оскільки катіон Ag⁺ має 18-електронну зовнішню оболонку, що значно збільшує «молекулярний» внесок у структуру.

Інша властивість, яку легко пояснити з позицій взаємної поляризації, — зміна ступеня дисоціації деяких речовин у воді. Наприклад, доведено різке зменшення ступеня дисоціації у ряду сполук CdCl₂ — CdBr₂ — CdI₂. Ще менше, всього на 0,5 %, у розбавлених розчинах дисоціює HgCl₂, тоді як сполуки ртуті(II) з аніонами, що важко деформуються (наприклад, ClO₄⁻, NO₃⁻, F⁻), дисоціюють за таких умов практично повністю і тому є іонними.

Із взаємною поляризацією іонів пов'язане забарвлення сполук. Це зумовлено порушенням цілісності заповнених електрон-

них оболонок, внаслідок чого виникає безліч електронних станів у речовині, під час переходів електронів між якими поглинається енергія у вигляді фотонів видимого світла. З цієї причини, зокрема, для галогенідів важких металів інтенсивність забарвлення поглиблюється в напрямку до йодидів: HgCl_2 — білий, HgI_2 — оранжевий; PbCl_2 — білий, PbI_2 — золотистий. Під час розчинення у гарячій воді колір PbI_2 зникає, оскільки за цих умов сполука повністю дисоціює і втрачається взаємний поляризаційний вплив, коли ж з'являються кристали — відновлюється і колір.

Інтенсивніше забарвлення порівняно з оксидами мають сульфідні, оскільки здатність до деформації іона S^{2-} більша, ніж O^{2-} , наприклад PbO — білий, а PbS — чорний.

Для сполук елементів II групи періодичної системи з 18-електронною оболонкою в ряду сульфідів інтенсивність забарвлення посилюється: ZnS — білий, CdS — жовтий, HgS — чорний. Іноді забарвлення речовин змінюється під час нагрівання (це застосовують у виробництві теплочутливих фарб). Причина цього явища полягає в посиленні поляризації під час нагрівання внаслідок більшої рухливості електронних оболонок атомів за таких умов. Наприклад, білі ZnO , TiO_2 жовтіють під час нагрівання і знову стають білими під час охолодження.

Поляризаційні уявлення можна застосовувати і для пояснення різноманітних хімічних властивостей речовин, наприклад нестійкість CuI_2 , сполук з вищими ступенями окиснення талію, свинцю, бісмуту, нестійкість багатьох гідроксидів металів з 18-електронною оболонкою, відносно низькі температури розкладу кислот порівняно з їхніми солями, неоднаковий характер розкладу нітратів металів та багато інших.

Вважають, що за різниці електронегативностей понад 1,9 хімічний зв'язок є переважно іонним, але навіть для фторидів лужних металів не досягається 100 % іонний зв'язок.

Користуватися ефективними зарядами не завжди зручно. Зокрема, це важко робити під час вивчення окисно-відновних реакцій.

Найбільш продуктивним для систематизації типів хімічних сполук та окисно-відновних реакцій виявилось поняття **ступеня окиснення атома елемента**.

Ступінь окиснення атома елемента. Це поняття належить до найважливіших понять хімії. Воно введене для характеристики стану атома у сполуці.

У складних сполуках під час утворення хімічних зв'язків між атомами елементів має місце нерівномірний розподіл електронів, тобто зв'язувальна електронна хмара тією чи іншою мірою зміщується від менш електронегативного (тобто більш електропозитивного) до більш електронегативного атома.

У разі визначення ступеня окиснення атома елемента умовно припускають, що в сполуці зв'язувальні електрони повністю переходять до більш електронегативного атома.

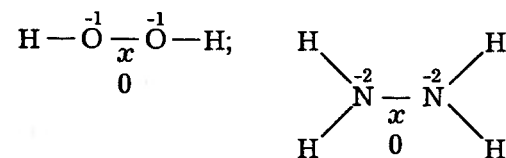
Ступінь окиснення — це умовний заряд атома в сполуці, обчислений за припущення, що речовина складається тільки з іонів.

Іншими словами,

ступінь окиснення — це той умовний цілочисловий електричний заряд, який виник би на атомі, якби електронні пари, якими він сполучений з іншими атомами в речовині, повністю перейшли до більш електронегативних атомів.

Ступінь окиснення може бути негативним, позитивним або нульовим, його зазвичай позначають знаком «+» або «-» з арабськими цифрами після знака заряду і ставлять над символом елемента, наприклад: $\overset{+1}{\text{H}}$, $\overset{0}{\text{N}_2}$ або римськими цифрами після назви елемента, наприклад сполуки заліза(II), сполуки сірки(II).

З наведених вище означень випливає, що у простих сполуках, де електронні пари належать однаковим атомам і розподілені між ними рівномірно, ступінь окиснення елемента завжди дорівнює нулю. Ступінь окиснення атомів від зв'язку між однаковими атомами в однаковому стані також дорівнює нулю:



Ступені окиснення атомів елементів, від яких відтягнуто електронні хмари, мають позитивні значення. До таких елементів належать атоми металів у сполуках, наприклад: $\overset{+1}{\text{NaCl}}$, $\overset{+3}{\text{Al}_2\text{O}_3}$, $\overset{+2}{\text{FeS}}$, $\overset{+2}{\text{Mg}_3\text{N}_2}$.

Ступені окиснення атомів елементів, у бік яких зміщені зв'язувальні електронні хмари, мають негативні значення, наприклад: $\overset{-1}{\text{KCl}}$; $\overset{-2}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$.

Ступінь окиснення атомів у складних сполуках можна обчислити, спираючись на дані, наведені вище, а також ураховуючи, що: 1) алгебрична сума ступенів окиснення всіх атомів у сполуці завжди дорівнює нулю, а для складного іона — його заряду; 2) атоми водню в більшості сполук мають ступінь окиснення +1,

за винятком гідридів металів (NaNH_2 , CaH_2), де ступінь окиснення атомів водню дорівнює -1 ; 3) атоми кисню у більшості сполук мають ступінь окиснення -2 , за винятком пероксидних, надпероксидних сполук, озонідів та фториду кисню, де ступені окиснення кисню відповідно дорівнюють -1 , $-\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{3}$, $+2$ (Na_2O_2 , KO_2 , KO_3 , OF_2); до молекулярних іонів можна також віднести цілочисловий ступінь окиснення: O_2^{-2} , O_3^{-1} , O_2^{-1} ; 4) лужні метали в усіх сполуках мають ступінь окиснення $+1$, лужноземельні — $+2$.

Як приклад розглянемо обчислення ступеня окиснення фосфору у фосфорній кислоті H_3PO_4 та хрому в іоні $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Позначимо ступінь окиснення через x . Тоді

$$\text{P: } (+1) \cdot 3 + x + (-2) \cdot 4 = 0, \text{ звідки } x = +5;$$

$$\text{Cr: } x \cdot 2 + (-2) \cdot 7 = -2, \quad x \cdot 2 = 12, \text{ звідки } x = +6.$$

Ступені окиснення атомів елементів у сполуках можна передбачити за місцем елемента в періодичній системі та електронною будовою його атома в нормальному і збудженому станах.

Так, для s -елементів ступінь окиснення в сполуках відповідає кількості валентних s -електронів, тобто номеру групи.

Для p -елементів найстійкішими є такі сполуки з більш електронегативними елементами, в яких ступені окиснення відповідають кількості неспарених p -електронів (F, O, N) або для збуджених атомів — сумі неспарених s - і p -електронів (Cl, P, S). Так, для p -елементів IV групи (ns^2np^2): $+2$, $+4$; для p -елементів V групи (ns^2np^3): $+3$, $+5$; для p -елементів VI групи (ns^2np^4): $+4$, $+6$; для p -елементів VII групи (ns^2np^5): $+5$, $+7$.

Існують також сполуки з іншими передбаченими ступенями окиснення елементів відносно здатності поступового збудження електронів між підрівнями. Наприклад, для p -елементів VII групи крім сполук зі ступенями окиснення $+5$, $+7$ виявлено малостійкі сполуки з іншими позитивними ступенями окиснення: $+1$, $+3$. Відповідно до правила парності для p -елементів парних груп властиві парні ступені окиснення атомів у сполуках, для непарних груп — здебільшого непарні ступені окиснення атомів.

Проте існують і винятки. Наприклад, p -елемент VII групи хлор утворює також речовини з парними ступенями окиснення — ClO_2 , Cl_2O_6 . Хоча ступені окиснення можна передбачити, основою для розуміння властивостей елемента є практика, результат якої — отримання реально існуючих сполук елемента. Для цих сполук і визначають ступінь окиснення.

З електропозитивними елементами (здебільшого воднем, металами) p -елементи утворюють бінарні сполуки з негативними

ступенями окиснення. Їх передбачають як різницю: 8 мінус сума s - і p -електронів на валентних підрівнях. Так, для p -елементів IV групи: -4 ; для p -елементів V групи: -3 ; для p -елементів VI групи: -2 ; для p -елементів VII групи: -1 . Проте знову ж таки є винятки, що впливають із властивостей окремих елементів.

d -Елементи зазвичай утворюють різні хімічні речовини, в яких їхній ступінь окиснення набуває значень від нуля до номера групи, тобто до суми s - і d -електронів. Тут стійкість сполук з певними ступенями окиснення залежить від багатьох чинників, і тому властивості окремих елементів досить індивідуалізовані. Закономірністю є збільшення стійкості сполук з максимальними ступенями окиснення елементів відповідно до збільшення номера періоду, у якому вони розміщені.

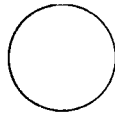
На основі ступенів окиснення систематизують форми та властивості сполук елементів. Замість терміна *ступінь окиснення* при цьому часто використовують еквівалентне поняття *окисного числа* атома елемента в сполуці. Останнє позначають римськими цифрами без знака заряду. Наприклад, сполуки сірки, в яких вона набуває ступеня окиснення $+6$, позначають як сполуки сірки(VI); сполуки хлору зі ступенем окиснення $+7$ позначають як сполуки хлору(VII).

Ступінь окиснення використовують для оцінювання окисно-відновних властивостей речовин, а також під час розрахунку стехіометричних коефіцієнтів у окисно-відновних реакціях.

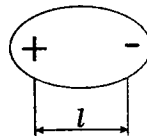
Розділ 6 ВЛАСТИВОСТІ МОЛЕКУЛ ТА МІЖМОЛЕКУЛЯРНА ВЗАЄМОДІЯ

§ 1. Полярність молекул

Молекули як єдине ціле можуть бути полярними і неполярними. Полярність молекул зумовлена характером розподілу в них електронної густини. У разі рівномірного розподілу електронної густини утворюються неполярні молекули, які схематично зображують у вигляді кулі:



Якщо ж електронна густина в межах молекули розподіляється нерівномірно, то на більш електронегативних атомах зосереджується надлишковий негативний заряд, на інших — позитивний. Електричні центри позитивного і негативного зарядів не збігаються в одній точці, а перебувають на деякій відстані один від одного й утворюють протилежні полюси диполя. Схематично диполі (полярні молекули) зображують овалом з просторово розділеними зарядами:



Мірою полярності молекули є *електричний момент диполя (дипольний момент)*.

Дипольний момент дорівнює добутку зосередженого на полюсах полярної молекули заряду q (Кл), пропорційного заряду електрона $1,601 \cdot 10^{-19}$ Кл, на відстань l (м) між ними:

$$\mu = ql. \quad (6.1)$$

Значення μ визначають експериментально за залежністю діелектричної проникності ϵ речовини від температури. Діелектрична проникність характеризує збільшення експериментально вимірної ємності конденсатора C порівняно з його ємністю у вакуумі C_0 , коли в його електричне поле помістити речовину:

$$\epsilon = C/C_0. \quad (6.2)$$

Оскільки величина C завжди більша від C_0 , то енергія конденсатора, яка прямо пропорційна C , у середовищі речовини більша, ніж у вакуумі. Причиною цього є те, що під дією зовнішнього електричного поля диполі молекул орієнтуються вздовж силових ліній поля, і самі молекули деформуються. Ефект орієнтації залежить від температури, а ефект деформації — не залежить.

Коли для взятої речовини визначено ϵ за різних температур, то за рівнянням Ланжевена-Дебая знаходять μ :

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (6.3)$$

де M — молекулярна маса речовини; ρ — густина речовини; N_A — число Авогадро; k — стала Больцмана ($1,38$ Дж/К); α — деформаційна здатність молекул до поляризації.

Залежність $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$ від $\frac{1}{T}$ є лінійною, тому за значенням куттового коефіцієнта можна знайти μ .

Множники q і l у виразі $\mu = ql$ експериментально не визначаються, тому для їх оцінки використовують два підходи.

За першим з них на прикладі двохатомних молекул типу HCl заряди полюсів q приймають сталими і такими, що за значеннями дорівнюють заряду електрона. Далі вважають, що залежно від значень μ змінюються відстані між полюсами l і дипольний момент відповідає виразу

$$\mu = el.$$

Якщо для HCl $\mu = 0,347 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, а $e = 1,601 \cdot 10^{-19}$ Кл, то відстань між полюсами l дорівнює $0,21 \cdot 10^{-10}$ м (21 пм), що становить 0,17 відстані між ядрами атомів (довжини зв'язку) у молекулі HCl.

Інший підхід застосовують для визначення ефективних зарядів на атомах у полярній молекулі, що виникають за рахунок зміщення електронної густини зв'язку до більш електронегатив-

ного елемента. Для прикладу з HCl вважатимемо, що заряди зосереджені на атомах H і Cl, тоді l дорівнюватиме довжині зв'язку, яка відома з даних рентгеноструктурних досліджень. Оскільки $\mu(\text{HCl}) = 0,347 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, а $l = 1,27 \cdot 10^{-10}$ м, то

$$q = \frac{\mu}{l} = \frac{0,347 \cdot 10^{-29}}{1,27 \cdot 10^{-10}} = 2,73 \cdot 10^{-20} \text{ Кл.}$$

Отримане значення становить 0,17 заряду електрона і відповідає величинам ефективних зарядів на атомах H і Cl, які дорівнюють +0,17 і -0,17.

Зрозуміло, що в багатоатомних молекулах може міститися кілька атомів із зосередженими на них позитивними і негативними зарядами. У такому разі значення l наведеним способом виразити не можна.

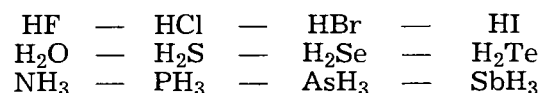
Оскільки значення q і l для полярних молекул точно визначити не можна, для характеристики властивостей молекул частіше використовують значення дипольних моментів (табл. 6.1).

Таблиця 6.1. Значення дипольних моментів деяких молекул

Молекула	$\mu \cdot 10^{30}$, Кл·м	Молекула	$\mu \cdot 10^{30}$, Кл·м	Молекула	$\mu \cdot 10^{30}$, Кл·м
H ₂ O	5,52	N ₂ O	0,51	CsF	24
H ₂ O ₂	6,77	NO	0,48	CsCl	31,2
HF	5,73	NO ₂	0,87	CsI	36,8
HCl	3,24	HNO ₃	6,47	CH ₃ OH	5,13
HBr	2,97	F ₂ O	0,90	C ₂ H ₅ OH	5,01
HI	1,14	BrF	3,87	CHCl ₃	3,03
NH ₃	4,44	O ₃	1,59	HCOOH	4,05
PH ₃	1,74	H ₂ S	3,30	CH ₃ COOH	5,19
AsH ₃	0,39	NaCl	30	C ₆ H ₅ CH ₃	1,11

У науковій літературі трапляються випадки, коли дипольні моменти виражено в таких одиницях вимірювання, як дебай: 1 Д (дебай) = 10^{-10} ел. ст. од. · 1 Å. Враховуючи, що 1 ел. ст. од. = $0,33 \cdot 10^{-9}$ Кл; 1 Å = 10^{-10} м, тоді 1 Д = $0,33 \cdot 10^{-29}$ Кл·м.

Для однотипних речовин довжина диполів тим більша, чим більша різниця між електронегативностями елементів. Наприклад, для рядів речовин



довжина диполів зменшується зліва вправо.

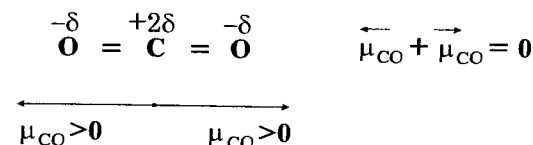
Якщо молекула утворена двома атомами AB, то її полярність залежить від полярності хімічного зв'язку. Ковалентний зв'язок між двома однаковими атомами є неполярним, тому неполярні й молекули O₂, H₂, N₂, Cl₂, F₂ тощо ($l = 0$; $\mu = 0$). Зв'язок між атомами різних елементів є полярним, тому утворені атомами різних елементів молекули, наприклад HF, HCl, HBr, HI ($l \neq 0$; $\mu > 0$), також є полярними.

Електричний момент диполя — векторна величина. Напрямок його умовно позначають від позитивного заряду до негативного.

Якщо молекула утворена більш ніж двома атомами, її полярність зумовлюється не тільки полярністю окремих хімічних зв'язків, а й просторовою будовою молекул і визначається як векторна сума окремих дипольних моментів кожного дипольного зв'язку.

Іноколи за величиною електричного моменту μ диполя можна судити про особливості просторової будови молекул.

Молекули, утворені трьома атомами, тобто AB₂, можуть мати лінійну (BeCl₂, CO₂) або кутову (H₂O, SO₂, O₃) будову. Електричний момент диполя молекул BeCl₂, CO₂ дорівнює нулю, оскільки диполі полярних зв'язків компенсуються:



Навпаки, лінійні молекули S=C=O та H-C≡N полярні, бо зв'язки у них мають різні довжини й полярності.

Полярною є також молекула води, що зумовлено її кутовою будовою ($\angle \text{HOH} = 104,5^\circ$).

У рядах кутових молекул, наприклад H₂O, H₂S, H₂Se, H₂Te, дипольні моменти зменшуються в міру зменшення різниці між електронегативностями елементів.

Молекули, утворені чотирма атомами — AB₃, також можуть бути полярними і неполярними. Неполярні вони в разі площинної будови з кутом 120° між зв'язками, наприклад молекула трифториду бору BF₃ (рис. 6.1).

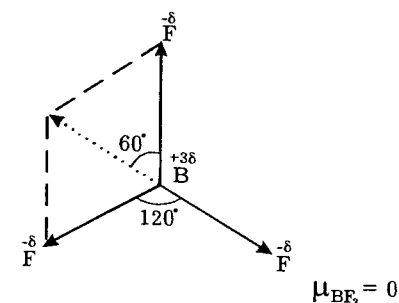


Рис. 6.1. Додавання дипольних моментів зв'язків у молекулі BF₃

Якщо молекули AB_3 мають пірамідальну будову, то результуючий дипольний момент більший від нуля, тобто такі молекули полярні. Це реалізується, наприклад, у молекулах аміаку NH_3 , трифториду азоту NF_3 (рис. 6.2).

Молекули NH_3 і NF_3 мають подібну пірамідальну будову, але їхні дипольні моменти різняться ($\mu_{NH_3} = 0,45 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, $\mu_{NF_3} = 0,07 \cdot 10^{-29}$ Кл·м). Пояснюють цей факт збігом напрямків моментів зв'язувальних і незв'язувальних електронних пар у молекулі NH_3 , що призводить до збільшення результуючого дипольного моменту молекули загалом. Для молекули NF_3 спостерігається протилежна картина, і як наслідок електричний момент диполя молекули зменшується.

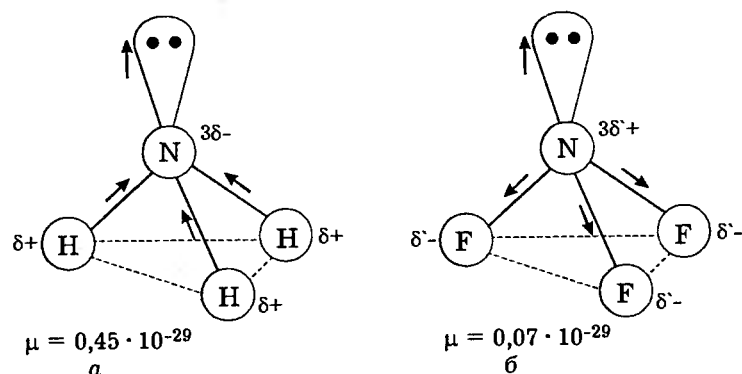
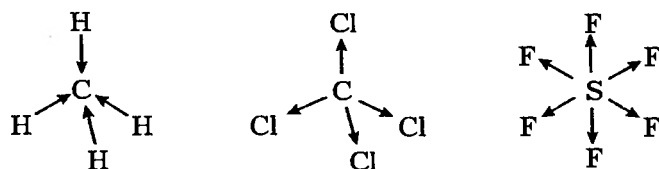


Рис. 6.2. Внески в дипольний момент молекул NH_3 (а) та NF_3 (б)

Для симетричних тетраедричних (CH_4 , CF_4) і октаедричних (SF_6 , WF_6) молекул дипольний момент дорівнює нулю:

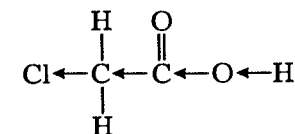


За наявності неоднакових замісників у таких молекулах порушується їх симетрія і молекули загалом стають полярними (CH_3Cl , $CHCl_3$ та ін.).

Зв'язані між собою атоми в молекулі впливають один на одного. Особливо помітний цей вплив, коли атоми різняться електронегативністю. Відображають такий взаємний вплив атомів **індукційним ефектом**. Він виражається здатністю окремих

атомів (або груп атомів) у молекулі притягувати до себе або відштовхувати від себе електронні пари зв'язків. Таке зміщення електронної густини σ -зв'язку відбувається у бік більш електронегативного атома. Цей ефект у структурних формулах позначають стрілкою, спрямованою в напрямку зміщення електронної пари зв'язку, наприклад $H \rightarrow Cl$. Наслідком такого зміщення, як уже зазначалося, є зміна ефективних зарядів на атомах, причому значення δ менші від елементарного заряду електрона чи протона.

Індукційний ефект може виявлятися як у разі безпосереднього контакту між атомами, сполученими σ -зв'язками, так і передаватися через деяку ділянку молекули, розміщену між цими атомами. Отже, можна з'ясувати зміни в хімічній поведінці аналогічних за будовою молекул. Так, якщо порівняти кислотні властивості оцтової та хлороцтової кислот, то за допомогою індукційного ефекту можна передбачити, що хлороцтова кислота значно сильніша, бо електронегативний атом хлору притягує до себе електронну густину зв'язків уздовж ланцюга, відтягуючи від атома кисню електронну густину групи OH^- , тому полярність цього зв'язку збільшується. На наведеній нижче схемі стрілками показано зміщення електронної густини вздовж ланцюга в молекулі хлороцтової кислоти внаслідок дії індукційного ефекту атома хлору:



Подібне спостерігається і в разі зміни кислотних властивостей, наприклад, кислот $HClO$, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$, де збільшення числа не зв'язаних з воднем атомів кисню спричинює зростання полярності зв'язку $H-O$, його послаблення, а, отже, збільшення сили кислот.

§ 2. Здатність молекул до поляризації

З розглянутого випливає, що полярні молекули мають електричну асиметрію і сталий електричний момент диполя, але полярність молекули можна змінити дією на неї зовнішнього електричного поля, наприклад, розмістивши молекулу між пластинами конденсатора. Під впливом електричного поля відбувається зміщення електронних хмар, перерозподіл зарядів, і дипольний момент молекули набуває нового значення (рис. 6.3).

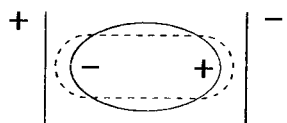


Рис. 6.3. Перерозподіл зарядів молекули під впливом електричного поля

Внаслідок цього в молекулі виникає наведений (індукований) диполь $\mu_{\text{інд}}$, його значення пропорційне напруженості E зовнішнього електричного поля:

$$\mu_{\text{інд}} = \alpha E,$$

де α — коефіцієнт пропорційності, який називають **коефіцієнтом здатності до поляризації**.

Здатність молекул до поляризації зумовлена здатністю їх зовнішнього електронного шару деформуватися, тому для подібних молекул, наприклад HCl, HBr, HI, коефіцієнт здатності до поляризації α зростає зі збільшенням їхніх розмірів: $\alpha_{\text{HCl}} < \alpha_{\text{HBr}} < \alpha_{\text{HI}}$.

Здатність до поляризації властива як полярним, так і неполярним молекулам. Причому в полярних молекул під впливом зовнішнього електричного поля до власного сталого дипольного моменту додається індукований (наведений) дипольний момент ($\mu + \mu_{\text{інд}}$). Після припинення дії зовнішнього електричного поля наведені диполі зникають.

У реальних умовах роль зовнішнього поля виконують полярні молекули, що оточують певну молекулу (рис. 6.4).

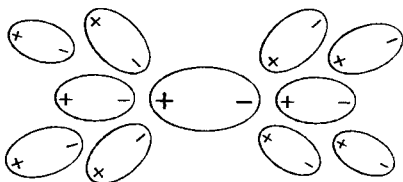


Рис. 6.4. Розташування молекул у речовині, що перебуває в конденсованому стані

Це має місце, наприклад, у конденсованому (рідкому або твердому) стані речовини, молекули якої є полярними, або в її розчині в полярному розчиннику.

Для речовин, що перебувають у газоподібному стані, де відстані між частинками великі, індукований дипольний момент $\mu_{\text{інд}}$ близький до нуля.

Напруженість створюваного довкола даної молекули поля тим більша, чим більша полярність молекул, які оточують досліджувану молекулу.

Так, сталі електричні моменти диполів молекул етанолу ($\mu_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0,57 \cdot 10^{-29}$ Кл·м) та ацетону ($\mu_{\text{CH}_3\text{COCH}_3} =$

$= 0,98 \cdot 10^{-29}$ Кл·м) значно перевищують дипольний момент йодоводню ($\mu_{\text{HI}} = 0,12 \cdot 10^{-29}$ Кл·м). Звідси можна дійти висновку, що індукований (наведений) диполь у молекулі HI буде більший, коли ця речовина розчинена в етанолі, й особливо — в ацетоні, ніж тоді, коли йодоводень перебуває в рідкому (конденсованому) стані:

$$\mu_{\text{інд HI}}(\text{CH}_3\text{COCH}_3) > \mu_{\text{інд HI}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) > \mu_{\text{інд HI}} \text{ (у рідкому стані)}.$$

§ 3. Взаємодія між молекулами

Між молекулами завжди діють сили електростатичного походження. Так, перехід речовини з газоподібного в конденсований стан відбувається за рахунок дії сил міжмолекулярного притягання, що призводить до просторового зближення молекул і перешкоджає їхньому вільному руху. Для випаровування рідких або твердих речовин потрібна енергія, яка витрачається на подолання сил притягання між молекулами.

Енергія взаємодії молекул може змінюватися у деяких межах, проте вона значно менша, ніж енергія хімічного зв'язку. Наприклад, енергія зв'язку в молекулі хлору $E_{\text{Cl-Cl}} = 242$ кДж/моль, а теплота випаровування (сублімації) кристалічного хлору, що витрачається на подолання сил міжмолекулярної взаємодії, становить 25 кДж/моль. Інший приклад: $E_{\text{H-I}} = 297$ кДж/моль, а теплота випаровування рідкого HI дорівнює 20 кДж/моль.

Існування слабких сил притягання між молекулами вперше довів нідерландський фізик Й. Д. Ван-дер-Ваальс, тому вони отримали назву *сил Ван-дер-Ваальса* або *вандєрваальсових сил*.



Йоханнес Дідерик Ван-дер-Ваальс

Йоханнес Дідерик Ван-дер-Ваальс (1837–1923) — нідерландський фізик. Наукові праці присвячені молекулярній фізиці, вивченню низькотемпературних явищ, електролітичній дисоціації та гідростатиці. Вивів (1873) рівняння стану реального газу, де було враховано об'єм молекул і сили взаємодії між ними (рівняння Ван-дер-Ваальса). Вперше розглянув питання про міжмолекулярні сили в зв'язку з будовою речовин у газоподібному та рідкому станах. Запропонував теорію, що якісно пояснила природу критичних явищ. Розробляв термодинамічну теорію капілярності. Лауреат Нобелівської премії (1910).

Кінцевий результат міжмолекулярної взаємодії полягає тільки у притягуванні молекул.

Розглянемо вплив сил міжмолекулярної взаємодії у вигляді діаграми (рис. 6.5).

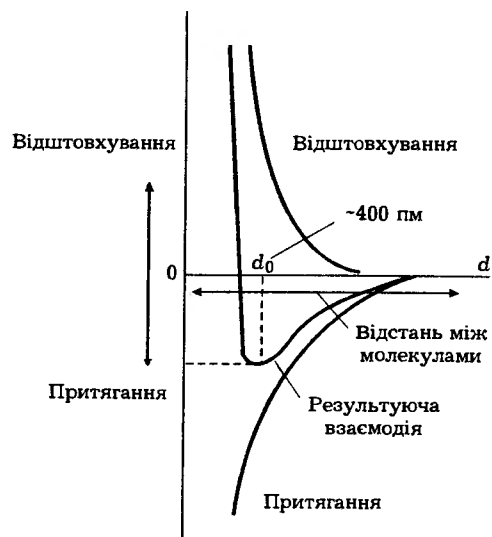


Рис. 6.5. Залежність енергії вандерваальсової взаємодії для молекул, що зближаються, від відстані між ними

Енергія взаємодії молекул, нескінченно віддалених одна від одної, дорівнює нулю. У міру зближення молекул енергія притягання між ними зростає, а на малих відстанях починають діяти сили взаємного відштовхування зовнішніх електронних оболонок сусідніх молекул. Внаслідок спільного впливу цих сил на великих відстанях між молекулами (400–1000 пм) переважають сили взаємного притягання, на малих (≤ 400 пм) — сили відштовхування. Стійка рівновага між силами притягання і відштовхування молекул встановлюється на відстані між ними майже 400 пм, яка є характерною для конденсованого (рідкого або кристалічного) стану речовини.

Сили міжмолекулярної взаємодії Ван-дер-Ваальса поділяють на **орієнтаційні**, **індукційні** і **дисперсійні**.

Крім перелічених сил міжмолекулярна взаємодія може відбуватися за рахунок водневого зв'язку.

Орієнтаційна взаємодія. Цей вид взаємодії виникає між молекулами, що мають сталі електричні моменти диполів. Диполі, що взаємодіють, орієнтуються один відносно одного протилежно зарядженими полюсами (рис. 6.6, орієнтаційний ефект):

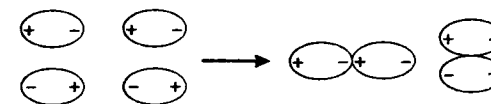


Рис. 6.6. Схема виникнення орієнтаційної взаємодії між молекулами

Енергія орієнтаційної взаємодії залежить від величин дипольних моментів молекул, відстані між ними та температури. Для однакових полярних молекул цю залежність можна відобразити рівнянням

$$E_{\text{ор}} = -\frac{2}{3kT} \frac{\mu^4}{d^6},$$

де k — стала Больцмана; T — абсолютна температура; μ — електричний момент диполя; d — відстань між центрами диполів.

У разі взаємодії різних полярних молекул A і B ця залежність набуває вигляду

$$E_{\text{ор}} = -\frac{2}{3kT} \frac{\mu_A^2 \mu_B^2}{d^6}.$$

Знак «-» означає, що результатом міжмолекулярної взаємодії є притягання молекул, що спричинює зниження енергії системи.

Отже, енергія орієнтаційної взаємодії посилюється в міру зростання дипольних моментів молекул і послаблюється в разі нагрівання і збільшення відстані між молекулами.

У табл. 6.2 наведено дипольні моменти молекул деяких близьких за молярними масами речовин та температури їх кипіння (у разі випаровування речовин теплота випаровування дорівнює енергії міжмолекулярної взаємодії).

Таблиця 6.2. Значення дипольних моментів та температур кипіння деяких речовин

Речовина		Молярна маса	Дипольний момент $\mu \cdot 10^{29}$, Кл·м	Температура кипіння, К
назва	формула			
Пропан	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	44	0,0	231
Диметиловий ефір	$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$	46	1,3	249
Ацетальдегід	$\text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \parallel \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$	44	2,7	293
Ацетонітрил	$\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{N}$	41	3,9	355

Температура кипіння закономірно підвищується зі зростанням дипольного моменту молекул.

Індукційна взаємодія. Деякий внесок у міжмолекулярну взаємодію роблять індуковані диполі. Для речовин з полярними молекулами індукційна взаємодія додається до орієнтаційної і дещо підсилює міжмолекулярне притягання.

Якщо взаємодіють полярні й неполярні молекули, то під впливом електричного поля, що створюється полярними молекулами, неполярні молекули можуть поляризуватися і набувати індукованих дипольних моментів (рис. 6.7).



Рис. 6.7. Схема виникнення індукційної взаємодії між молекулами

Індуковані диполі, притягуються до постійних диполів полярних молекул. Між ними виникає взаємодія, подібна до взаємодії постійних диполів, але слабкіша за неї.

Енергія індукційної взаємодії посилюється з підвищенням здатності молекул до поляризації і послаблюється зі зростанням відстані між молекулами. Вона не залежить від температури.

Енергію індукційної взаємодії можна обчислити за формулою

$$E_{\text{інд}} = - \frac{2\alpha\mu^2}{d^6},$$

де α — сталий коефіцієнт, що відображає здатність молекул даної речовини до поляризації; μ — момент наведеного диполя; d — відстань між молекулами з наведеними диполями, що взаємодіють.

Дисперсійна взаємодія. Речовини, що складаються з неполярних молекул (H_2 , Cl_2 , O_2 , He , Ne , Ar та ін.), у разі значного охолодження переходять у рідкий, а далі — і в твердий стан. Це вказує на наявність міжмолекулярної взаємодії, хоча орієнтаційний та індукційний ефекти у них відсутні.

Міжмолекулярна взаємодія в цьому разі зумовлена виникненням у молекул миттєвих диполів внаслідок зміщення електронних оболонок, що перебувають у постійному русі, відносно ядер. Навіть за температури, близької до абсолютного нуля, ядра коливаються, а електрони — рухаються. Постійний рух електронів спричинює те, що перерозподіл зарядів у молекулах стає несиметричним і в частинках виникають миттєві диполі. Систему «ядро — електрони» можна розглядати як диполь, орієнтація якого швидко змінюється залежно від напрямку зміщення електронних хмар. Отже, неполярні молекули можуть на якусь мить ставати полярними. Між миттєвими диполями виникають сили притягання, які називають *дисперсійними*.

Енергія дисперсійної взаємодії залежить від здатності молекул до деформації та відстані між ними, тому чим більші молекули за розмірами, тобто чим більш здатні до поляризації, тим значнішим є дисперсійний ефект.

Енергію дисперсійної взаємодії можна приблизно визначити за виразом

$$E_{\text{інд}} = - \frac{3I \alpha^2}{4 d^6},$$

де α — сталий коефіцієнт, що відображає здатність молекули до поляризації; I — енергія іонізації молекули.

Дисперсійна взаємодія є універсальною. Вона виникає між будь-якими молекулами незалежно від їх будови.

Саме посиленням дисперсійної взаємодії можна пояснити підвищення температур плавлення і кипіння в ряду галогенів у міру збільшення розмірів молекул:

Молекула	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
Температура плавлення, К	53,2	172,2	266,0	386,8
Температура кипіння, К	85,0	239,1	333,0	457,5

Збільшення розмірів молекул, зростання здатності молекул до поляризації, посилення дисперсійної взаємодії і, як наслідок, — підвищення $T_{\text{пл}}$ та $T_{\text{кип}}$.

Дисперсійна взаємодія закономірно посилюється і в ряду інертних газів у міру зростання їхніх атомних радіусів, тобто зі зростанням здатності до поляризації (рис. 6.8, 6.9).

Молекула	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Атомний радіус r_a , пм	122	160	192	198	218
Температура плавлення, К	1,2	24,2	84,2	116,2	161,2
Температура кипіння, К	4,2	27,2	87,2	120,2	165,2

Збільшення розмірів молекул, зростання здатності молекул до поляризації, посилення дисперсійної взаємодії і, як наслідок, — підвищення $T_{\text{пл}}$ та $T_{\text{кип}}$.

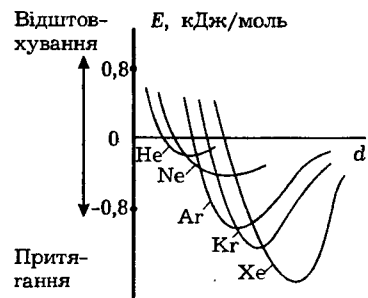


Рис. 6.8. Залежність енергії міжмолекулярної взаємодії інертних газів від відстані між молекулами

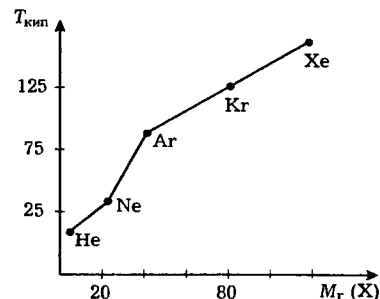


Рис. 6.9. Залежність температури кипіння $T_{\text{кип}}$ інертних газів від їхніх молекулярних мас

Загальний вираз енергії міжмолекулярної взаємодії. Грунтуючись на викладеному, можна дійти висновку, що між полярними молекулами існують три різновиди вандерваальсової взаємодії, а між неполярними — тільки дисперсійна. Між полярними та неполярними молекулами відбувається індукційна та дисперсійна взаємодія (табл. 6.3).

Таблиця 6.3. Внесок різних чинників у міжмолекулярну взаємодію

Речовина	Дипольний момент μ , Кл · м	Міжмолекулярна взаємодія, %			$T_{\text{кип}}$ К
		орієнтаційна	індукційна	дисперсійна	
H ₂	0	0	0	100	20,6
N ₂	0	0	0	100	77,4
Ne	0	0	0	100	27,2
HCl	$0,347 \cdot 10^{-29}$	14	4	82	188,1
NH ₃	$0,444 \cdot 10^{-29}$	45	5	50	240,2
H ₂ O	$0,552 \cdot 10^{-29}$	77	4	19	373,2

Енергію міжмолекулярного притягання за рахунок сил орієнтаційної, індукційної та дисперсійної взаємодій між двома однаковими молекулами можна виразити формулою

$$E_{\text{пр}} = -\frac{2\mu^4}{3kTd^6} - \frac{2\alpha\mu^2}{d^6} - \frac{3I\alpha^2}{4d^6} = -\frac{n}{d^6},$$

де

$$n = \frac{2\mu^4}{3kT} + 2\alpha\mu^2 + \frac{3I\alpha^2}{4}.$$

На малих відстанях між молекулами, коли їхні електронні оболонки майже доторкуються одна до одної, виникає сильне електростатичне відштовхування:

$$E_{\text{відшт}} = \frac{m}{d^{12}},$$

де m — стала, яку називають коефіцієнтом відштовхування.

Повну енергію міжмолекулярної взаємодії визначають алгебричною сумою енергій притягання і відштовхування відповідно до рівняння Леннарда—Джонса:

$$E = E_{\text{пр}} + E_{\text{відшт}} = -\frac{n}{d^6} + \frac{m}{d^{12}}.$$

Це рівняння відбиває залежність сумарної енергії міжмолекулярної взаємодії від відстані між молекулами.

§ 4. Водневий зв'язок

Крім вандерваальсових сил міжмолекулярної взаємодії між деякими молекулами або певними групами у складних молекулах може виникати водневий зв'язок. Для з'ясування особливостей його утворення розглянемо характер зміни температур плавлення або кипіння водневих сполук елементів IV–VII груп періодичної системи. Для подібних за складом речовин ці температури зазвичай зростають в міру збільшення молекулярних мас речовин внаслідок підвищення здатності молекул до поляризації. Типовою є зміна температур плавлення і кипіння для водневих сполук елементів IV групи: CH₄, SiH₄, GeH₄, SnH₄ (рис. 6.10).

Якщо порівняти ці температури для водневих сполук V–VII груп, виявиться, що спостерігається аномально високе значення їх для H₃N, H₂O і HF. У цих сполуках водень зв'язаний з найбільш електронегативними атомами: киснем, азотом і фтором. Ці та інші явища було пояснено із залученням уявлень про утворення водневого зв'язку.

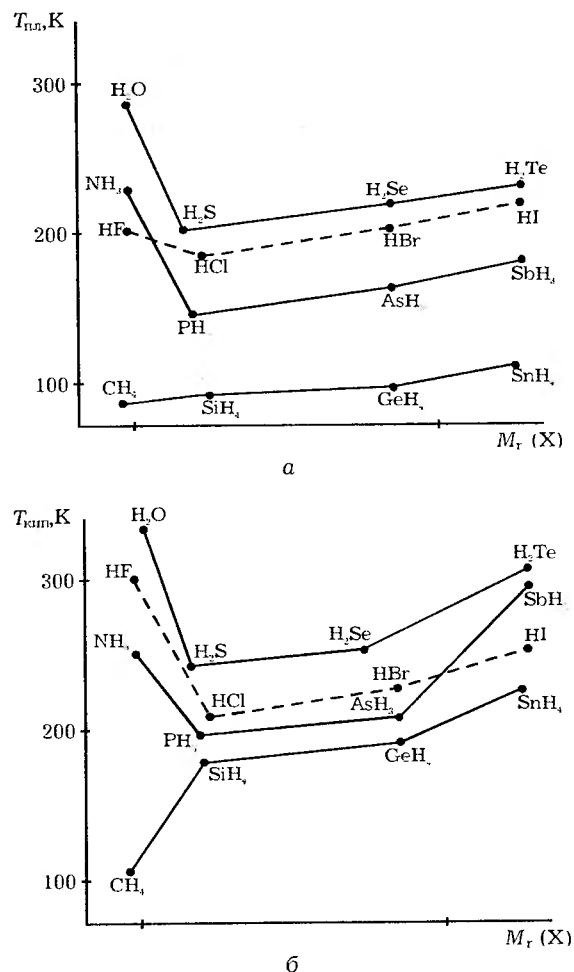
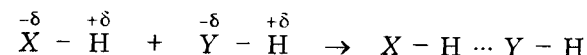


Рис. 6.10. Залежність температур плавлення (а) і кипіння (б) водневих сполук елементів IV–VII груп періодичної системи від їхніх молекулярних мас

Водневий зв'язок виникає як особливий тип взаємодії між молекулами або функціональними групами у складних молекулах, до складу яких входять атоми водню, ковалентно сполучені з найбільш електронегативними атомами — найчастіше киснем, азотом і фтором. Він має складну природу внаслідок значного внеску електростатичної і певною мірою донорно-акцепторної взаємодії. Подібно до ковалентного зв'язку водневий зв'язок характеризується насиченістю і просторовою напрямленістю.

З урахуванням цього водневий зв'язок утворюється немовби за рахунок побічної валентності атома водню.

Механізм його виникнення можна пояснити так. У сполуках типу $X-H$ узагальнена електронна пара зміщена до найбільш електронегативного атома. Позитивно поляризований атом водню можна уявити як частково оголене ядро, що має надзвичайно малий розмір і внаслідок цього — високу напруженість позитивного електричного поля. Це зумовлює його енергійний вплив на електронну оболонку атома Y сусідньої молекули (групи), яка має негативний заряд. Схематично утворення водневого зв'язку можна подати так:

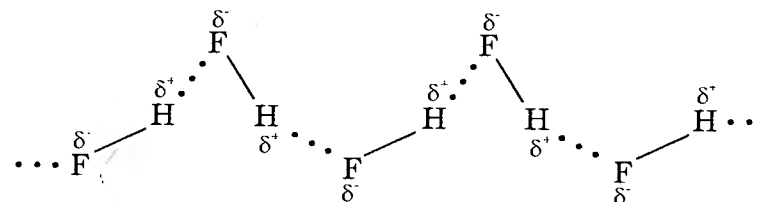


Водневий зв'язок позначають трьома крапками.

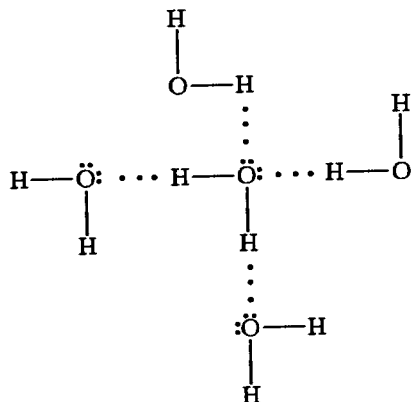
Атом водню зазвичай міцніше зв'язаний з тим із двох атомів, з яким утворює ковалентний зв'язок.

Енергія водневого зв'язку становить 8–40 кДж/моль. За міцністю він перевищує вандерваальсову взаємодію, але здебільшого слабкіший від ковалентного зв'язку.

Водневий зв'язок дуже поширений і відіграє важливу роль у структурі багатьох неорганічних та органічних сполук. Так, навіть у газоподібному стані молекули фтороводню асоційовані в ланцюгові полімери за рахунок цього зв'язку:



Він характерний для води і зумовлює багато її властивостей. У молекулі води з електронегативним атомом кисню сполучені два атоми водню. На інших двох sp^3 -гібридизованих орбіталях атома кисню розміщені просторово активні неподілені електронні пари. Внаслідок цього кожна молекула води може утворити по два водневі зв'язки із сусідніми молекулами. Це визначає тетрадричне розміщення у просторі двох ковалентних і двох водневих зв'язків відносно атома кисню, який розміщений у центрі такого тетрадра:



За рахунок цього вода має особливу каркасну просторову будову як у твердому, так і рідкому стані (рис. 6.11).

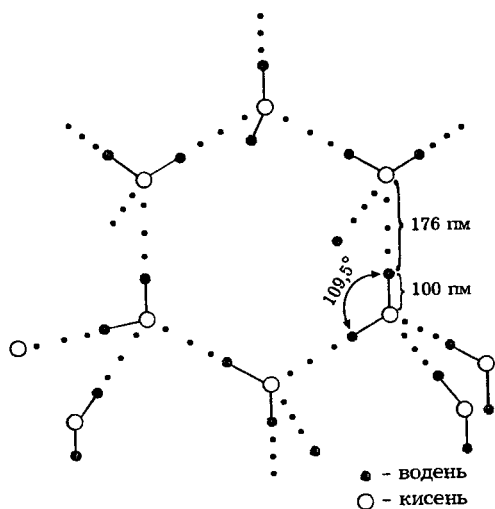
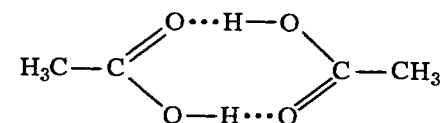


Рис. 6.11. Схема розміщення водневих зв'язків між молекулами води в кристалічній ґратці льоду

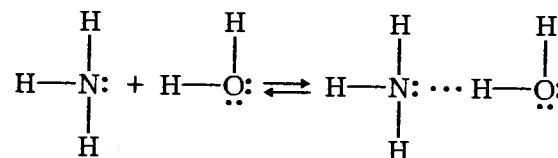
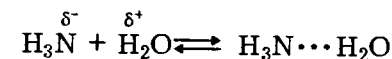
У зв'язку з наявністю міцних водневих зв'язків і значних вандерваальсових сил між молекулами вода має аномально високі температури плавлення і кипіння (див. рис. 6.10).

Впорядкована каркасна просторова структура зумовлює нижчу густину льоду порівняно з рідкою водою. Цим самим зумовлена значно вища температура кипіння води порівняно з фтороводнем (відповідно 100 і 19 °C), навіть коли в останнього міцніший водневий зв'язок.

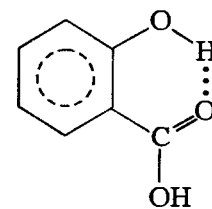
За рахунок водневих зв'язків карбонові кислоти утворюють димери, які зберігаються навіть у газоподібному стані:



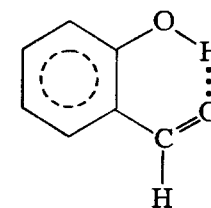
Водневий зв'язок може утворюватись між молекулами різних речовин, наприклад аміаку і води:



Наведені приклади відображають утворення міжмолекулярного водневого зв'язку. Однак існує і внутрішньомолекулярний водневий зв'язок, який виникає між функціональними групами у складних молекулах. Прикладами можуть бути саліцилова кислота, саліциловий альдегід та багато інших сполук, у яких здатні до утворення водневих зв'язків функціональні групи перебувають в ортоположенні відносно бензольного ядра:



саліцилова кислота
 $t_{\text{пл}} = 159\text{ }^{\circ}\text{C}$



саліциловий альдегід
 $t_{\text{пл}} = -7\text{ }^{\circ}\text{C}$

Відповідні цим речовинам мета- і параізомери не утворюють внутрішньомолекулярних водневих зв'язків внаслідок просторових утруднень. Між молекулами цих ізомерів виникають міжмолекулярні водневі зв'язки, що зумовлюють вищі температури плавлення й кипіння, тому за температурами плавлення і кипіння можна відрізнити ортоізомери від мета- або параізомерів (табл. 6.4).

Таблиця 6.4. Фізичні властивості ізомерних оксикарбонових кислот та альдегідів

Сполука	Температура плавлення, °С	Розчинність у воді, г/100 мл	Розчинність в ефірі, г/100 мл
орто-Оксибензойна кислота (саліцилова кислота)	159	0,18 (20 °С)	50,5 (15 °С)
мета-Оксибензойна кислота	201	0,92 (18 °С)	9,7 (17 °С)
пара-Оксибензойна кислота	213	0,79 (15 °С)	9,4 (17 °С)
орто-Оксибензойний альдегід	-7	1,72 (86 °С)	∞
мета-Оксибензойний альдегід	106	2,78 (43 °С)	Розчинний
пара-Оксибензойний альдегід	116	1,38 (30,5 °С)	Дуже добре розчинний

Розділ 7 ФАЗОВИЙ СТАН РЕЧОВИНИ

§ 1. Агрегатний стан

За звичайних умов атоми, молекули та іони здебільшого існують у вигляді вищої організації речовини, яку називають *агрегатним станом*. Залежно від відстані між частинками та енергій їх взаємодії речовини можуть існувати в газоподібному, рідкому або твердому стані. Твердий і рідкий стан об'єднують під загальною назвою *конденсований стан*.

Газоподібний стан речовини характеризується тим, що відстані між частинками набагато перевищують їхні розміри, а середня кінетична енергія частинок значно більша від середньої потенціальної енергії взаємопритягання ($E_{\text{кін}} \gg E_{\text{пот}}$). Сили взаємодії частинок газу є недостатніми для утримання їх одна біля одної, тому всі гази, особливо за низького тиску й підвищених температур, поведуться однаково і підлягають законам ідеальних газів, для яких нехтують силами міжмолекулярної взаємодії. Останні починають виявлятися за підвищених тисків і знижених температур, тобто в разі зменшення відстані між частинками газу.

У рідкий стан речовина переходить внаслідок конденсації газів або плавлення твердих речовин. Його можна характеризувати приблизною відповідністю середніх значень кінетичної і потенціальної енергій частинок ($E_{\text{кін}} \approx E_{\text{пот}}$). Сили взаємодії частинок є достатніми, щоб перешкодити їх безладному руху, але недостатні для усунення переміщення частинок відносно одна одної. Подібно до твердих речовин рідини мають певну структуру, однак вона поширюється лише на найближче оточення даної частинки, отже, структура рідини має ближній порядок. Наприклад, структура рідкої води подібна до структури льоду, але на відміну від нього тетраедричне оточення молекул рухоме й може просторово змінюватись.

Часто рідини застосовують як розчинники. Залежно від властивостей молекул рідини можуть бути полярними і неполярними розчинниками. Здебільшого добрими іонізуючими розчинни-

ками є рідини, які складаються з полярних молекул. Прикладами таких речовин є вода, рідкий аміак, деякі спирти. Навпаки, у рідинах, утворених неполярними молекулами (CCl_4 , бензол, ефір), краще розчиняються неполярні речовини.

Твердий стан речовини насамперед характеризується тим, що між'ядерні відстані близькі до розмірів самих частинок, а середня потенціальна енергія притягання між ними значно перевищує їхню середню кінетичну енергію ($E_{\text{пот}} \gg E_{\text{кін}}$). Сили, що діють між частинками, утримують їх у стані рівноваги, за рахунок чого тверді речовини мають певні просторові форми.

Тверді речовини можуть бути кристалічними або аморфними.

§ 2. Кристалічний стан

Кристалічні тверді речовини мають упорядковану регулярну просторову структуру, в якій складові частинки (атоми, молекули, іони) чітко чергуються у тривимірному просторі. Кристалічні речовини характеризуються дальнім порядком і певними геометричними формами.

У кристалах розміщення частинок зображують у вигляді *кристалічної ґратки*. Вона є просторовим каркасом, утвореним уявними прямими, що перетинаються. Точки перетину ліній називають *вузлами ґратки*. У них розміщені ядра частинок, які складають кристал.

Межею поділу ковалентних сполук є молекула. Від її складу і будови залежать усі хімічні властивості речовини. Однак щоб зрозуміти будову кристалів, недостатньо знати тільки природу частинок, розміщених у вузлах ґратки. Для цього з кристала уявно виділяють таку найменшу просторову побудову, яка має всі особливості структури даної ґратки. Її називають *елементарною коміркою*. Переміщенням цієї комірки у трьох напрямках простору можна отримати весь кристал. Елементарна комірка може мати форму куба, октаедра, тетраедра або інших об'ємних геометричних фігур.

Елементарна комірка цілком задовільно відбиває особливості структури кристала, тому для розуміння внутрішньої структури речовини потрібно знати форму елементарної комірки, її розміри та характер розміщення частинок, які її складають.

Для прикладу розглянемо комірку, наведену на рис. 7.1. Ця комірка

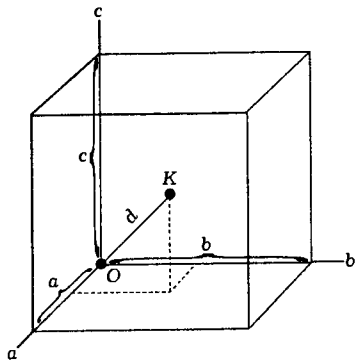


Рис. 7.1. Приклад кубічної елементарної комірки

має форму куба. На координатних осях a , b , c вона відтинає однакові відрізки, що дорівнюють ребрам куба, тобто $a = b = c$, і кути, які утворюють між собою грані, також однакові: $\alpha(\angle aOc) = \beta(\angle bOc) = \gamma(\angle aOb) = 90^\circ$. Наведені співвідношення і визначають форму кубічної елементарної комірки. Її розміри можна було б показати довжиною тільки однієї сторони (ребра), яку зазвичай позначають a_w .

Розміщення частинок у комірці задають трьома координатами їхніх центрів (a , b , c). За початок координат вибирають місце комірки, у якому розміщена одна з частинок. Числові значення координат виражають частками від цілої величини відповідного ребра елементарної комірки. Для позначених на рис. 7.1 частинок O і K ці координати мають значення відповідно (000) та $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Найкоротшу відстань між частинками O і K можна визначити за правилами геометрії. Вона дорівнює половині діагоналі куба, тобто $d = 0,5a_w \sqrt{3} = 0,866a_w$.

На розміщення частинок у кристалах передусім впливає хімічний склад речовини. Для іонних сполук найважливіше значення має їх тип (AB , AB_2 , A_2B_3 тощо).

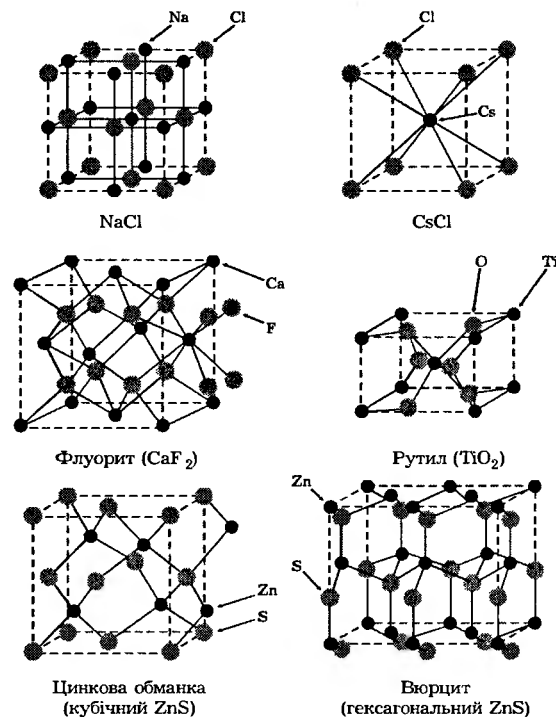
Так, для типів AB та AB_2 найчастіше трапляються структури, наведені на рис. 7.2.

У літературі зазвичай наводять заповнені частинками елементарні комірки і зазначають їхні основні характеристики.

Серед кристалічних ґраток іонних сполук AB дуже часто трапляється тип NaCl , елементарна комірка якого містить вісім іонів — чотири заряджені позитивно і чотири — негативно. Кожен з таких іонів оточений шістьма найближчими до нього ($d = 0,5a_w$) іонами протилежного заряду.

Кристал типу CsCl (тип центрованого куба) складається немовби з двох простих вставлених одна в одну кубічних ґраток (див. рис. 7.2), вузли в одній з яких заповнені іонами Cs^+ , а в іншій — іонами Cl^- . Кожен іон Cs^+ на однаковій відстані оточений вісьмома іонами Cl^- , і навколо кожного іона Cl^- розміщуються вісім рівновіддалених іонів Cs^+ .

Ґратка *цинкової обманки* ZnS — структурний тип *сфалериту* — є прикладом третього типу структури, характерної для іонних сполук AB . Їхню елементарну комірку так само, як і NaCl , складають вісім іонів, але розміщені вони інакше. У найближчому оточенні іона Zn^{2+} розміщено чотири рівновіддалені іони S^{2-} і навпаки.

Рис. 7.2. Найпоширеніші структури іонних кристалів типів AB та AB_2

Число частинок у найближчому оточенні тієї частинки, що розглядають, називають **координаційним**. Найчастіше координаційні числа кристалів дорівнюють 4, 6, 8, 12. У розглянутих кристалах NaCl , CsCl та ZnS координаційні числа відповідно становлять 6, 8 та 4. Оскільки коливання частинок відносно їх урівноваженого розміщення у вузлах ґратки за звичайних умов дуже мале, то і відстані між ними можна вважати сталими величинами, тому координаційне число і **стала ґратки** є важливими характеристиками кристала.

Подібно до структурних формул молекул ковалентних речовин для кристалів користуються поняттям **кристалохімічних структурних формул**, у яких ураховують координаційні числа частинок у ґратці. Кристалохімічна структурна формула **кам'яної солі** NaCl така: $[\text{NaCl}_{6/6}]^{3\infty}$. У цій формулі нижній індекс (6/6) відповідає координаційним числам натрію і хлору, а верхній індекс (3∞) — тривимірній повторюваності такого просторового рисунка. Аналогічно кристалохімічна структурна формула CsCl така: $[\text{CsCl}_{8/8}]^{3\infty}$, а ZnS — $[\text{ZnS}_{4/4}]^{3\infty}$.

З поверхні тіло кристала обмежується плоскими гранями, які, перетинаючись, утворюють прямі ребра, що сходяться у вершинах.

Науку про кристали називають **кристалографією**. Одним з найважливіших її законів є **закон сталості двограних кутів**:

в усіх кристалах однієї й тієї самої речовини кути між відповідними гранями однакові.

Наприклад, у кристалах CsCl кути між гранями прямі.

§ 3. Класифікація кристалічних форм

Природа «влаштувала» так, що не знадобилось стільки окремих кристалічних форм, скільки є кристалічних речовин. Навпаки, багато різних речовин можуть утворювати кристали однакової форми.

Кристали класифікують за особливостями їхньої симетрії. Симетричні фігури мають один або кілька елементів симетрії — центр, осі, площини.

Центр симетрії — це точка всередині кристала, яка поділяє навпіл усяку пряму, яка проходить через неї і перетинає грані фігури.

Площина симетрії поділяє фігуру кристала на дві половини, кожна з яких віддзеркалює одна одну.

Вісь симетрії — це уявна пряма, в разі обертання навколо якої тіла кристала на 360° фігура збігається сама із собою n разів. Число n називають **порядком осі**.

Поняття порядку осі можна проілюструвати прикладом трилопатевого пропелера (рис. 7.3).

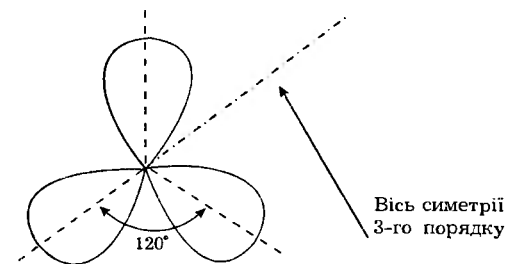
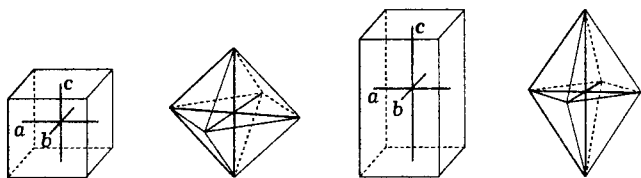


Рис. 7.3. Приклад осі симетрії 3-го порядку

Очевидно, що при повороті навколо осі на 360° пропелер збігається сам із собою тричі, тобто йому відповідає вісь третього порядку.

Одній і тій самій фігурі можуть відповідати осі різного порядку. Так, через куб можна провести три осі четвертого порядку, чотири — третього і шість осей другого порядку.

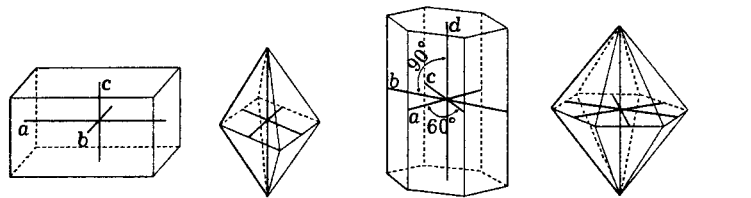
Чим більше елементів симетрії має фігура, тим вищою симетрією вона характеризується.



Куб Октаедр Призма Біпіраміда

I. Кубічна
 $a = b = c$,
 всі кути прямі,
 $n_{a,b,c} = 4$
 (NaCl, CaF₂)

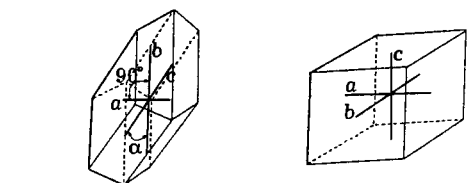
II. Тетрагональна
 $a = b \neq c$,
 всі кути прямі, $n_c = 4$
 (SnO₂, CaWO₄)



Призма Біпіраміда Призма Біпіраміда

III. Ромбічна
 $a \neq b \neq c$,
 всі кути прямі
 (MgSO₄·7H₂O,
 сірка)

IV. Гексагональна
 $a = b \neq c \neq d$, $n_d = 6$,
 кути між осями a , b і c дорівнюють по 60°
 кути між віссю d і рештою
 осей дорівнюють по 90°
 (SiO₂, AgI)



V. Моноклінна
 $a \neq b \neq c$, кут між
 осями a і b дорівнює 90°
 вісь c з осями a і b
 утворює непрямі кути
 (CaSO₄·2H₂O)

VI. Триклінна
 $a \neq b \neq c$,
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
 (K₂Cr₂O₇, CuSO₄·5H₂O)

Рис. 7.4. Кристалографічні системи (сингонії)

Для кристалічних форм можливі 32 комбінації певних наборів елементів симетрії, яким відповідають 32 класи кристалів. Останні поділяють на шість кристалографічних систем, або сингоній. Належність кристалів до певної кристалографічної системи пов'язують з кількістю і характером так званих **кристалографічних осей** і кутів між ними.

Кристалографічні осі уявно проводять всередині кристала паралельно його граням. Ці осі можуть збігатися (наприклад, для куба з осями четвертого порядку) або не збігатися з осями симетрії. Осі симетрії у кристалічній фігурі можуть бути відсутні, а кристалографічні осі можна провести завжди (рис. 7.4).

Для кристалів характерне явище анізотропії. **Анізотропія кристалів** полягає у виявленні ними неоднакових фізичних властивостей кристала — електро- і теплопровідності, механічної міцності тощо залежно від обраного напрямку вимірювання. Наприклад, міцність на розрив бруска a , вирізаного з кристала NaCl, у 2,5 раза менша за міцність бруска b (рис. 7.5).

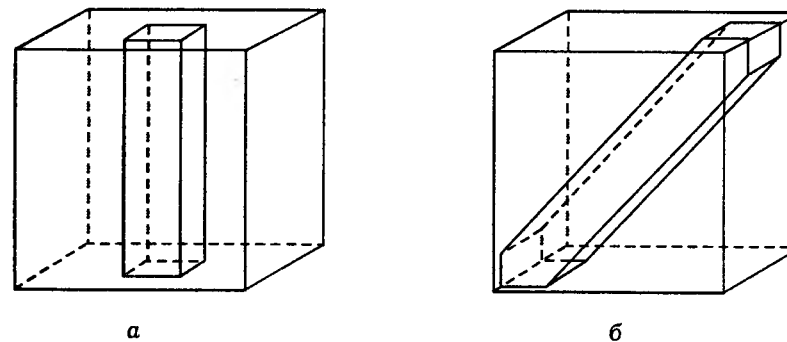


Рис. 7.5. Бруски, вирізані з кристалів кам'яної соли NaCl:
 a — у напрямку, перпендикулярному до граней куба;
 b — у напрямку діагоналі однієї з граней куба

Це явище називають ще **векторіальністю властивостей**. Воно зумовлене тим, що анізотропія кристалів, як і їхня форма, є наслідком особливостей внутрішньої будови.

У природі часто трапляються кристалічні речовини, наприклад більшість металів, які утворюють так звані **полікристалічні структури**. Останні складаються з маленьких кристаліків — кристалітів, які ажурно переплітаються, по-різному орієнтуючись у просторі. Такі кристалічні речовини характеризуються псевдоізотропією, тобто однаковими властивостями незалежно від обраного напрямку вимірювання.

Для реальних монокристалів характерні різні дефекти, які також впливають на їхні властивості.

§ 4. Типи хімічного зв'язку в кристалах

Залежно від природи частинок, що складають кристал, і характеру взаємодії між ними розрізняють *атомні*, *молекулярні*, *іонні* та *металічні* ґратки (рис. 7.6).

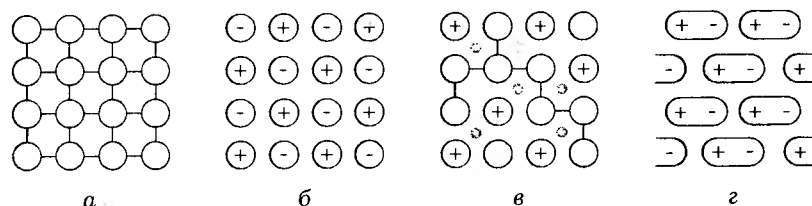


Рис. 7.6. Типи кристалічних ґраток:
а — атомна; б — іонна; в — металічна; г — молекулярна

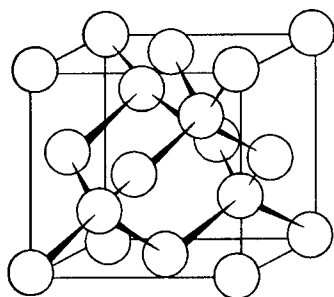


Рис. 7.7. Структура алмазу (к. ч. = 4) (потовщеними лініями показано зв'язки між атомами в тетрадрах)

У вузлах атомних кристалічних ґраток розміщені атоми, сполучені ковалентним зв'язком. Такі кристали утворюють немовби одну велетенську полімерну молекулу з міцними зв'язками. Серед таких речовин можна назвати алмаз, силіцій, германій, сіре олово та деякі інші (рис. 7.7).

Молекулярні ґратки деяких речовин складаються з молекул, які сполучені слабкими міжмолекулярними силами. До таких речовин належать кристалічні водень, кисень, галогени, інертні гази, вуглекислий газ, вода, більшість кристалічних органічних

сполук (рис. 7.8). Такі кристали мають малу міцність, низькі температури плавлення і випаровування.

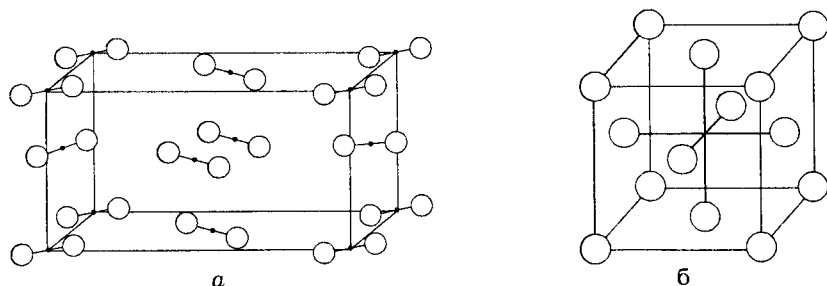


Рис. 7.8. Кристалічні ґратки йоду I_2 (а) та аргону Ar (б)

Іонні кристалічні ґратки складаються з протилежно заряджених іонів, які взаємодіють електростатично. Іони можуть бути як простими (іони металів і неметалів), так і багатоатомними (NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ та ін.).

Зв'язки між іонами досить міцні, тому властивості іонних кристалів змінюються у широкому діапазоні. Для іонних кристалів багатьох речовин характерні високі міцність і температури плавлення, наприклад температура плавлення NaCl становить $801^\circ C$.

За характером відстаней між частинками, які утворюють кристалічну ґратку, розрізняють острівні, ланцюгові, шаруваті (сітчасті) та координаційні структури.

В острівних, ланцюгових та шаруватих ґратках можна розпізнати групи атомів, які утворюють відповідно ізольовані острівці, нескінченні ланцюги або шари (сітки). Роль останніх виконують молекули або комплексні іони, об'єднані в кристалі за рахунок міжмолекулярних або іонних зв'язків.

Острівні молекулярні ґратки мають кристалічні водень, кисень, азот, галогени, аргон, оксид вуглецю(IV), органічні речовини. Структура таких молекулярних кристалів утворена неполярними молекулами, між якими діють дисперсійні сили.

Оскільки ці сили ненасичені і ненапрявлені, то кристали, утворені сферичними або гантелеподібними неполярними молекулами, характеризуються високими координаційними числами. Наприклад, кристалічні водень та гелій мають щільну гексагональну упаковку з координаційним числом 12, а кристалічні аргон та йод — гранецентровану кубічну ґратку з координаційним числом 12. Острівні молекулярні ґратки мають і сполуки, які містять зв'язки F—H, O—H, N—H. Структуру таких кристалів здебільшого визначає водневий зв'язок. Так, у кристалі льоду, який характеризується структурним типом *сфалериту* ZnS, кожна молекула води тетраедрично сполучена водневими зв'язками з чотирма найближчими сусідами (рис. 7.9).

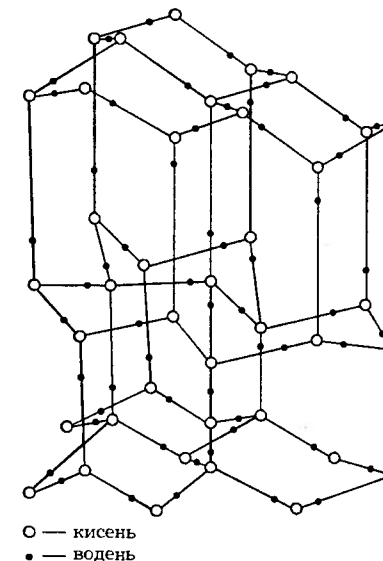


Рис. 7.9. Схема кристалічної ґратки льоду (короткі риси — ковалентні зв'язки H—O, довгі риси — водневі зв'язки H...O)

Проте на відміну від іонного кристала ZnS довжини водневих і ковалентних зв'язків у структурі льоду неоднакові. За рахунок цього у кристалі льоду виникає багато порожнин, і лід має невисоку щільність.

Острівна іонна структура характерна для комплексних сполук, які складаються з трьох іонів: одного комплексного і двох протіонів, наприклад Na_2SiF_6 , K_2SnCl_6 , $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ тощо.

Ланцюгова молекулярна гратка характерна для пластичної сірки, селену, телуру. Шарувату структуру має графіт. Ланцюгові та шаруваті структури частіше трапляються серед гетероатомних сполук. Їх утворюють речовини різних структурних типів від AB_2 до AB_6 , наприклад:

Ланцюгові гратки:	BeCl_2 , PdCl_2 , SiS_2 (тип AB_2)
	SO_3 , NaPO_3 (тип AB_3)
	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (тип AB_4)
	SbCl_5 (тип AB_5)
Шаруваті гратки:	CdI_2 , MnCl_2 , $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (тип AB_2)
	FeCl_3 , AlCl_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ (тип AB_3)
	SnF_4 , $\text{Na}[\text{AlF}_4]$ (тип AB_4)

Структуру таких кристалів можуть складати октаедричні структурні одиниці, які об'єднуються між собою містками, розміщеними на двох вершинах та на ребрах (ланцюги), чотирма вершинами — сітки, чи шістьма ребрами — шари.

При об'єднанні тетраедричних структурних одиниць двома вершинами або двома ребрами утворюються ланцюги.

Хімічна форма сполуки не відображає характеру кристалічної гратки і координаційних чисел частинок, які її складають. Цю інформацію можна дістати тільки внаслідок вивчення кристалічної структури.

Координаційними називають такі гратки, в яких кожен атом (чи іон) оточений певним числом сусідів, які розміщені на однакових відстанях і сполучені між собою однаковим типом зв'язку (іонним, ковалентним або металічним).

Оскільки іонний зв'язок ненасичений і ненапрявлений, то іонні координаційні кристали характеризуються високими координаційними числами. Це ж саме стосується і металічних координаційних кристалів.

В іонних кристалах стехіометричного складу AB координаційні числа атомів A і B однакові. Найчастіше трапляються: октаедро-октаедрична координація атомів — структурний тип NaCl ; кубо-кубічна координація — структурний тип CsCl ; тетраедро-тетраедрична координація — структурний тип ZnS .

У координаційних кристалах складу AB_2 координаційні числа атомів A і B відносяться, як 2 : 1. Для таких кристалів харак-

терна кубо-тетраедрична координація атомів — структурний тип CaF_2 ; октаедро-трикутнікова координація — структурний тип TiO_2 та тетраедро-лінійна координація — структурний тип SiO_2 .

Для координаційних граток сполук складу AB_3 характерною є октаедро-лінійна координація атомів — структурний тип ReO_3 .

Кристалічні гратки, утворені металами, називають **металічними**. Вони мають певні особливості й розглядатимуться далі.

Кристали **твердих розчинів**, утворені частинками двох чи більше речовин, є однорідними (гомогенними) кристалічними системами. Розрізняють **тверді розчини заміщення** і **втиснення** (рис. 7.10).

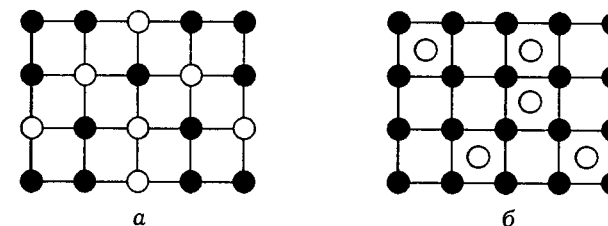


Рис. 7.10. Схеми граток твердих розчинів заміщення (а) та втиснення (б)

Тверді розчини заміщення утворюють близькі за розмірами частинки, коли в кристалічній ґратці однієї речовини частинки довільно заміщуються на частинки іншої, але по всьому об'єму кристал залишається однорідним, і кристалічна будова майже не змінюється. Такі розчини заміщення утворюють системи: срібло—золото, селен—телур, кремній—германій, бром—йод, KCl — KBr та ін.

У твердих розчинах втиснення у вузлах кристалічних ґраток містяться великі за розміром частинки, а в просторі між вузлами рівномірно розподіляються значно менші частинки іншої речовини. Такі тверді розчини можуть утворюватися лише тоді, коли розмір частинок одного з компонентів не перевищує $2/3$ розміру частинок іншого. Типовими твердими розчинами втиснення є розчини водню в паладії або вуглецю — в залізі (сталь).

Для деяких речовин характерне явище поліморфізму. **Поліморфізм** — це здатність однієї речовини існувати в кількох кристалічних формах. Поліморфізм спостерігається як серед простих, так і серед складних речовин. Алотропія простих речовин найчастіше пов'язана з явищем поліморфізму. Так, вуглець трапляється у вигляді алмазу (кубічна система) і графіту (гексагональна система), сірка буває ромбічної і моноклінної систем. Карбонат кальцію CaCO_3 трапляється у вигляді мінералів кальциту (гексагональна система) й арагоніту (ромбічна система).

Водночас різні речовини можуть утворювати кристали однакових форм. Це явище називають **ізоморфізмом** (ізоморфізм — однакова форма). Найяскравішими прикладами ізоморфізму є алюмокалієвий $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ та хромокалієвий $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ галуни, які мають подібний склад та однакову октаедричну форму кристалів. Ізоморфними є також такі речовини, як $NaNO_3$ і $CaCO_3$. Для ізоморфних речовин характерне утворення змішаних кристалів (твердих розчинів заміщення). Тому кристали однієї речовини можуть відігравати роль центрів кристалізації для іншої. Так, у разі внесення у пересичений розчин $NaNO_3$ кристаликів крейди швидко розпочинається кристалізація нітрату натрію.

§ 5. Металічний стан

Більшість елементів у вільному стані є металами. Крім ртуті, за звичайних умов вони є твердими речовинами густиною від $0,53 \text{ г/см}^3$ (літій) до $22,48 \text{ г/см}^3$ (осмій). Залежно від густини їх поділяють на легкі ($\rho < 5 \text{ г/см}^3$) і важкі ($\rho > 5 \text{ г/см}^3$). У широких межах змінюються і температури плавлення металів: від -35°C (ртуть) до 3420°C (вольфрам). Легкоплавкими вважають метали, що мають температуру плавлення до 1000°C , тугоплавкими — понад 1500°C .

Кристалічна структура металів характеризується високими координаційними числами (8; 12). Найтипівішими для металів є структури трьох типів: кубічна (*d*-метали I і VIII груп періодичної системи); кубічна об'ємноцентрована (лужні метали, *d*-метали V групи) і гексагональна (Be, Mg, Tc, Re та ін.).

До металів належать усі *s*-елементи (за винятком водню і гелію), усі *d*- та *f*-, а також деякі *p*-елементи (алюміній, галій, свинець та ін.).

Для металів характерні певні властивості, що відрізняють їх від неметалів, зокрема яскрава, блискуча поверхня, що зумовлено значною здатністю до відбивання сонячних променів, високі електро- і теплопровідність, пластичність, порівняно низькі енергії іонізації атомів, тобто здатність легко віддавати валентні електрони і перетворюватись на позитивно заряджені іони.

Значення електропровідності деяких речовин різної природи наведено нижче.

Речовина	Тип кристала	Електрична провідність, $1/(\text{Ом} \cdot \text{см})$
Срібло	Металічний	$6 \cdot 10^5$
Хлорид натрію	Іонний	10^{-7}
Алмаз	Ковалентний	10^{-14}

Висока електропровідність металів свідчить про наявність у їхній структурі електронів, здатних вільно переміщуватись по всьому кристалу. Зв'язок у металах не можна віднести до іонного, оскільки мали б утворюватися тільки однаково заряджені іони. Цей зв'язок не можна також вважати ковалентним, бо останній утворюється за рахунок локалізованих електронних пар. У металічних кристалах наявний особливий тип зв'язку — *металічний*.

§ 6. Природа металічного зв'язку

Природу металічного зв'язку пояснює *зонна теорія кристалів*. В її основу покладено метод молекулярних орбіталей, розвинутий для системи з дуже великим числом взаємодіючих атомів (близьким до сталого Авогадро).

Для розуміння теорії слід уявити, що ізольовані атоми одного елемента конденсуються з газоподібного стану в тверду кристалічну фазу. Доки вони були віддаленими, їхні електронні конфігурації мали однакову будову, але в міру їх зближення між ними зростає взаємодія, що супроводжується перекриванням подібних між собою атомних орбіталей. За методом молекулярних орбіталей це приводить до створення з кожної пари початково енергетично рівноцінних атомних орбіталей двох молекулярних: зв'язувальної з нижчою енергією та розпушувальної — з вищою. У разі взаємодії *n* орбіталей одного атома з *n* орбіталями іншого утворюється *n* зв'язувальних і *n* розпушувальних орбіталей. Подальші приєднання атомів зумовлюють виникнення нових молекулярних орбіталей, і відповідні їм енергетичні рівні розміщуються поблизу попередньо створених. Чим більше атомів у системі, тим більше молекулярно-орбітальних станів. Нарешті, коли число взаємодіючих атомів стає дуже великим ($\sim 10^{23}$), у кристалі створюється сукупність надзвичайно близьких один до одного енергетичних рівнів молекулярних орбіталей. Енергетична відмінність між ними настільки мала (майже 10^{-22} eV), що утворюється практично безперервна енергетична зона, яка охоплює увесь кристал.

Для прикладу розглянемо металічний зв'язок у кристалі літію ($2s^1$). Кристал має об'ємноцентровану кубічну структуру (координаційне число 8), в якій одноелектронна $2s$ -орбіталь кожного атома спочатку перекривається з такими самими орбіталями восьми найближчих атомів (рис. 7.11). Далі відбувається перекривання орбіталей за участю більш віддалених атомів до утворення просторової енергетичної зони. Послідовний розвиток молекулярних орбіталей з двох, чотирьох і т. д. $2s$ -орбіталей атомів, розміщених на одній прямій у кристалі, наведено на рис. 7.11.

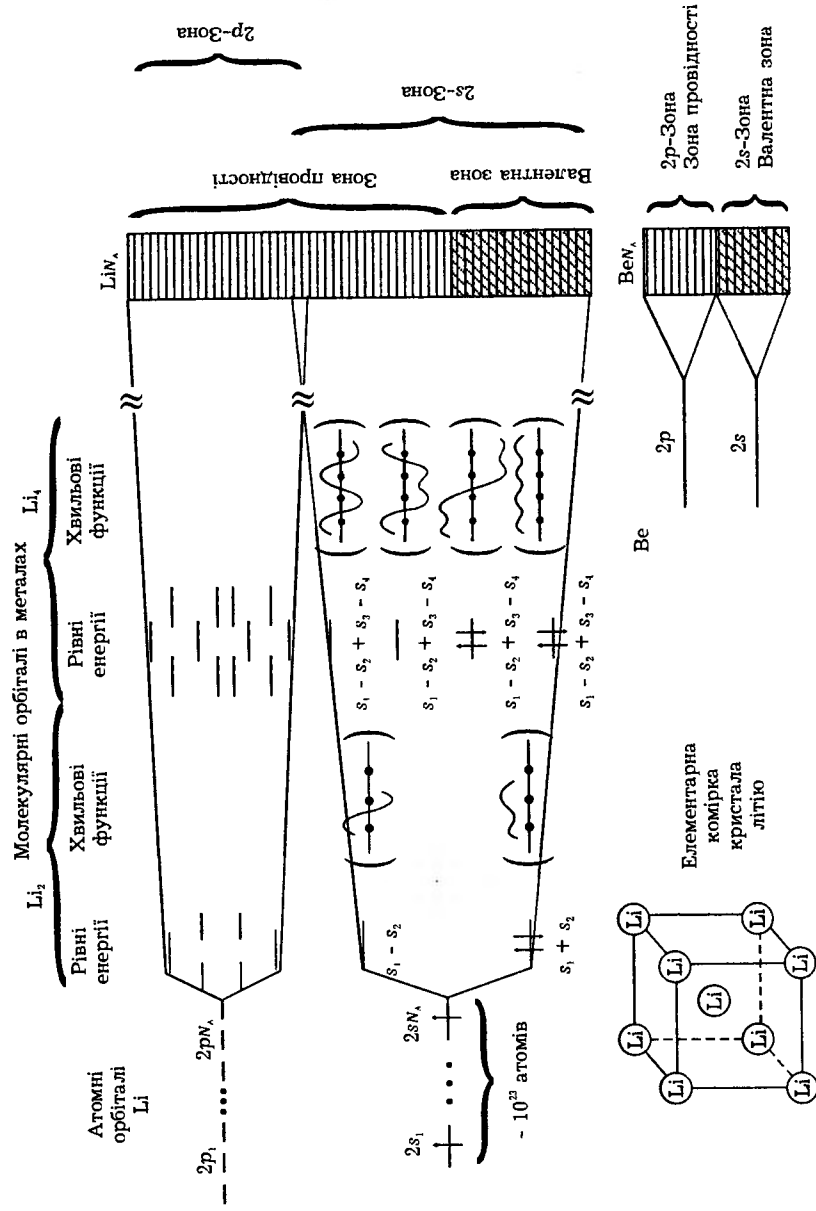


Рис. 7.11. Схеми утворення енергетичних зон у кристалах літію та берилію

Так, якщо в Li₂ з двох одноелектронних орбіталей виникають одна зв'язувальна й одна розпушувальна орбіталі, то в лінійному угрупованні Li₄ вже утворюються дві зв'язувальні і дві розпушувальні орбіталі. Наступні приєднання атомів спричинюють появу нових молекулярних орбіталей. Відповідні їм хвильові функції (Ψ_{MO}) визначаються характером лінійної комбінації хвильових функцій атомних орбіталей, що взаємодіють, а їх енергії наближуються до енергій раніше утворених молекулярних орбіталей. Врешті-решт, зі збільшенням числа атомів у лінійному ланцюжку за рахунок зближення молекулярних орбіталей створюється безперервна енергетична зона.

Заповнення молекулярних орбіталей електронами відбувається послідовно в міру зростання їхніх енергій, починаючи з найнижчої, з урахуванням принципу Паулі. Оскільки кожен атом літію має тільки один валентний електрон, то заповнюється лише половина молекулярних орбіталей в енергетичній зоні, тобто тільки зв'язувальні молекулярні орбіталі.

Зону, яку займають електрони зв'язку, називають **валентною**. Вільну зону, що розміщується енергетично вище від валентної, називають **зоною провідності**.

Енергетична зона має дві особливості, від яких залежать властивості металічного стану: 1) вона охоплює в просторі всі атоми і делокалізована по всьому кристалу; 2) в енергетичній зоні металів немає проміжку між заповненими й незаповненими молекулярними орбіталями, тому невелике збурення енергетичним полем (створення різниці потенціалів, нагрівання, освітлення, опромінення) спричинює переміщення електронів з валентної зони в зону провідності і виникнення електричного струму.

Отже, щоб одержати металічну провідність, уся безперервна (суцільна) енергетична зона з молекулярних орбіталей має бути заповнена електронами лише частково. Ця умова виконується для s-елементів I групи (ns^1). Для s-елементів II групи (ns^2np^0) уся s-зона заповнена електронами. Однак ці елементи у вільному стані є металами. Це пояснюють тим, що в утворенні загальної енергетичної зони молекулярних орбіталей металічного кристала беруть участь також вакантні валентні орбіталі (np^0) атомів. Вони створюють вільну p-зону, яка перекривається із s-зоною й утворює зону провідності.

Отже, розглядаючи виникнення енергетичних зон у металічних кристалах, слід урахувувати і незаповнені валентні орбіталі. Формування таких зон для кристалів літію і берилію наведено на рис. 7.11. За допомогою зонної теорії можна пояснити також походження металічного блиску. Вважають, що електрони металічного кристала здатні поглинати енергію світла і переходити на вищі рівні в енергетичній зоні. Відразу ж після цього вони випромінюють енергію і повертаються на стаціонарні рівні. На-

явність великого числа надзвичайно близьких енергетичних рівнів приводить до того, що світло, яке потрапило на кристал, практично повністю відбивається.

Електрична провідність металів відносно мало залежить від температури, оскільки збільшення заселеності їхньої зони провідності в міру підвищення температури компенсується посиленням коливань кристалічної ґратки, які заважають рухові електронів.

Валентна зона і зона провідності можуть перекриватись або не перекриватись. Скажімо, у твердих речовинах з іонним чи ковалентним типом зв'язку валентна зона цілком заповнена електронами, а зона провідності має набагато більшу енергію, ніж валентна.

Між цими зонами виникає велика енергетична щілина — **заборонена зона** (ΔE). Для її подолання потрібно затратити значну кількість енергії (нагрівання, напруга тощо), тому за звичайних умов зона провідності залишається вакантною (незаповненою), і такі тверді речовини не проводять електричний струм. Вони є діелектриками ($\Delta E > 3$ eВ).

Проміжне становище між провідниками і діелектриками посідають напівпровідники, в яких також заповнені усі підрівні валентної зони, але заборонена зона порівняно невелика ($\Delta E = 0,1 \dots 3,0$ eВ), тому в разі незначного нагрівання або опромінення електрони здатні подолати заборонену зону і переміститись у зону провідності (рис. 7.12).

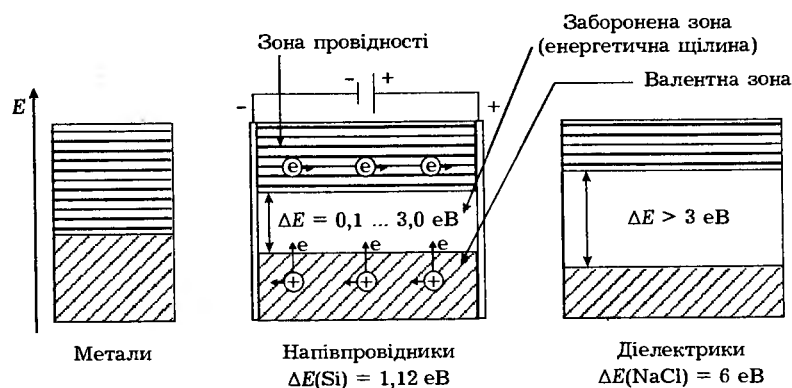


Рис. 7.12. Схеми розміщення валентної зони і зони провідності в металах, напівпровідниках і діелектриках

При цьому зв'язок, утворений електронною парою, розривається, й один з електронів переходить у зону провідності, а на його місці у валентній зоні виникає вакансія — позитивно за-

ряджена дірка. Внаслідок прикладання до напівпровідника різниці потенціалів відбувається переміщення електронів, які перестрибнули в зону провідності до анода. Навпаки, у валентній зоні сусідні електрони швидко заповнюють дірки, переміщуючи їх до катода. Отже, електричний струм у напівпровідниках переноситься носіями зарядів двох протилежних знаків: електронами — провідність *n*-типу (від лат. negative) і дірками — провідність *p*-типу (від лат. positive). У напівпровідниках електрони і дірки називають **носіями струму**. Число носіїв збільшується внаслідок нагрівання, опромінення, а також у разі внесення деякої кількості домішок *n*- або *p*-типу.

Схема механізму виникнення власної електропровідності напівпровідників наведена на рис. 7.12.

§ 7. Рідкі кристали

Упорядкований стан частинок може спостерігатись не тільки у твердих кристалах, а й деяких рідинах. Такий термодинамічно стійкий стан, за властивостями проміжний між рідким і кристалічним, називають *рідинно-кристалічним*. Нині відомо понад 3000 органічних речовин, які здатні утворювати рідкі кристали. Усі вони мають молекули видовженої форми з полярними групами з обох боків без бічних розгалужень усередині ланцюга. Рідкі кристали відкрили у 1889 р. австрійський ботанік Ф. Рейніцер (1824–1898) та німецький фізик О. Леман (1830–1906).

Рідкі кристали каламутні (не прозорі) на вигляд, це зумовлено тим, що вони складаються з великого числа оптично анізотропних безладно орієнтованих ділянок. Як і звичайні рідини, вони текучі й утворюють краплини часто видовженої форми, однак для рідких кристалів (як і для твердих) характерна анізотропія оптичних, магнітних та еластичних властивостей. Анізотропію рідких кристалів пояснюють певною взаємною орієнтацією видовжених молекул, а не внутрішніми властивостями молекул. Відомо два основні структурні різновиди рідких кристалів (рис. 7.13):

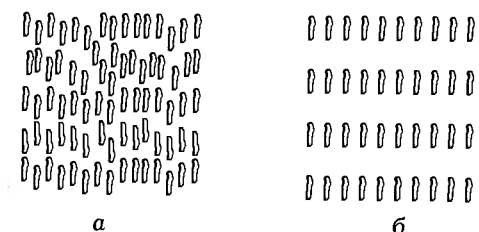


Рис. 7.13. Характер розміщення молекул у рідких кристалах: а — нематична форма; б — смектична форма

а) нематична форма (наприклад, параазоксіанізол), у якій молекули витягнуті паралельно одна одній; у ній молекули упаковані в бічному напрямку зі збереженням тільки ближнього порядку, а поздовжні зміщення невпорядковані;

б) смектична форма (наприклад, олеат амонію), де молекули утворюють шари і розміщуються перпендикулярно до цих шарів; бічна упаковка в цих шарах має ближній порядок.

Деякі речовини здатні утворювати обидва різновиди рідких кристалів, здатних переходити один в одний.

Під дією зовнішнього магнітного поля молекули, які перебувають у рідинно-кристалічному стані, орієнтуються вздовж силових ліній цього поля.

Нині рідкі кристали широко використовують у техніці.

§ 8. Аморфний стан

Багато речовин під час охолодження їхніх розплавів кристалізуються, але часто деякі з них (скло, органічні та частина неорганічних речовин), переходячи у тверду фазу, особливо в разі швидкого охолодження, не досягають високого ступеня впорядкованості, характерного для кристалічних ґраток. У таких структурах тільки найближчі сусіди займають правильні положення один відносно одного, але цей порядок порушується вже за межами однієї елементарної комірки (ближній порядок). Такий твердий стан речовини називають *аморфним*. Він характеризується відсутністю певної кристалічної будови речовини.

Аморфні речовини є ізоморфними. Їхні властивості, наприклад теплопровідність, коефіцієнт лінійного розширення, пружність тощо, на відміну від кристалічних тіл, не залежать від напрямку всередині речовини, в якому проводять вимірювання (відсутність векторіальності властивостей). Під впливом удару вони розламуються безладно, а не вздовж певних площин, як це властиво кристалам.

На відміну від кристалічних тіл перехід аморфних речовин у рідкий стан (плавлення) відбувається не стрибкоподібно. Кристалічні речовини мають сталу температуру плавлення, аморфні такої температури не мають, а поступово розм'якшуються (рис. 7.14), розтікаються і, нарешті, перетворюються на густу рідину. Температурний інтервал розм'якшення аморфної речовини залежить від її природи і може досягати десятків і сотень градусів.

Так, звичайне силікатне скло розм'якшується за температури від 500 до 1000 °С. Це зумовлено зміною енергії між частинками, що перебувають в аморфному стані, у широких межах.

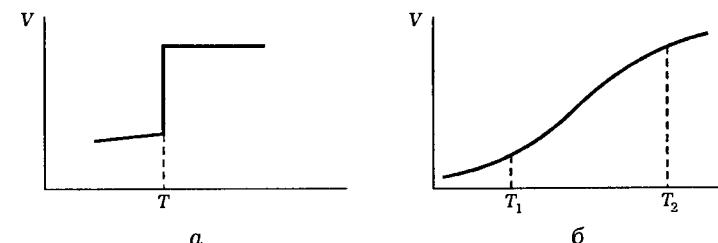


Рис. 7.14. Зміна об'єму кристалічних (а) та аморфних (б) речовин під час нагрівання

Подібно до рідин деяким твердим аморфним речовинам властива текучість. Внаслідок тривалої дії порівняно невеликих сил вони поступово змінюють форму (смолі), тому аморфні речовини розглядають як рідини з дуже великою в'язкістю.

Аморфний стан термодинамічно менш стійкий, ніж кристалічний. Для однакових речовин теплота утворення аморфного стану завжди дещо менша за теплоту утворення кристалічного. Наприклад, теплота, яка виділяється під час утворення аморфного й кристалічного B_2O_3 , дорівнює відповідно 1254 і 1273 кДж/моль, тому перехід з аморфного стану у кристалічний супроводжується виділенням теплоти. Водночас такий перехід за звичайних умов може відбуватися лише дуже повільно у зв'язку з величезною в'язкістю речовини в аморфному стані. Такий процес може тривати роками, що дає змогу вважати більшість аморфних речовин цілком стійкими. Наприклад, скло повільно кристалізується в разі високотемпературного тривалого нагрівання. Цей процес у техніці називають **розкльованням**.

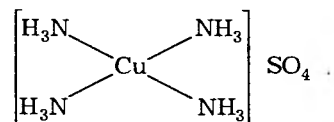
Аморфна і кристалічна форми можуть бути різними станами однієї й тієї самої речовини. Наприклад, оксид силіцію(IV) SiO_2 утворює кристалічний кварц і аморфний мінерал кремій. В аморфний стан можуть перейти речовини, молекули яких здатні до полімеризації. Такі властивості мають деякі прості речовини (сірка, селен), оксиди бору і силіцію, деякі сульфідні, а також сполуки, аніони яких мають ланцюгову або шарувату структуру (силікати, борати, фосфати та ін.). Перебувати в кристалічному й аморфному станах здатні не всі речовини. Багато з них, скажімо органічні полімери, у кристалічному стані не існують.

Типовими аморфними речовинами є скло і тверді смоли. Рентгеноструктурними дослідженнями доведено, що окремі атоми в склі утворюють такі самі групи, як і в кристалах, але на відміну від останніх вони розміщені невпорядковано. Наприклад, у кварцовому склі, як і в кристалі кварцу, є тетраедричні групи $[\text{SiO}_4]^{4-}$, але розміщені вони безладно.

Розділ 8 КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ

Вже у першій половині XIX ст. вчені помітили, що деякі сполуки, в яких атоми начебто вичерпали свої валентні можливості, здатні до подальшого сполучення між собою. Так, у разі додавання аміаку до сульфату міді(II) утворюється складніша сполука $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$. Реакція супроводжується зміною забарвлення реакційної суміші від синього до значно інтенсивнішого синьо-фіолетового. Прикладів сполучення «простих», або «звичайних», речовин з утворенням складніших сполук було вивчено дуже багато, зокрема $\text{KCl} \cdot \text{CuCl}$, $4\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$, $2\text{KI} \cdot \text{HgI}_2$, $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$, $2\text{KF} \cdot \text{SiF}_4$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$, $3\text{KOH} \cdot \text{Al}(\text{OH})_3$. Оскільки такі сполуки є складними, їх назвали **комплексними**. Однак як саме сполучені складові цих сполук (у наведених вище формулах процес сполучення позначено крапкою) ще тривалий час залишалося нез'ясованим. Робилась спроба пояснити будову цих сполук, за аналогією з органічними сполуками, утворенням ланцюгів атомів (наприклад, ланцюг атомів азоту в сполуці $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$), але ланцюгова теорія була неспроможна пояснити властивості комплексних сполук.

Лише у 1893 р. видатний швейцарський учений А. Вернер запропонував *координаційну теорію*, згідно з якою у таких сполуках існує атом-комплексоутворювач, який координує навколо себе більше число іонів протилежного знака чи молекул, ніж дозволяє його звичайна валентність (ступінь окиснення). Наприклад, згідно з теорією Вернера в сполуці $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ усі чотири молекули аміаку NH_3 приєднані до атома міді:



Теорія Вернера не відразу була визнана хіміками, оскільки суперечила панівним поглядам на валентність. Однак А. Вернер

разом із співробітниками провів низку блискучих експериментів, якими повністю довів справедливість своєї теорії. Остання ґрунтувалась на фізико-хімічних властивостях комплексних сполук і вивченні їхніх ізомерних форм. Увесь подальший розвиток хімії підтвердив справедливість координаційної теорії, а праці А. Вернера стали відправною точкою для розвитку багатьох розділів хімії.



Альфред Вернер

Альфред Вернер (1866–1919) — швейцарський хімік. Висунув і розвинув теорію стереоізомерії молекул, що містять подвійний зв'язок азот-вуглець (1890), координаційну теорію будови комплексних сполук (1893). Синтезував багато нових комплексних сполук, відкрив і вивчив типи ізомерії комплексних сполук. Розробив систематику всіх відомих на той час комплексних сполук та експериментальні методи визначення їх складу і будови. Створив (1907) нову теорію кислот і основ, згідно з якою кислоти є сполуками, які зв'язують іони OH^- води і тим самим підвищують концентрацію іонів H^+ , а основами — сполуки, здатні приєднувати іони H^+ . Лауреат Нобелівської премії (1913).

Головною ознакою комплексних сполук є координація, тобто приєднання до центрального атома більшого числа інших частинок, ніж це впливає з його звичайної валентності, тому комплексні сполуки називають також *координаційними*.

§ 1. Основні положення координаційної теорії

Комплексоутворювачем вважають центральний атом чи іон, до якого приєднуються нейтральні молекули або аніони. Оскільки комплексні сполуки утворюються за донорно-акцепторним механізмом, то комплексоутворювачі здебільшого мають бути акцепторами електронів і мати вільні електронні орбіталі. Зазвичай роль комплексоутворювачів виконують малі за розміром атоми металів (значно рідше — неметалів) або катіони металів, на поверхні яких зосереджується надлишковий позитивний заряд. Найчастіше комплексоутворювачами є катіони d-металів: Cu^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Cr^{3+} і багато інших.

Лігандами (приєднаними частинками) називають молекули або іони, які координуються навколо комплексоутворювача. Разом з останнім вони утворюють координаційну сферу і є донорами електронних пар. Здебільшого роль лігандів виконують нейтральні молекули, до складу яких входять найбільш електронегативні атоми кисню (вода, спирти, кислоти, ефіри тощо), азоту (аміак, аміни) або аніони (F^- , Cl^- , Br^- , NCS^- , CO_3^{2-} ,

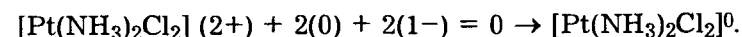
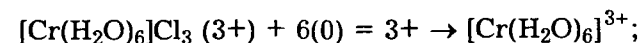
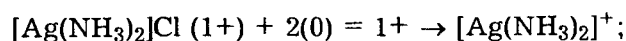
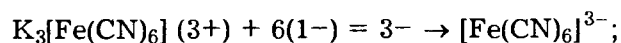
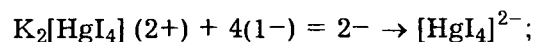
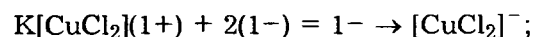
$C_2O_4^{2-}$ тощо). Досить численними є також ліганди, що містять у своєму складі атоми інших неметалів.

Координаційне число визначається числом місць у просторі, які може надавати комплексоутворювач для приєднання лігандів. Іншими словами, координаційне число відповідає числу хімічних зв'язків між комплексоутворювачем і лігандами. Воно залежить як від природи комплексоутворювача, так і від характеру лігандів. Так, Al^{3+} з меншим за розміром іоном F^- утворює комплекс $[AlF_6]^{3-}$, координаційне число якого дорівнює 6, а з більшим іоном Cl^- — комплекс $[AlCl_4]^-$, координаційне число якого дорівнює 4. Для більшості комплексних сполук (майже 95 %) координаційне число дорівнює 4 або 6. Часто координаційне число для іонів відповідає подвоєному ступеню окиснення комплексоутворювача:

Ступінь окиснення комплексоутворювача	Приклад комплексної сполуки	Координаційне число
1+	$K[CuCl_2]$ $[Ag(NH_3)_2]Cl$	2
2+	$K_2[HgI_4]$ $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$	4
3+	$K_3[CoF_6]$ $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$	6

Водночас можна навести й багато винятків: $[Co(NH_3)_6]Cl_2$, $H_2[PtCl_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$ та ін. Координаційне число не завжди відповідає числу приєднаних лігандів.

Внутрішню координаційну сферу комплексної сполуки складають комплексоутворювач разом з лігандами, які приєдналися відповідно до координаційного числа комплексоутворювача. Внутрішню координаційну сферу позначають у квадратних дужках. Вона може бути нейтральною або мати певний позитивний чи негативний заряд. Заряд внутрішньої координаційної сфери визначається сумою зарядів комплексоутворювача й усіх лігандів:

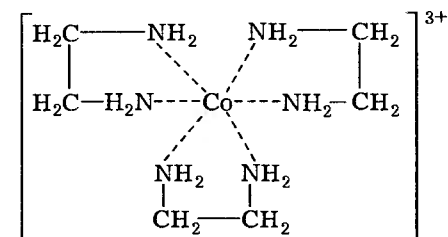


Заряд внутрішньої координаційної сфери дорівнює сумарному заряду всіх іонів зовнішньої сфери, взятому з протилежним знаком. Коли ліганди є нейтральними молекулами, заряд внутрішньої координаційної сфери збігається із зарядом комплексоутворювача. Якщо внутрішня координаційна сфера має негативний заряд, комплекс виявляє аніонний характер, якщо позитивний — катіонний, якщо нейтральний — комплекс є неелектролітом.

Протиіони — це іони зовнішньої сфери (катіони або аніони), які компенсують заряд внутрішньої координаційної сфери, щоб речовина загалом була електронейтральною. У наведених вище прикладах протиіонами є катіони K^+ та аніони Cl^- . Протиіони не входять до складу внутрішньої координаційної сфери, їх можна легко замінити на інші подібні іони. Якщо замінити зовнішні іони, властивості речовини змінюються мало, якщо ж змінити один з компонентів у внутрішній координаційній сфері комплексу, то утвориться нова сполука із зовсім іншими властивостями.

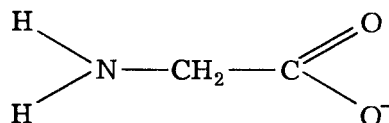
Дентатність ліганду визначається числом атомів, які одночасно можуть утворювати зв'язки з комплексоутворювачем. Наприклад, молекула NH_3 займає лише одне координаційне місце, і тому цей ліганд є *монодентатним*. Етилендіамін $NH_2C_2H_4NH_2$ координується двома атомами азоту і тому є *бі-*, або *дводентатним*. Діетилентриамін $NH_2C_2H_4NHC_2H_4NH_2$ може займати три координаційні місця і є *тридентатним*. Іон Co^{3+} з цими лігандами утворює комплексні сполуки такого складу: $[Co(NH_3)_6]Cl_3$; $[Co(NH_2C_2H_4NH_2)_3]Cl_3$; $[Co(NH_2C_2H_4NHC_2H_4NH_2)_2]Cl_3$, тобто число приєднаних лігандів дорівнює координаційному числу, поділеному на дентатність ліганду. Ось чому координаційне число не завжди збігається з числом приєднаних лігандів.

Ліганди типу етилендіаміну утворюють так звані **хелатні**, або клішнєподібні, комплекси, в яких ліганди разом з комплексоутворювачем будують стійкі п'ятичленні цикли (подібно до шестичленних в органічних сполуках). Такі ліганди називають **хелатоутворюючими**:

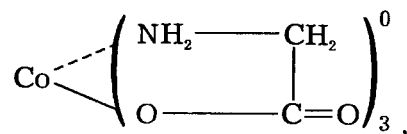


Підвищену стійкість таких комплексів пов'язують з виявленням так званого хелатного ефекту, про який йтиметься під час розгляду дисоціації комплексних сполук.

У багатодентатних лігандах водночас можуть міститися як нейтральні, так і аніонні координаційні групи, наприклад у гліцинат-іоні:



У разі їх хелатної координації утворюються комплексні неелектроліти типу



які називають **внутрішньокомплексними**.

Внутрішню координаційну сферу можуть утворювати як однакові, так і різні ліганди. Якщо до складу внутрішньої координаційної сфери входять різні ліганди, комплекси називають **різнолігандними**, наприклад $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$.

Деякі ліганди можуть координуватися різними способами, такі ліганди називають **амбидентатними**. Наприклад, іон NCS^- може координуватися одним з двох кінцевих атомів — атомом азоту або сірки.

Залежно від швидкості заміщення одних лігандів на інші комплексні сполуки поділяють на **інертні** (повільне заміщення) та **лабільні** (швидке заміщення). Багато інертних комплексних сполук утворюють іони Co^{3+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} , Cr^{3+} та деякі інші комплексоутворювачі.

Комплексним сполукам, як і органічним речовинам властиве явище ізомерії.

Деякі комплексні сполуки існують тільки у твердому стані, а у водних розчинах повністю розщеплюються на іони, тому їх відносять до подвійних солей, наприклад галуни $\text{K}[\text{Al}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}[\text{Cr}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

§ 2. Номенклатура комплексних сполук

Назву комплексній сполуці дають за переліченими нижче правилами.

1. У комплексних сполуках першим називають аніон, а потім — катіон, наприклад: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ — хлорид (аніон) тетраамінкупруму(II) (катіон), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — гексаціаноферат(III) (аніон) калію (катіон).

2. У комплексних сполуках ліганди називають перед комплексоутворювачем (табл. 8.1). Перелік лігандів ведуть в алфавітному порядку незалежно від їх заряду. Найменування числа лігандів не відносять до назви ліганду в разі їх переліку. Наприклад, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{ClBr}]$ — діамінбромохлороплатина(II), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ — хлорид аква тетраамінохлорокобальту(III).

Таблиця 8.1. Назви деяких найпоширеніших лігандів

Ліганд	Назва ліганду	Ліганд	Назва ліганду
N_3^-	Азидо-	CO_3^{2-}	Карбонато-
Br^-	Бromo-	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Оксалато-
Cl^-	Хлоро-	NH_3	Амін-
CN^-	Ціано-	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$	Етилендіамін-
OH^-	Гідроксо-	H_2O	Аква-

3. До назв аніонних лігандів додають закінчення -о, а нейтральні ліганди називають так само, як і молекули. При цьому воду як ліганд називають *аква*, а аміак — *амін*.

4. Число лігандів кожного виду (якщо їх число перевищує одиницю) вказують грецькими префіксами: *ди-* (2), *три-* (3), *тетра-* (4), *пента-* (5), *гекса-* (6).

Якщо ж такий самий префікс є у назві ліганду (наприклад, діетилентриамін), то назви лігандів беруть у дужки і перед ними ставлять префікси іншого типу: *біс-* (2), *тріс-* (3), *тетракіс-* (4), *пентакіс-* (5), *гексакіс-* (6). Наприклад, $[\text{Cr}(\text{En})_3]\text{Cl}_3$ — хлорид *тріс*(етилендіамін)хрому(III).

5. У назву комплексного аніона має входити суфікс *-ат*, наприклад: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — гексаціаноферат(II) калію.

6. Ступінь окиснення (оксидне число) комплексоутворювача вказують у дужках римською цифрою відразу за назвою комплексоутворювача, наприклад: $\text{K}[\text{CuCl}_2]$ — дихлорокупрат(I) калію, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ — тетраїодомеркурат(II) калію, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ — хлорид діамінаргентуму(I), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ — хлорид гексааквахрому(III).

§ 3. Систематизація комплексних сполук

Є кілька способів систематизації комплексних сполук, один з них — систематизація за характером ліганду.

Усі сполуки, лігандами яких є кислотні залишки, належать до **ацидокомплексів**, наприклад $K[CuCl_2]$, $K_2[HgI_4]$, $K_4[Fe(CN)_6]$.

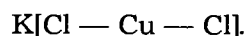
Якщо лігандом є вода, то сполуки належать до **аквакомплексів**, наприклад $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $[Al(H_2O)_6]Cl_3$. Аквакомплексами вважають більшість кристалогідратів солей металів.

Комплексні сполуки, лігандами яких є гідроксильні іони, називають **гідроксокомплексами**, наприклад $K_2[Zn(OH)_4]$, $K_3[Cr(OH)_6]$.

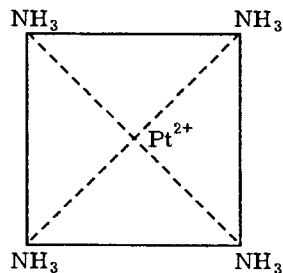
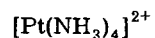
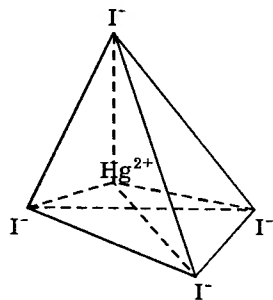
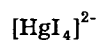
Якщо лігандом є аміак, то сполуки відносять до **амінокомплексів**, наприклад $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$.

§ 4. Просторова будова комплексних сполук

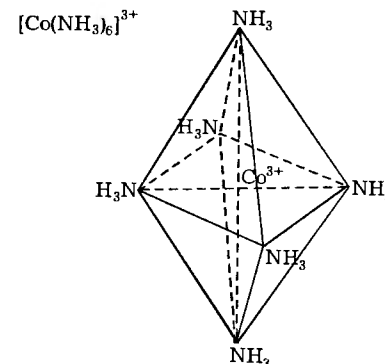
Залежно від координаційного числа комплексні сполуки мають різну просторову будову. Якщо координаційне число дорівнює 2, то частинки внутрішньої координаційної сфери розміщені лінійно:



Якщо координаційне число дорівнює 4, то внутрішня координаційна сфера може мати тетраедричну (здебільшого) або квадратно-площинну будову з комплексоутворювачем, розміщеним у центрі:



Якщо координаційне число дорівнює 6, то внутрішня координаційна сфера має октаедричну або біпірамідальну просторову будову з центральним положенням комплексоутворювача:



У наведених схемах штриховими лініями умовно позначено координаційні зв'язки між комплексоутворювачем і лігандами.

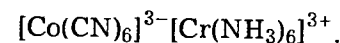
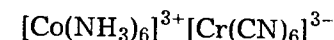
§ 5. Ізомерія комплексних сполук

Комплексним сполукам властива ізомерія. Найпоширеніші види ізомерії коротко схарактеризовано нижче.

Гідратна ізомерія полягає в різному розміщенні молекул води у внутрішній і зовнішній координаційних сферах. Наприклад, формулі $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ відповідають три комплексні сполуки: $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ — фіолетового кольору, $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ — світло-зеленого і $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ — темно-зеленого кольору.

Іонізаційна ізомерія полягає в різному розміщенні іонів у внутрішній і зовнішній сферах. Наприклад, формулі $Co(NH_3)_5Br \cdot SO_4$ відповідають дві комплексні сполуки: $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$, з розчину якої легко осаджується $BaSO_4$ і важко — $AgBr$, і $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$, з розчину якої, навпаки, легко осаджується $AgBr$ і важко — $BaSO_4$.

Координаційна ізомерія, за якої комплексоутворювачі немовби обмінюються лігандами:

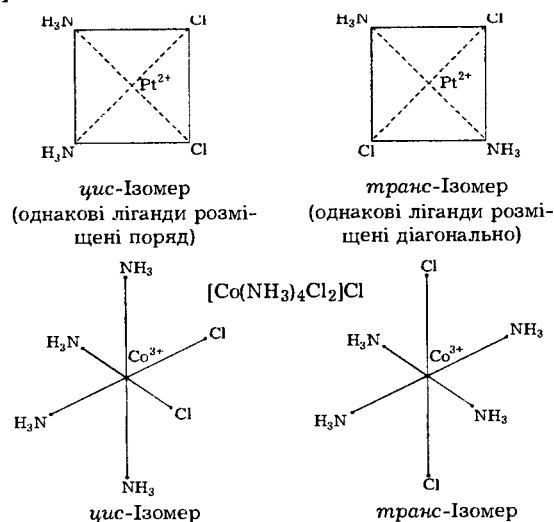


Ізомерія зв'язку. Деякі ліганди, наприклад іони CN^- , NCS^- , NO_2^- , мають по два донорні атоми і можуть координуватися різними способами, тобто є амбидентатними лігандами. Так, іон NO_2^- може координуватися як атомом азоту, так і атомом кисню. У першому випадку утворюються нітрокомплекси, у другому — нітритокомп-

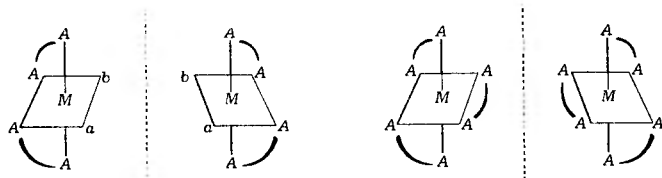
лекси: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Br}_2$ (нітрокомплекс), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Br}_2$ (нітри-токомплекс), стійкішим у цьому разі є нітрокомплекс, нітри-токомплекс мимовільно перетворюється на нітрокомплекс.

Іон NCS^- може координуватись як атомом азоту, так і атомом сірки. З іоном Fe^{3+} цей ліганд зв'язується атомом азоту, а з іоном Hg^{2+} — атомом сірки. Для іона Co^{3+} відомі обидва варіанти: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]^{2+}$ (ізоціанатний комплекс), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SCN}]^{2+}$ (тіоціанатний комплекс).

Геометрична ізомерія полягає в різному просторовому положенні лігандів відносно комплексоутворювача. Вона властива різнолігандним комплексним сполукам з квадратно-площинною або октаедричною (чи біпірамідальною) структурою, наприклад $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$:



Оптична ізомерія характерна для різнолігандних або хелатних комплексних сполук, у цьому разі один ізомер є дзеркальним відбитком іншого. Оптичні ізомери утворюються одночасно в однакових кількостях і складають *рацемічну суміш*. Прикладом можуть бути ізомери комплексних сполук загальної формули *cis*- $[\text{M}(\text{AA})_2\text{ab}]^{n+}$ та $[\text{M}(\text{AA})_3]^{n+}$:



На цій схемі кривою лінією позначено радикал $-\text{C}_2\text{H}_4-$.

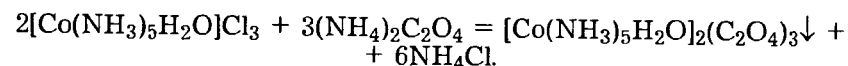
§ 6. Хімічні властивості комплексних сполук

Хімічні властивості комплексних сполук залежать від природи комплексоутворювача, лігандів і дещо меншою мірою — від природи іонів, розміщених у зовнішній координаційній сфері.

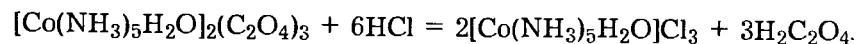
Як і для інших речовин, для комплексних сполук характерні найрізноманітніші перетворення, однак найтипівішими є такі групи реакцій: 1) реакції обміну іонів зовнішньої сфери; 2) реакції обміну, приєднання або відщеплення лігандів; 3) реакції відновлення або окиснення комплексоутворювача; 4) реакції перетворення координованих молекул або іонів; 5) ізомеризація комплексних сполук.

Розглянемо приклади перелічених реакцій та їх застосування в хімії.

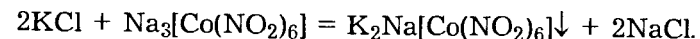
Реакції обміну іонів зовнішньої сфери застосовують як під час добування комплексних сполук, так і в хімічному аналізі. У разі нагрівання водного розчину $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ утворюється суміш сполук, у тому числі й $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$. Виділити останню сполуку із суміші в чистому вигляді важко, тому суміш піддають дії солі щавлевої кислоти $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, внаслідок чого іони Cl^- зовнішньої сфери обмінюються на іони $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$:



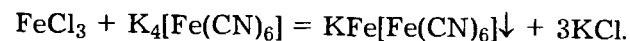
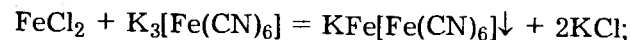
Малорозчинна комплексна сполука, що утворилася, легко відокремлюється від домішок. Реакціями обміну із сильними кислотами добувають інші аквапентамінові комплексні сполуки $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{X}_3$ (де X — однозарядні аніони), наприклад:



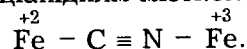
Для виявлення в розчинах іонів K^+ використовують розчин комплексної сполуки $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, яка вступає в реакцію обміну із солями калію з утворенням осаду жовтого кольору:



Комплексні сполуки $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ і $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ легко обмінюють іони K^+ зовнішньої сфери на іони d-елементів, внаслідок чого утворюються малорозчинні сполуки. Такі реакції використовують, зокрема, для виявлення в розчинах іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} :

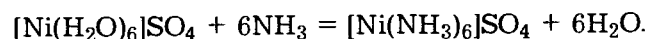


Сполука $KFe[Fe(CN)_6]$ має інтенсивне синє забарвлення, зумовлене наявністю атомів заліза в різних ступенях окиснення, сполучених між собою ціанідним містком



Реакції обміну лігандів. Реакції добування комплексних сполук у розчинах із звичайних солей найчастіше є реакціями обміну координованих молекул розчинника на інші ліганди.

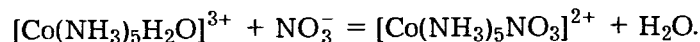
Розглянемо реакцію добування аміаку нікелю під дією аміаку на водний розчин сульфату нікелю $NiSO_4$. У разі розчинення $NiSO_4$ у воді іон Ni^{2+} координує молекули води й утворює аквакомплекс $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$. Під дією аміаку молекули води у внутрішній координаційній сфері обмінюються на молекули аміаку:



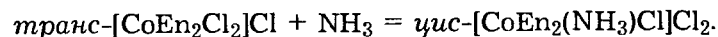
Ця реакція відбувається в кілька стадій, послідовно утворюються комплексні сполуки $[Ni(NH_3)(H_2O)_5]SO_4$, $[Ni(NH_3)_2(H_2O)_4]SO_4$ і т. д. до $[Ni(NH_3)_6]SO_4$.

Аналогічно відбувається реакція утворення тіоціанатного комплексу заліза(III) внаслідок взаємодії солей заліза(III), тобто аквакомплексу $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ із солями, що містять іони NCS^- . Ця реакція також іде в кілька стадій, в яких послідовно утворюються комплексні сполуки $[Fe(H_2O)_5NCS]^{2+}$, $[Fe(H_2O)_4(NCS)_2]^+$, $[Fe(H_2O)_3(NCS)_3]$, $[Fe(H_2O)_2(NCS)_4]^-$, $[Fe(H_2O)(NCS)_5]^{2-}$ та $[Fe(NCS)_6]^{3-}$.

Комплексні сполуки добувають також з інших комплексних сполук (не лише із сольватоккомплексів) заміщенням одних лігандів на інші. Так, комплексні сполуки $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ (де X — ацидоліганди F^- , Br^- , I^- , NO_2^- , NCS^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} тощо) добувають під дією іонів X^q на $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$, наприклад:



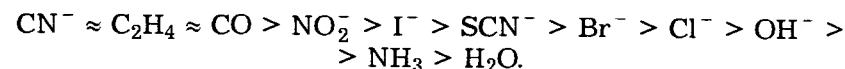
Цис- і *транс-* $[CoEn_2LX]^{2+}$ добувають реакціями заміщення ліганда Cl^- на ліганди L в *цис-* або *транс-* $[CoEn_2Cl_2]^+$ (де En — етилендіамін), наприклад:



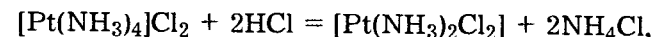
Під час вивчення реакцій заміщення лігандів у комплексних сполуках платини російський учений І. І. Черняєв (1893–1966) відкрив *ефект транс-впливу* (1926 р.). Принцип *транс-впливу* має велике значення для хімії багатьох комплексних сполук d -елементів VIII групи періодичної системи.

Суть явища полягає у тому, що в різнолігандних квадратних або октаедричних комплексах найсильніше впливають один на одного ті ліганди, які розміщені у взаємному *транс-*положенні. При цьому найбільш *транс-*активні ліганди послаблюють зв'язок комплексоутворювача з лігандом, розміщеним відносно нього навпроти, тобто у *транс-*положенні.

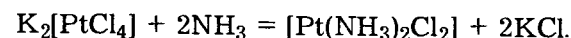
За здатністю прискорювати процес заміщення *транс-*розміщених лігандів ліганди, які впливають на цей процес, складають ряд



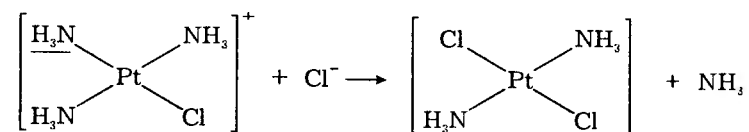
За правилом *транс-*впливу можна пояснити, наприклад, чому в реакції заміщення NH_3 на іон Cl^- у комплексній сполуці платини(II) утворюється *транс-*ізомер:



а в реакції заміщення іона Cl^- на NH_3 — *цис-*ізомер діамінодихлороплатини(II):

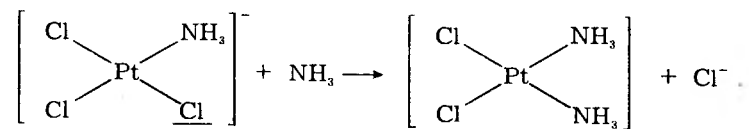


Справді, під дією іона Cl^- на іон $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ спочатку утворюється комплексний іон $[Pt(NH_3)_3Cl]^+$, в якому послаблений зв'язок атома $Pt(II)$ з тією молекулою NH_3 , що розміщена у *транс-*положенні відносно більш *транс-*активного іона Cl^- :



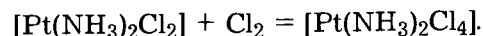
(підкреслено ліганд, лабілізований під дією *транс-*активного іона Cl^-)

Під дією NH_3 на $[PtCl_4]^{2-}$ спочатку внаслідок заміщення одного з лігандів Cl^- утворюється іон $[Pt(NH_3)Cl_3]^-$, причому заміщується той іон Cl^- , зв'язок якого послаблений впливом іншого ліганду Cl^- , розміщеного у *транс-*положенні:

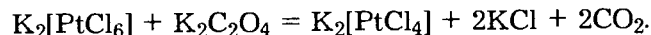


Реакції приєднання лігандів. Прикладом такої реакції може бути взаємодія $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ з хлором, внаслідок якої одночасно

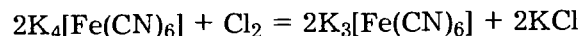
з процесом приєднання додаткових лігандів Cl^- змінюється ступінь окиснення платини від +2 до +4:



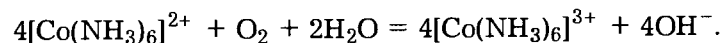
Зворотна реакція — відновлення комплексних сполук платини(IV) — супроводжується відщепленням лігандів:



Реакції відновлення та окиснення комплексоутворювача можуть відбуватися і без зміни оточення лігандів. Такою реакцією є добування гексаціаноферату(III) калію:



або багатьох комплексних сполук кобальту(III):

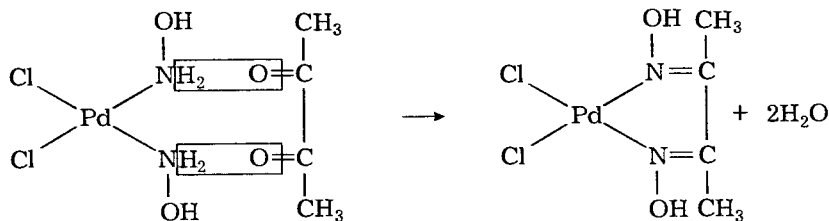


Цю реакцію проводять у розчині, який містить іони NH_4^+ для зв'язування іонів OH^- .

Слід зауважити, що процес комплексоутворення істотно впливає на окисно-відновні властивості речовин. Так, «звичайні» солі (тобто аквакомплекси) кобальту(III) дуже нестійкі. Рівноважному стану $\text{Co}^{3+} + 1e^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$ у водному розчині відповідає досить велике значення стандартного електродного потенціалу (+1,82 В), тому кобальт(III) легко відновлюється до кобальту(II). Водночас існує багато стійких комплексних сполук кобальту(III), наприклад $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

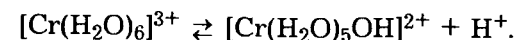
Отже, реакції комплексоутворення часто дають змогу стабілізувати певні ступені окиснення комплексоутворювача.

У реакціях перетворення координованих лігандів важливим є момент збереження зв'язків координованого атома з комплексоутворювачем. Так, у реакції конденсації



зв'язки паладію з атомами азоту зберігаються.

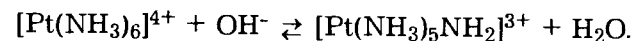
Важливими реакціями лігандів є процеси їх протолітичної дисоціації, тобто відщеплення протона, наприклад:



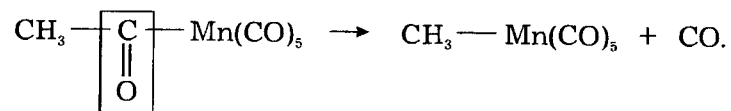
Слід зазначити, що дисоціація координованих молекул води відбувається значно більшою мірою, ніж незв'язаних молекул. Це пояснюють зміщенням електронної густини з атома кисню води на комплексоутворювач, внаслідок чого зв'язки O—H стають більш полярними.

Аналогічно молекулам координованої води можуть дисоціювати також групи OH координованого моноетаноламіну $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Так, комплексні сполуки $[\text{Co}(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]^{3+}$, $[\text{Cu}(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]^{2+}$ під дією лугів переходять у відповідні незаряджені аміноалкоголяти: $[\text{Co}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]$, $[\text{Cu}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]$.

Іноді протони може відщеплювати навіть координований аміак:



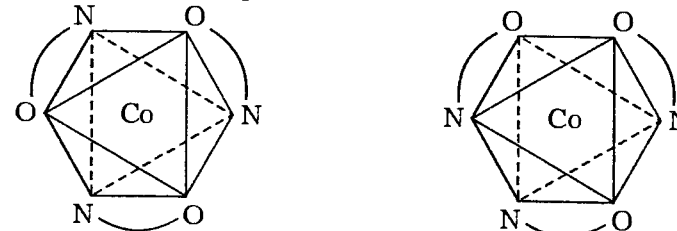
У деяких реакціях зв'язаного ліганду руйнується зв'язок донорного атома з комплексоутворювачем, наприклад:



Реакції ізомеризації комплексних сполук можуть супроводжуватись зміною їхньої просторової будови, донорного атома ліганду, обміном лігандів між зовнішньою та внутрішньою координаційними сферами тощо. Найбільше значення має перший із цих видів ізомеризації.

Так, відомо, що зелений *транс*-ізомер $[\text{CoEn}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ внаслідок випаровування його водного розчину перетворюється на фіолетовий *цис*-ізомер $[\text{CoEn}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$. Ця реакція включає проміжні стадії заміщення іона Cl^- на молекулу води і зворотний процес заміщення молекул води на іони Cl^- .

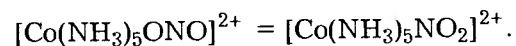
У лужному розчині аміноалкоголят 1,2,3- $[\text{Co}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]$ переходить у 1,2,6-ізомер:



1,2,3- $[\text{Co}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]$ 1,2,6- $[\text{Co}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]$
Кривою лінією на схемі позначено радикал $-\text{C}_2\text{H}_4-$.

У нейтральному середовищі ця реакція відбувається у зворотному напрямку.

Нітритокомплекси кобальту(III), які утворюються під дією іонів NO_2^- на аквакомплекси у твердому стані чи в розчинах, практично необоротно переходять у нітросполуки, при цьому зв'язок $\text{Co}-\text{O}$ замінюється на зв'язок $\text{Co}-\text{N}$:



Наведені приклади є невеликою частиною різноманітних реакцій, в яких можуть брати участь комплексні сполуки.

§ 6. Пояснення властивостей комплексних сполук з погляду хімічного зв'язку

Комплексні сполуки характеризуються певними фізичними і хімічними властивостями, які залежать як від їхнього складу і структури, так і від природи хімічних зв'язків між комплексоутворювачем і лігандами. Для комплексних сполук дуже важливо вміти пояснювати й передбачати їхні термодинамічні, спектральні, стехіометричні і магнітні властивості. Якщо взяти до уваги величезну різноманітність комплексоутворювачів, лігандів і типів комплексних сполук, то можна зрозуміти грандіозність такого завдання. Всеосяжної теорії, яка пояснила б усі нюанси, немає. Існує кілька теорій, кожна з яких пояснює властивості окремих груп комплексних сполук.

Електронна теорія валентності дає змогу виразити вернерівське поняття валентності за допомогою електронних уявлень.

Для теоретичного обґрунтування природи зв'язку в координаційних сполуках загально визначеними є такі підходи: електростатичний (теорія кристалічного поля) і ковалентний (метод валентних зв'язків та метод молекулярних орбіталей).

Щоразу, застосовуючи той чи інший підхід для пояснення природи зв'язку, спираються на властивості конкретних речовин.

Метод валентних зв'язків. Згідно з цим методом хімічний зв'язок у комплексних сполуках є ковалентним. Він виникає внаслідок донорно-акцепторного механізму взаємодії між комплексоутворювачем і лігандами.

Для цього центральний атом (іон) мусить мати деяке число вільних орбіталей (кількісно не менше від координаційного числа), а ліганд — атоми з неподіленими електронними парами. Ковалентний зв'язок виникає внаслідок перекривання вакантної орбіталі комплексоутворювача з двоелектронними орбіталями лігандів. Цей зв'язок називають ще координаційним. Чим більшою мірою електронні хмари перекривають одна одну, тим

міцніший зв'язок. Більше просторове перекривання виникає в разі використання частинками, що утворюють зв'язок, гібридизованих орбіталей.

Відносну розрахункову міцність зв'язків за участю гібридизованих і деяких атомних орбіталей наведено в табл. 8.2.

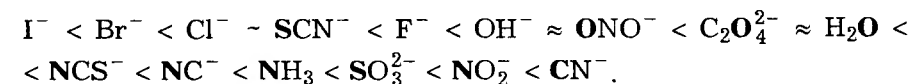
Таблиця 8.2. Відносна міцність зв'язків за участю гібридизованих і деяких атомних орбіталей

Координаційне число	Електронна конфігурація	Просторова конфігурація	Відносна міцність зв'язку
—	s-	—	1,000
—	p-	—	1,732
2	sp-	Лінійна	1,932
4	sp ³ -	Тетраедр	2,000
4	dsp ² -	Квадрат	2,694
6	d ² sp ³ -	Октаедр	2,923

Для пояснення природи хімічного зв'язку в певній комплексній сполуці використовують дані рентгеноструктурного аналізу про її просторову будову, а також кількісну оцінку деяких властивостей, наприклад магнітних.

На основі методу валентних зв'язків аналіз розпочинають з розгляду електронної будови іона (атома) комплексоутворювача. Визначають, які його електронні орбіталі можуть брати участь у гібридизації й утворенні зв'язку. Ліганди розглядають як джерело неподілених електронних пар для утворення зв'язків. Здатність лігандів утворювати міцніший чи слабкіший зв'язок залежить від **сили поля лігандів**. Більшу силу поля мають ліганди, що містять невеликі атоми з порівняно низькою електро-негативністю.

Ряд лігандів, розміщених за збільшенням сили їхнього поля (донорні атоми виділено темним шрифтом) називають **спектрохімічним рядом**:

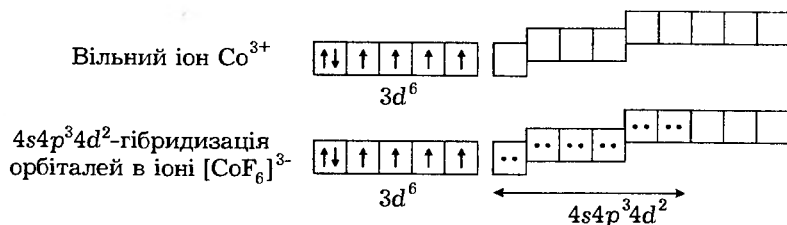


З наведеного ряду видно, що, наприклад, іон CN^- має сильніше поле, коли координується менш електронегативним атомом вуглецю, а не атомом азоту.

Відомо, що комплексні сполуки кобальту(III) мають октаедричну просторову будову. Більшість з них, наприклад $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, діамагнітні, тобто не мають неспарених електронів

і виштовхуються із зовнішнього магнітного поля, але деякі, наприклад $K_3[CoF_6]$, парамагнітні, тобто втягуються в зовнішнє магнітне поле, а отже мають неспарені електрони.

Електронна формула валентних підрівнів іона кобальту(III) така: $3d^6(4s^04p^04d^0)$. Їй відповідає електронна схема утворення σ -зв'язків між комплексоутворювачем і шістьма лігандами за донорно-акцепторним механізмом (точками позначено електронні пари лігандів):

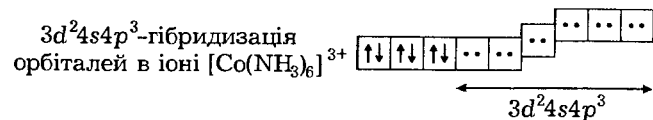


Для утворення шести вільних гібридизованих орбіталей (для октаедричного оточення) іон кобальту може використати одну $4s$ -, три $4p$ - і дві $4d$ -орбіталі, а саме $4d_{x^2-y^2}$ і $4d_{z^2}$, які просто-риво спрямовані в бік лігандів, — виникає sp^3d^2 -гібридизація. Проте в цьому разі всі комплексні сполуки $Co(III)$ були б парамагнітними за рахунок чотирьох неспарених електронів на $3d$ -підрівні.

Електронні пари лігандів, за рахунок яких утворюється координаційний зв'язок, розміщуються над електронною оболонкою комплексоутворювача і впливають на стан його валентних електронів.

Початково неспарені d -електрони комплексоутворювача можуть утворити електронні пари, перемістившись у найвіддаленіші від лігандів d -орбіталі — орбіталі d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} .

При цьому вивільняються дві $3d$ -орбіталі ($3d_{x^2-y^2}$ і $3d_{z^2}$), які разом з однією $4s$ - і трьома $4p$ -орбітальями також можуть утворити шість гібридизованих орбіталей внаслідок d^2sp^3 -гібридизації:



Гібридизацію типу sp^3d^2 називають *зовнішньоорбітальною* (у ній беруть участь найвіддаленіші $4d$ -орбіталі), а типу d^2sp^3 — *внутрішньоорбітальною* (за рахунок участі найближчих до ядра $3d$ -орбіталей).

Отже, всі комплексні сполуки $Co(III)$, в яких іон кобальту перебуває в d^2sp^3 -гібридизованому стані, мають діамагнітні властивості. Оскільки цей іон не має неспарених електронів, він перебуває у низькоспіновому стані, тому з погляду методу валентних зв'язків для комплексних сполук кобальту(III) такі поняття як низькоспіновий, внутрішньоорбітальний, діамагнітний є тотожними.

Такі комплексні сполуки утворюються за умови, що ліганд має значну силу поля. Наприклад, якщо комплексна сполука $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ є діамагнітною, можна дійти висновку, що й сполуки $K_3[Co(NO_2)_6]$, $K_3[Co(CN)_6]$ також мають бути діамагнітними (див. послідовність сили поля лігандів).

Парамагнетизм комплексної сполуки $K_3[CoF_6]$ свідчить про наявність неспарених електронів у комплексоутворювача. Кількісно магнітні властивості сполук характеризують магнітним моментом

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}\mu_0,$$

де n — число неспарених d -електронів; μ_0 — магнетон Бора (м. Б.), який обчислюють за формулою

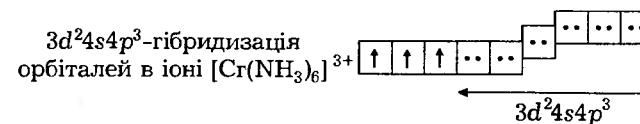
$$\mu_0 = \frac{eh}{4\pi mc}.$$

Якщо іон $Co(III)$ має чотири неспарені d -електрони, то $\mu = \sqrt{4 \cdot 6} = \sqrt{24} = 4,9$ м. Б. Експериментально виміряні значення магнітного моменту близькі до теоретичного.

Для парамагнітних комплексних сполук $Co(III)$ застосовують також інші тотожні поняття: зовнішньоорбітальні, високоспінові (чотири неспарені електрони). Такі сполуки утворюються за слабого поля ліганда.

Уявлення, розглянуті для комплексних сполук $Co(III)$, можуть не поширюватись на октаедричні комплексні сполуки інших комплексоутворювачів.

Так, усі без винятку комплексні сполуки $Cr(III)$ також мають октаедричну будову, але всі вони парамагнітні, оскільки електронна конфігурація валентних підрівнів іона Cr^{3+} така: $3d^34s^04p^04d^0$.



Згідно з електронною схемою для утворення шести зв'язків з лігандами іон Cr^{3+} гібридизує дві «внутрішні» $3d$ -, одну $4s$ - і

три $4p$ -орбіталі. Отже, всі комплексні сполуки Cr(III) є внутрішньоорбітальними, високоспіновими, парамагнітними: $\mu = \sqrt{3 \cdot 5} = \sqrt{15} = 3,87$ м. Б.

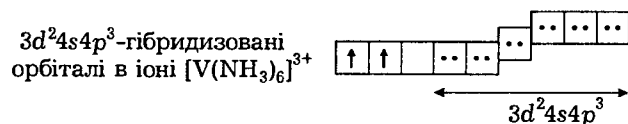
Октаедричні комплексні сполуки Fe^{3+} ($3d^5$), як і Co^{3+} , поділяють на дві групи. Усі вони парамагнітні, але в одних магнітний момент малий ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$):

$$(d^2sp^3) \quad \mu = \sqrt{1 \cdot 3} = \sqrt{3} = 1,73 \text{ м. Б.},$$

а в інших — великий (більшість комплексів Fe(III)):

$$(sp^3d^2) \quad \mu = \sqrt{5 \cdot 7} = \sqrt{35} = 5,92 \text{ м. Б.}$$

Реакційна здатність зовнішньоорбітальних комплексних сполук значно вища, ніж внутрішньоорбітальних. Це стосується також тих речовин, в яких комплексоутворювач має неспарені електрони або вільні внутрішні d -орбіталі, наприклад іон $[\text{V}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ($3d^2(4s^0 4p^0 4d^0)$):



За координаційного числа 4 комплексоутворювач використовує sp^3 -гібридизовані орбіталі (тетраедр), або $d_{x^2-y^2} sp^2$ (квадрат). Власні електрони на d -орбіталах розміщені так само, як і в ізолюваному іоні комплексоутворювача.

Метод валентних зв'язків задовільно пояснює деякі властивості комплексних сполук — будову, магнетизм, реакційну здатність, але неспроможний пояснити, наприклад, природу певного забарвлення, походження спектрів. Ці та інші властивості можна з'ясувати квантово-механічними методами, зокрема такими, як метод молекулярних орбіталей і теорія кристалічного поля.

Метод молекулярних орбіталей. Згідно з цим методом хвильові функції молекулярних орбіталей у комплексі $\psi_{\text{МО}}$ є лінійною комбінацією хвильових функцій орбіталей комплексоутворювача $\psi_{\text{М}}$ і групової орбіталі лігандів $\sum c_{\text{Л}}$:

$$\psi_{\text{МО}} = \alpha \psi_{\text{М}} \pm \beta \sum c_{\text{Л}},$$

де α , β , c — коефіцієнти, які відображають внесок атомних орбіталей в утворення відповідних молекулярних; знаки «+» і «-» відповідають зв'язувальній і розпушувальній молекулярним орбіталям.

Найпростішу енергетичну діаграму, що пояснює хімічний зв'язок в октаедричних комплексних сполуках кобальту(III), наприклад $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, за методом молекулярних орбіталей наведено на рис. 8.1.

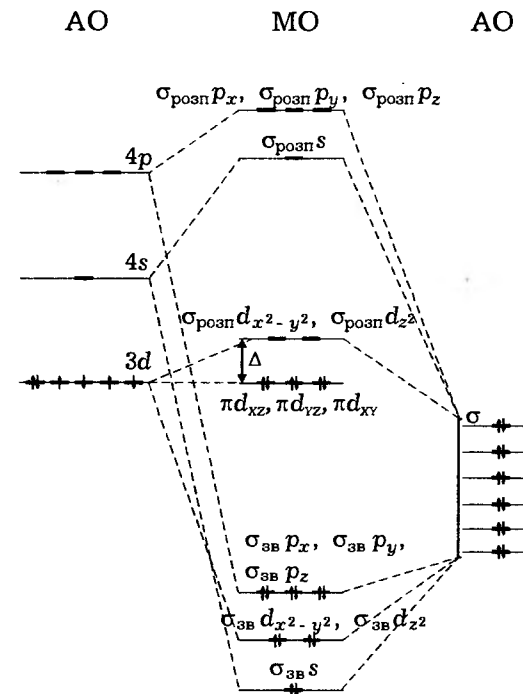


Рис. 8.1. Схема розподілу валентних електронів на молекулярних орбіталях низькоспінового октаедричного комплексу $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

Згідно з цією діаграмою дев'ять орбіталей комплексоутворювача (п'ять — d -, одна — s -, три — p -) і шість орбіталей лігандів утворюють систему молекулярних орбіталей комплексу, яка складається із шести зв'язувальних — $\sigma_{\text{зв}} 4s$, $\sigma_{\text{зв}} 4p_x$, $\sigma_{\text{зв}} 4p_y$, $\sigma_{\text{зв}} 4p_z$, $\sigma_{\text{зв}} 3d_{x^2-y^2}$, $\sigma_{\text{зв}} 3d_{z^2}$ і відповідних їм шести розпушувальних орбіталей — $\sigma_{\text{розп}} 4s$, $\sigma_{\text{розп}} 4p_x$, $\sigma_{\text{розп}} 4p_y$, $\sigma_{\text{розп}} 4p_z$, $\sigma_{\text{розп}} 3d_{x^2-y^2}$, $\sigma_{\text{розп}} 3d_{z^2}$. У побудові цих молекулярних орбіталей беруть участь атомні орбіталі комплексоутворювача, спрямовані в бік ліганду: $4s$, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$, $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$. Три орбіталі залишаються незв'язувальними — $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$, оскільки просторово вони не спрямовані в бік лігандів; їх позначають πd_{xy} , πd_{xz} , πd_{yz} .

Орбіталі $d_{x^2-y^2}$ і d_{z^2} спрямовані вздовж ліній, які з'єднують комплексуютьвач з лігандами, тому ці орбіталі можуть брати участь в утворенні σ -зв'язку. На відміну від них орбіталі d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} розміщені вздовж бісектрис, тобто між лігандами, і тому не здатні до утворення σ -зв'язку (рис. 8.2).

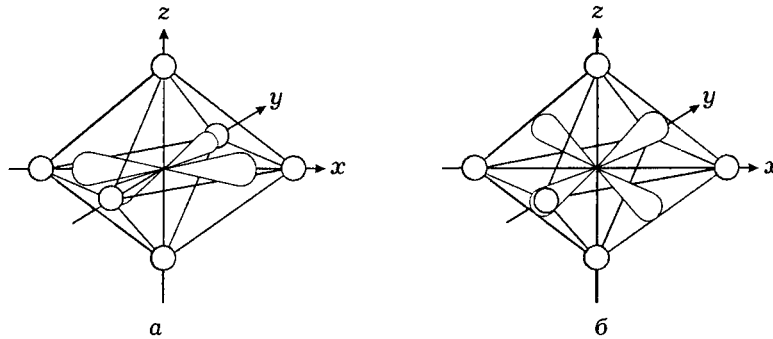


Рис. 8.2. Схема розміщення орбіталей $d_{x^2-y^2}$ (а) і d_{xz} (б) в октаедричному полі лігандів

Молекулярні орбіталі в комплексній сполуці заповнюються електронами в послідовності зростання їхніх енергій за принципом Паулі і правилом Хунда. Не однакою виявляється характер заповнення квантових комірок залежно від сили поля лігандів.

Отже, власні d -електрони комплексуютьвача можуть розміститися на незв'язувальних πd_{xy} , πd_{xz} і πd_{yz} -орбіталах або на названих незв'язувальних і двох розпушувальних $\sigma_{розп} d_{x^2-y^2}$ і $\sigma_{розп} d_{z^2}$ -орбіталах залежно від енергетичного розриву між незв'язувальними і найближчими розпушувальними орбіталами.

Якщо ліганд створює сильне поле, енергетичний розрив Δ великий і d -електрони іона Co^{3+} розміщуються тільки на незв'язувальних πd_{xy} , πd_{xz} і πd_{yz} -молекулярних орбіталах. Комплексна сполука загалом набуває діаманітних властивостей. Коли ж ліганд створює слабке поле, наприклад у комплексі $[CoF_6]^{3-}$, тоді енергетичний розрив Δ дуже малий, і власні d -електрони кобальту розміщуються на незв'язувальних і найближчих розпушувальних молекулярних орбіталах подібно до розміщення у вільному іоні Co^{3+} . Комплексна сполука загалом у цьому разі набуває парамагнітних властивостей.

Метод молекулярних орбіталей пояснює не тільки реакційну здатність і магнітні властивості, а й забарвлення комплексних сполук.

Очевидно, що для збудження електронів у системі молекулярних орбіталей комплексної сполуки між забудованими і вільними орбіталами різних молекулярних рівнів потрібно затратити певну енергію. Енергія використаних для збудження квантів залежить від енергетичного розриву Δ . Зазвичай Δ не однакою для різних комплексних сполук і залежить від природи комплексуютьвача, лігандів, координаційного числа. Поглинаючи для збудження електронів між молекулярними орбіталами πd_{xy} , πd_{xz} , πd_{yz} , і $\sigma_{розп} d_{x^2-y^2}$, $\sigma_{розп} d_{z^2}$ певні фотони, сполука збіднює «біле» сонячне світло й отримує якийсь колір. Якщо для збудження електронів будуть використані «червоні» фотони ($\lambda = 650$ нм), то речовина набуває того забарвлення, яке утворять решта складових видимого світла (жовтий + зелений + блакитний + синій + фіолетовий = ?, наприклад зелений). У разі, коли комплексуютьвач не має власних електронів (d^0) або їхнє число дорівнює десяти (d^{10}), утворюються безбарвні комплексні сполуки.

Застосування методу молекулярних орбіталей ускладнюється необхідністю побудови енергетичних діаграм, оскільки потрібно враховувати додаткові взаємодії між комплексуютьвачем і лігандом, π -взаємодію, дативний зв'язок та ін.

Теорія кристалічного поля. В ацидокомплексах лігандами є кислотні залишки. Внутрішня координаційна сфера в таких комплексах складається з позитивно зарядженого іона-комплексуютьвача, що розміщується в центрі, і негативно заряджених лігандів, які його оточують відповідно до координаційного числа. Це взаємне розміщення нагадує будову іонних кристалів.

Квантову теорію, яка розглядає хімічний зв'язок у комплексних сполуках з позицій електростатичної взаємодії між комплексуютьвачем і лігандами, називають **теорією кристалічного поля**.

Вона ґрунтується на таких уявленнях: 1) хімічний зв'язок між комплексуютьвачем і лігандами має електростатичний (іонний) характер; 2) ліганди розглядають безструктурно, як носії певного негативного заряду; цей заряд у різних лігандів не однакою; ліганди, що оточують комплексуютьвач, створюють навколо нього ефективне електричне (кристалічне) поле, яке впливає на стан електронів на найвіддаленіших енергетичних рівнях атомів комплексуютьвача; 3) детально розглядають стан і поведінку найближчих до лігандів d -електронів комплексуютьвача; ефективне кристалічне поле сильніше відштовхує ті електрони іона-комплексуютьвача, які розміщені на d -орбіталах, просторово спрямованих у бік ліганду, або близьких до нього.

Отже, щоб розуміти теорію кристалічного поля, потрібно добре уявити просторову орієнтацію d -орбіталей, а також чітко

зафіксувати взаємне розміщення лігандів відносно декартових осей координат і залежно від координаційного числа у комплексній сполуці (рис. 8.3). Електрони, розміщені на різних d -орбіталах іона-комплексоутворювача, зазнають неоднакової сили відштовхування з боку негативно заряджених лігандів.

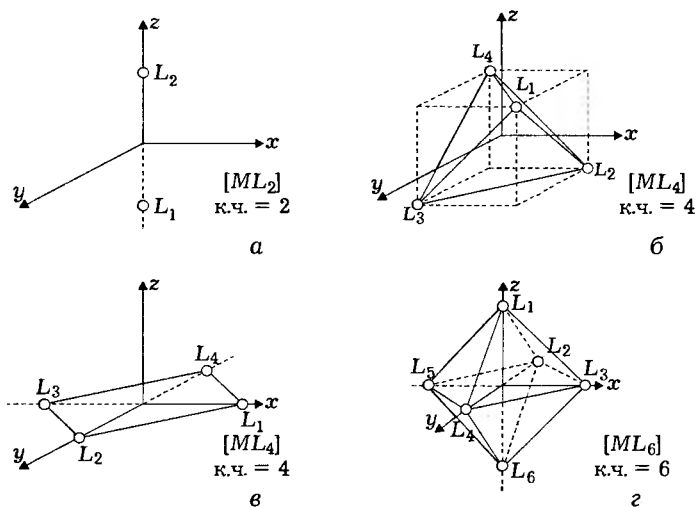


Рис. 8.3. Розміщення лігандів у системі координат відносно атомних орбіталей іона-комплексоутворювача в лінійних (а), тетраедричних (б), площинно-квадратних (в) та октаедричних (з) комплексних сполуках. Комплексоутворювач розміщується на початку координат

Так, за координаційного числа 2 найбільше відштовхуватимуться лігандами електрони іона-комплексоутворювача на орбіталі d_{z^2} , що просторово спрямована в бік лігандів, а найменше — на орбіталах, розміщених у площині xy , тобто d_{xy} і $d_{x^2-y^2}$.

Отже, початково енергетично еквівалентні (вироджені) орбіталі ізолюваного іона (атома) комплексоутворювача, потрапляючи в оточення лігандів, під дією створюваного ними електричного поля стають нееквівалентними, неоднаково придатними для утримування власних електронів атома (іона) комплексоутворювача.

Так, у найпоширеніших октаедричних комплексних сполуках шість лігандів, розміщених попарно на осях x , y і z , найсильніше впливають на електронні d -орбіталі, розміщені вздовж цих осей. Таких орбіталей дві: $d_{x^2-y^2}$ і d_{z^2} . Інші три d -орбіталі — d_{xy} , d_{xz} і d_{yz} спрямовані між осями і розміщені на них електрони зазнають значно меншого впливу з боку лігандів (див. рис. 8.2). Отже, в реальному октаедричному оточенні лігандів відбувається роз-

щеплення d -орбіталей атома комплексоутворювача на три вигідні орбіталі для перебування на них його власних електронів — орбіталі d_{xy} , d_{xz} і d_{yz} (їх позначають d_e) і дві менш вигідні орбіталі — $d_{x^2-y^2}$ і d_{z^2} (їх позначають d_γ). Енергетичні рівні трьох d_e -орбіталей знижуються відносно початкового енергетичного рівня вироджених d -орбіталей атома (іона) комплексоутворювача, а рівні двох d_γ -орбіталей — підвищуються.

Різницю між рівнями енергій d_e - і d_γ -орбіталей називають **параметром**, або **енергією розщеплення**, позначають символом Δ і виражають у кілоджоулях на моль. Параметр розщеплення обчислюють теоретичними методами квантової механіки або визначають експериментально за спектрами поглинання комплексних сполук. Схематично це показано на рис. 8.4.

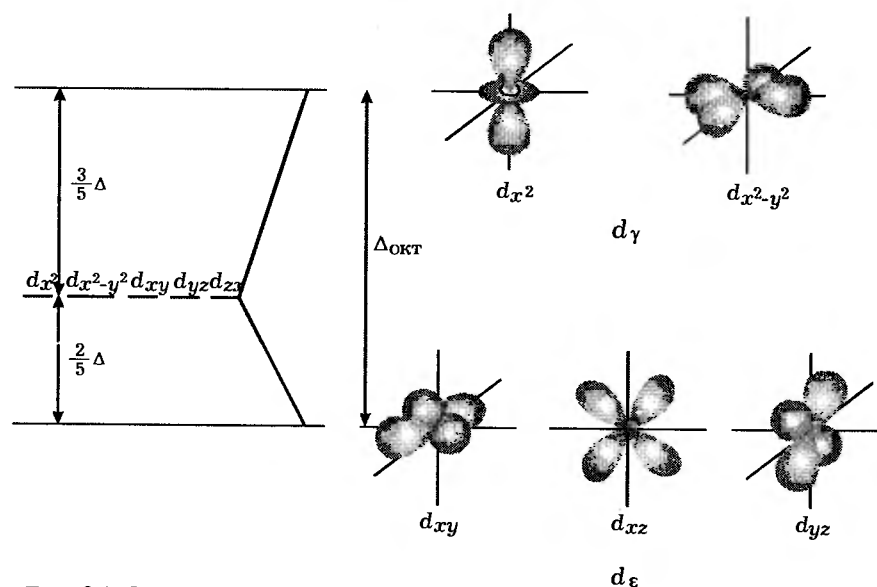


Рис. 8.4. Схема розщеплення d -орбіталей в октаедричному полі лігандів

Згідно з квантово-механічною теорією під час розщеплення має зберігатися середня енергія орбіталей нерозщепленого d -підрівня. Якщо за нуль взяти середню енергію d -орбіталей у гіпотетичному сферичному полі, то енергетичне підвищення рівня d_γ -орбіталей відповідатиме $3/5\Delta$, а енергетичне зниження рівня d_e -орбіталей — $(-2/5)\Delta$, тоді $3/5\Delta \cdot 2$ (d_γ -орбіталі) = $2/5\Delta \cdot 3$ (d_e -орбіталі), а сума $3/5\Delta \cdot 2 + (-2/5\Delta) \cdot 3 = 0$.

Параметр розщеплення залежить від координаційного числа, заряду іона-комплексоутворювача, а також від сили поля, яке створюють ліганди навколо центрального іона. Так, в октаедричному оточенні Δ збільшується в міру зростання заряду іона-комплексоутворювача. Наприклад, для гідратів двовалентних іонів d -елементів четвертого періоду параметр розщеплення Δ близький до 120 кДж/моль, а для тривалентних іонів елементів того самого періоду — до 240 кДж/моль.

Параметр розщеплення Δ для одного й того самого комплексоутворювача збільшується зі збільшенням сили поля лігандів.

Для однотипних комплексних сполук (гідратів, аміакатів тощо) параметр розщеплення Δ зростає приблизно на 30 % у разі переходу від комплексоутворювача першого перехідного періоду до другого, так само від другого до третього.

Чим більший параметр розщеплення Δ , тим більший енергетичний вигравш від розміщення електронів тільки на d_e -орбіталах; це загальне зменшення енергії системи називають **енергією стабілізації кристалічним полем** (ЕСКП).

Розглянемо, як розподіляються d -електрони атома (іона) комплексоутворювача на розщепленому в октаедричному полі d -підрівні. Згідно з принципом найменшої енергії перший електрон розміститься на будь-якій з d_e -орбіталей. Другий і третій електрони також посядуть місця на d_e -орбіталах, причому відповідно до правила Хунда найменшій енергії відповідатиме стан, коли спіни цих електронів є паралельними, а тому енергія їх взаємного відштовхування найменша (рис. 8.5).

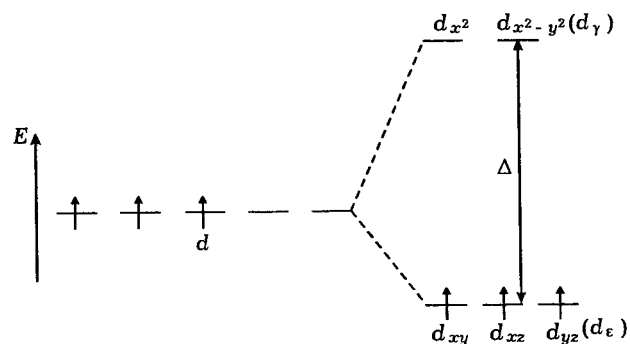


Рис. 8.5. Схема розщеплення d -підрівня у полі лігандів октаедричної комплексної сполуки Cr(III)

Якщо ж атом (іон) комплексоутворювача на d -підрівні містить більш ніж три електрони, то четвертий електрон може розміститись за двома варіантами (рис. 8.6).

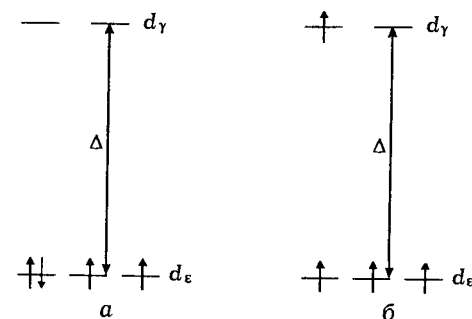


Рис. 8.6. Варіанти розміщення четвертого d -електрона у полі лігандів октаедричної комплексної сполуки Cr(II)

За варіантом a четвертий електрон розміщується на енергетично вигіднішій d_e -орбіталі, на якій виникає електронна пара. Однак електрони як однойменно заряджені частинки відштовхуються один від одного, причому сили відштовхування більші в тому разі, коли електрони займають одну, а не різні орбітали (варіант b). Отже під час утворення електронної пари енергія системи підвищується на величину, яку називають **енергією спарювання** $E_{сп}$. У варіанті b (див. рис. 8.6) енергія четвертого електрона на величину Δ більша, ніж у електронів, розміщених на d_e -орбіталах.

У зв'язку з цим варіант a здійснюється тоді, коли параметр розщеплення Δ більший за величину енергії спарювання (варіант сильного поля, $\Delta > E_{сп}$), варіант b , навпаки, коли $\Delta < E_{сп}$ (варіант слабого поля).

Слід зазначити, що для атомів (іонів) однотипних комплексоутворювачів енергії спарювання електронів різняться не дуже сильно. Так, для двовалентних катіонів $3d$ -елементів четвертого періоду вони дорівнюють 210–305 кДж/моль (табл. 8.3).

Таблиця 8.3. Характеристики деяких іонів в октаедричному полі

Конфігурація	Іон	$E_{сп}$, кДж/моль	Ліганд	Δ , кДж/моль	Спінний стан
d^4	Cr ²⁺	281	H ₂ O	166	Високий
	Mn ³⁺	335	H ₂ O	251	«
d^5	Mn ²⁺	305	H ₂ O	93	«
	Fe ³⁺	359	H ₂ O	163	«
d^6	Fe ²⁺	210	H ₂ O	124	«
	Co ³⁺	251	CN ⁻	395	Низький
d^7	Co ³⁺	251	F ⁻	155	Високий
	Co ²⁺	269	NH ₃	275	Низький
d^7	Co ²⁺	269	H ₂ O	111	Високий

Межі зміни параметра розщеплення Δ істотно ширші і, головне, ця величина, як зазначалося вище, залежить від сили поля лігандів (спектрохімічний ряд лігандів), тому для одного й того самого комплексоутворювача в комплексних сполуках з різними лігандами можуть реалізовуватись обидва варіанти розподілу електронів.

У варіанті реалізації сильного поля перші шість електронів заповнюють d_e -орбіталі, а сьомий–десятий електрони розміщуються на d_γ -орбіталах. Якщо ж поле лігандів є слабким, то перші три електрони розміщуються на d_e -орбіталах, четвертий і п'ятий — на d_γ -орбіталах, шостий–восьмий знову на d_e -орбіталі, а дев'ятий і десятий — на d_γ -орбіталі.

Розглянемо приклади комплексних сполук кобальту(III), що містять ліганди сильного і слабого полів, відповідно $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ і $[\text{CoF}_6]^{3-}$. В аміачному комплексі параметр розщеплення Δ більший за $E_{\text{сп}}$ (див. табл. 8.3), тому шість електронів іона кобальту попарно розміщуються на d_e -орбіталах (рис. 8.7).

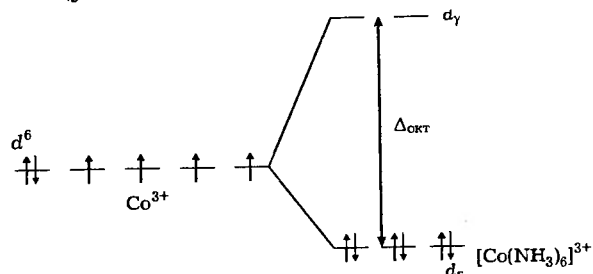


Рис. 8.7. Схема розміщення d -електронів в аміачному комплексі $\text{Co}(\text{III})$ (варіант сильного поля)

Сумарний магнітний момент цього комплексу за відсутності неспарених d -електронів дорівнює нулю.

Навпаки, той самий іон Co^{3+} , оточений іонами F^- , які мають слабе поле, утворює парамагнітний комплекс $[\text{CoF}_6]^{3-}$. Розщеплення Δ у цьому разі невелике, значно менше від $E_{\text{сп}}$, тому електрони розміщуються на d_e - і d_γ -орбіталах (рис. 8.8).

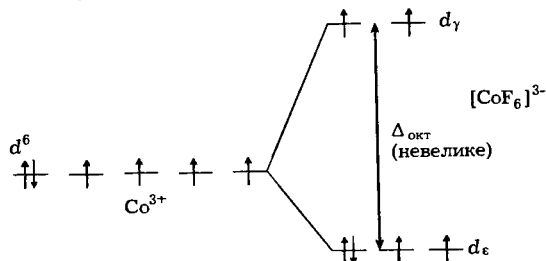


Рис. 8.8. Схема розміщення d -електронів у фторидному комплексі $\text{Co}(\text{III})$ (варіант слабого поля)

Сумарний магнітний момент цього комплексу $\mu = \sqrt{4 \cdot 6} = 4,9$ м. Б.

Теорія кристалічного поля дає змогу точніше оцінити стійкість комплексних сполук порівняно з методом валентних зв'язків. Як зазначалося вище, кожен електрон, розміщений на d_e -орбіталі, знижує енергію координаційної системи на $2/5\Delta$, а електрон, розміщений на d_γ -орбіталі, підвищує її на $3/5\Delta$. Обчислимо енергію стабілізації кристалічним полем (ЕСКП) розглянутих вище октаедричних комплексних сполук кобальту:

$$\text{ЕСКП}([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) = 2/5\Delta \cdot 6 = 12/5\Delta;$$

$$\text{ЕСКП}([\text{CoF}_6]^{3-}) = 2/5\Delta \cdot 4 - 3/5\Delta \cdot 2 = 2/5\Delta.$$

Справді, низькоспінові діаманітні комплексні сполуки кобальту(III) дуже стійкі. Наприклад, з катионом $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ одержано комплекси з різноманітними аніонами, в тому числі й такими, що мають високу відновну здатність, зокрема, з іоном Γ^- . Водночас високоспіновий парамагнітний комплекс $\text{K}_3[\text{CoF}_6]$ дуже нестійкий, має високу окиснювальну здатність і легко руйнується у водному середовищі.

Експериментально параметр розщеплення Δ визначають за спектрами поглинання розчинів комплексних сполук.

Теорія кристалічного поля (як і метод молекулярних орбіталей) пояснює походження забарвлення комплексних сполук. Колір речовини залежить від того, фотони якої енергії вона поглинає для збудження електронів і переходу їх з нижчого d_e - на вищий d_γ -підрівень. Причому енергія кванта світла $h\nu$ (фотона) має точно відповідати параметру розщеплення Δ , тобто $\Delta = h\nu$. За спектрами поглинання одержують довжину хвилі світла $\lambda = c/\nu$, яка відповідає максимуму поглинання світла комплексної сполуки, і далі обчислюють Δ , кДж/моль:

$$\Delta = \frac{ch}{\lambda} \cdot \frac{N_A}{1000} = ch\bar{\nu} \cdot \frac{N_A}{1000},$$

де $\bar{\nu}$ — хвильове число; N_A — число Авогадро.

Так, у спектрі сполуки $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (рис. 8.9), яка має пурпурний колір, максимум поглинання відповідає хвильовому числу $\bar{\nu} = 20\,000 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda = 500 \text{ нм}$). Це поглинання пов'язане з переходом єдиного d -електрона іона Ti^{3+} з d_e - на d_γ -орбіталь.

Тоді

$$\Delta = ch\nu \cdot \frac{N_A}{1000} = 3 \cdot 10^{10} \text{ (см/с)} \cdot 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ (Дж} \cdot \text{с)} \times \\ \times 2 \cdot 10^4 \text{ (см}^{-1}\text{)} \cdot \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{1000} \text{ (моль}^{-1}\text{)} = 239 \text{ кДж/моль.}$$

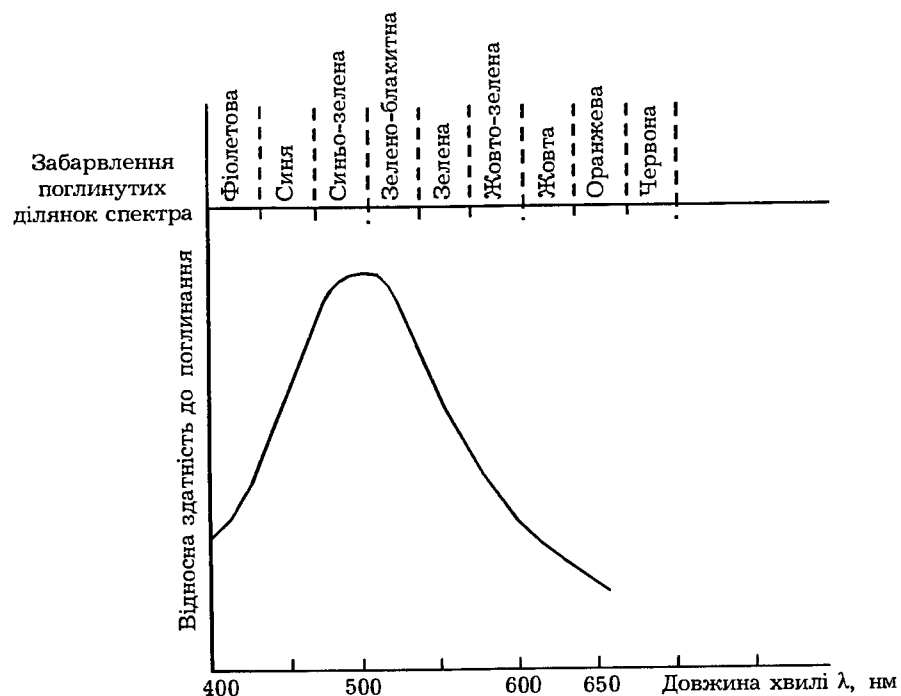


Рис. 8.9. Спектр поглинання іона $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Отже, обчислене значення параметра розщеплення Δ має однаковий порядок з енергією хімічного зв'язку.

На збудження d -електронів і їх перехід між d_e - та d_f -підрівнями витрачаються певні фотони поліхроматичного видимого світла, і його спектр збіднюється. Забарвлення комплексної сполуки відповідає такому збідненому спектру. Нижче наведено взаємозв'язок між кольорами світлових хвиль, які поглинаються і які спостерігаються.

Довжина світлової хвилі, що поглинається $\lambda \cdot 10^{-3}$, нм	Колір світлової хвилі, що поглинається	Колір світлової хвилі, що спостерігається (додатковий колір)
400–435	Фіолетовий	Жовто-зелений
435–480	Синій	Жовтий
480–490	Зелено-синій	Оранжевий
490–500	Синьо-зелений	Червоний
500–560	Зелений	Пурпурний
560–580	Жовто-зелений	Фіолетовий
580–595	Жовтий	Синій
595–605	Оранжевий	Зелено-синій
605–730	Червоний	Синьо-зелений
730–760	Пурпурний	Зелений

У разі, коли на d -орбіталах іона комплексоутворювача електрони відсутні (d^0) або коли їх є 10 (d^{10}), забарвлення сполуки відсутнє.

У тетраедричних комплексних сполуках (див. рис. 8.3) ліганди відносно координатних осей розміщені так, що не наближаються у напрямку, який збігається з просторовою напрямленістю d -орбіталей. Проте d_{xy} -, d_{xz} - і d_{yz} -орбітали розміщені ближче до лігандів, тому електрони на цих орбіталах зазнають сильнішого відштовхування з боку лігандів, ніж на дещо віддаленіших $d_{x^2-y^2}$ - і d_{z^2} -орбіталах. У зв'язку з цим тетраедру розщеплення властиве також, але дві d_f -орбітали вигідніші і мають нижчий рівень енергії, а три d_e -орбітали — вищий рівень енергії щодо початкового енергетичного рівня d -орбіталей комплексоутворювача.

Слід зазначити, що параметр розщеплення Δ за тетраедричного оточення лігандів дорівнює $4/9$ параметра розщеплення Δ за октаедричного оточення, якщо просторове оточення певного комплексоутворювача з одним і тим самим лігандом різне. Енергія спарювання електронів значно переважає значення розщеплення Δ у тетраедричному полі, тому d -електрони іона комплексоутворювача на d_e - і d_f -орбіталах розміщуються так само, як і в іоні, не оточеному лігандами.

Тетраедричні комплексні сполуки також забарвлені, якщо число d -електронів іона-комплексоутворювача дорівнює від 1 до 9, а за відсутності d -електронів або коли їх десять, ці сполуки мають переважно білий колір (рис. 8.10).

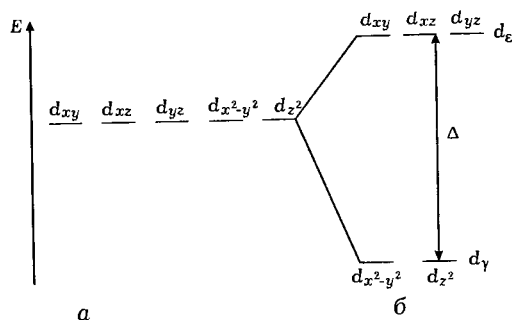


Рис. 8.10. Енергетичні рівні d -орбіталей ізолюваного іона-комплексоутворювача (а) та d_e - і d_γ -орбіталей у тетраедричному полі лігандів (б)

Теорія кристалічного поля змогла пояснити і впровадити кількісні розрахунки багатьох властивостей комплексних сполук, однак її недоліком є врахування тільки електростатичної взаємодії і тому неспроможність пояснити причини змін відносної сили поля лігандів. Найзагальнішою теорією є теорія поля лігандів, теоретичні положення якої виходять за межі цього курсу.

Розділ 9 ЕЛЕМЕНТИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

§ 1. Деякі поняття хімічної термодинаміки

Загальна термодинаміка вивчає перетворення енергії з однієї форми на іншу, а також шляхи переходу енергії від одних об'єктів до інших. Хімічна термодинаміка є частиною загальної термодинаміки, головними її завданнями є вивчення енергетичних ефектів, що супроводжують хімічні реакції, а також напрямків і можливостей мимовільного перебігу процесів. При цьому доцільно розглядати лише початковий і кінцевий стани речовин, без урахування шляху перебігу процесу. Хімічна термодинаміка не вивчає швидкості, механізму реакцій, будову речовин тощо, але дає змогу судити про напрямки реакцій, стан рівноваги між реагентами і продуктами реакції.

Розглянемо деякі поняття хімічної термодинаміки. Насамперед з навколишнього середовища для зручності виділимо об'єкти дослідження (*систему*).

Системою називають умовно виділене з навколишнього середовища окреме тіло або групу тіл, які взаємодіють між собою.

Систему називають *ізолюваною*, якщо між нею і навколишнім середовищем відсутні масо- і теплообмін. Якщо масообмін відсутній, а теплообмін можливий, систему називають **закритою**. Якщо між системою і зовнішнім середовищем можливий і масо-, і теплообмін, то систему називають **відкритою**.

Стан системи характеризують термодинамічними властивостями, до яких належать температура, тиск, об'єм, концентрація тощо. Властивості поділяють на **інтенсивні** (температура, тиск, концентрація та ін.), якими характеризують кожен частину системи, та **екстенсивні**, які залежать від кількості речовини або маси. До останніх належать, наприклад, об'єм, енергія, значення яких у заданій частині системи не мають фізичного змісту.

§ 2. Теплові ефекти. Внутрішня енергія та ентальпія

Хімічні реакції відбуваються з виділенням або поглинанням енергії. Енергетичні ефекти в реакціях виявляються в різних формах: тепловій, механічній, електричній, світловій.

Так, у реакціях згоряння речовин енергія виділяється у вигляді теплоти і світла. Прикладом може бути реакція згоряння магнію (магнієвий спалах). Навпаки, реакція термічного розкладу карбонату кальцію на оксиди кальцію та вуглецю(IV) йде з поглинанням теплоти, а реакції розкладу бромиду срібла на прості речовини у фотографічному процесі або фотосинтезу в рослинах — з поглинанням квантів світла. Робота гальванічного елемента або акумулятора є прикладом виділення електричної енергії внаслідок перебігу хімічної реакції, а процеси електродлізу — навпаки, поглинання електричної енергії під час перебігу реакції. У разі вибуху тринітротолуолу (*тротилу*) або динаміту енергія хімічної реакції виділяється у вигляді механічної роботи і теплоти.

Реакції горіння фосфору, сірки, розклад озону відбуваються з виділенням теплоти. Утворення ж озону з кисню, розклад KMnO_4 , KNO_3 , HgO та інших, навпаки, потребують затрат енергії.

Для кількісного зіставлення енергетичних ефектів шляхом перерахунку їх зводять до одного виду енергії на підставі еквівалентності її різноманітних форм відповідно до закону збереження енергії. Теплова форма енергії пов'язана з хаотичним рухом частинок речовин системи, робота ж — зі спрямованим рухом тіл (їх підняття в полі тяжіння), зі спрямованим рухом електронів (електричний струм), з розширенням газу тощо. Ця сумарна величина є *тепловим ефектом реакції*.

Тепловим ефектом реакції називають кількість енергії, яка виділяється або поглинається під час перебігу реакції.

У міжнародній системі одиниць (СІ) основною одиницею енергії затверджено *джоуль* (Дж). Для вираження більшої кількості енергії використовують кратну їй одиницю — кілоджоуль (1 кДж = 1000 Дж).

Раніше одиницею теплоти вважали *термохімічну калорію* (кал) або кілокалорію (ккал), яка зв'язана з джоулем співвідношенням

$$1 \text{ ккал термохімічна} = 4,1840 \text{ кДж.}$$

Вперше кількісні дослідження теплових ефектів реакцій виконали французькі вчені А. Л. Лавуазьє та П. С. Лаплас (1749–1827). У 1780–1784 рр. вони визначили теплові ефекти згоряння різних речовин за допомогою сконструйованого ними крижаного калориметра. Кількість теплоти, що виділялася під час згоряння вугілля або інших речовин, визначали за масою води, яка утворювалась внаслідок танення льоду. Так А. Л. Лавуазьє та П. С. Лаплас розраховували, що під час згоряння 1 г вугілля виділяється 7,624 ккал теплоти (це число порівняно мало відрізняється від справжнього значення — 8,140 ккал).

Енергетичні ефекти, що супроводжують перебіг хімічних реакцій, мають велике практичне значення. Іноді вони важливіші, ніж утворення в результаті реакцій нових речовин. Як приклад можна навести реакції згоряння палива. В хімічній технології величезне значення мають процеси теплообміну, підведення або відведення теплоти від реакційної суміші.

Розглянемо причини виникнення теплових ефектів у хімічних реакціях. Відомо, що хімічні перетворення — це руйнування хімічних зв'язків між атомами у вихідних речовинах та утворення нових зв'язків у продуктах реакції. Оскільки енергії хімічних зв'язків у вихідних речовинах і продуктах реакцій неоднакові, різниця енергій виділяється або поглинається у вигляді теплоти (тепловий ефект реакції). Слід зазначити, що на тепловий ефект реакції впливають також зміна енергії міжмолекулярної взаємодії та деякі інші чинники.

Енергії хімічних зв'язків і міжмолекулярної взаємодії є складовими частинами внутрішньої енергії системи.

Внутрішня енергія системи U — це термодинамічна функція, яка включає в себе всі види енергії (енергію руху всіх молекул, електронів, у тому числі й електронів хімічного зв'язку, коливань атомів, внутрішньоядерну енергію тощо), крім кінетичної і потенціальної енергії системи як єдиного цілого.

Абсолютна величина внутрішньої енергії невідома, можна визначити тільки її зміну, тобто різницю між кінцевим і початковим станами системи, які позначатимемо відповідно індексами «2» і «1»:

$$\Delta U = U_2 - U_1. \quad (9.1)$$

Відповідно до закону збереження енергії, який іще називають **першим законом термодинаміки**, внутрішня енергія системи U залишається сталою, якщо не відбувається тепловий обмін між системою і навколишнім середовищем ($\Delta U = 0$). Згідно з цим законом у разі підведення до системи теплоти Q вона витрача-

тиметься на зміну внутрішньої енергії системи й роботу проти зовнішніх сил:

$$Q = \Delta U + A. \quad (9.2)$$

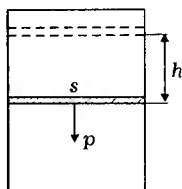


Рис. 9.1. До визначення роботи розширення

Рівняння (9.2) є математичним виразом першого закону термодинаміки. Для наочного уявлення фізичного змісту рівняння (9.2) розглянемо систему, що є газом, який міститься в циліндрі, закритому поршнем (рис. 9.1).

Якщо поршень закріпити нерухомо, то об'єм системи не змінюватиметься, робота розширення A дорівнюватиме нулю і вся підведена до системи теплота за сталого об'єму Q_v витрачатиметься на збільшення її внутрішньої енергії:

$$Q_v = \Delta U. \quad (9.3)$$

Якщо до системи підводити теплоту (Q_p) за сталого тиску і надати змогу поршню вільно рухатись, то під час розширення система виконає роботу:

$$A = Fh = PSh,$$

де F — сила, що діє на поршень; h — висота переміщення поршня; P — тиск; S — площа поршня. Оскільки Sh дорівнює зміні об'єму ΔV , то

$$A = P\Delta V = P(V_2 - V_1). \quad (9.4)$$

У цьому разі рівняння (9.2) набуває вигляду

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U + P(V_2 - V_1) = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = \\ &= (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1). \end{aligned} \quad (9.5)$$

Введемо нову термодинамічну функцію, яку називають *ентальпією*, або *тепловмістом*, системи H і яка дорівнює сумі внутрішньої енергії системи і добутку pV :

$$H = U + PV. \quad (9.6)$$

Тоді з рівнянь (9.5) та (9.6) маємо:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (9.7)$$

Отже, зміна ентальпії системи відповідає тепловому ефекту реакції, вимірюваному за умов сталих тиску і температури.

В екзотермічних процесах теплота виділяється за рахунок зменшення внутрішньої енергії системи, отже,

$$U_2 < U_1, \quad \Delta U < 0. \quad (9.8)$$

Аналогічно для процесів, які відбуваються за сталого тиску, маємо

$$H_2 < H_1, \quad \Delta H < 0. \quad (9.9)$$

Навпаки, в ендотермічних процесах система поглинає теплоту, запас її енергії зростає і тому

$$U_2 > U_1, \quad \Delta U > 0; \quad (9.10)$$

$$H_2 > H_1, \quad \Delta H > 0.$$

Зміни енергії системи в екзотермічному та ендотермічному процесах схематично наведено на рис. 9.2.

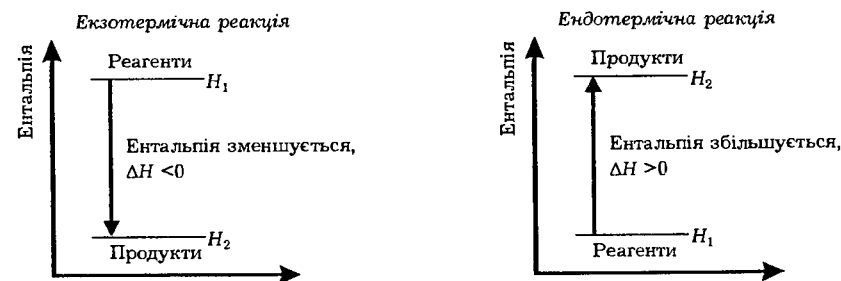
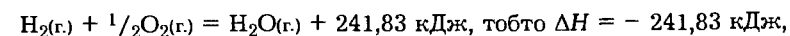


Рис. 9.2. Зміни енергії системи в екзотермічному та ендотермічному процесах

Оскільки теплові ефекти найзручніше вимірювати за сталого тиску, то в літературі найчастіше наводять значення ΔH , виражені в термохімічних калоріях або джоулях.

Слід зазначити, що раніше в термохімії додатною вважали виділену теплоту, тобто застосовували систему знаків, протилежну термодинамічній. Тому, побачивши в підручнику, наприклад, рівняння



слід пам'ятати, що автор користується старими термохімічними знаками. Суть процесу від цього, звичайно, не змінюється.

§ 3. Термохімічні рівняння. Закони термохімії. Способи розрахунку теплових ефектів

Рівняння хімічних реакцій, в яких зазначено тепловий ефект, називають *термохімічними*. Значення теплового ефекту відносять до того числа моль реагуючих речовин і продуктів реакції, яке відповідає стехіометричним коефіцієнтам.

Теплові ефекти залежать від агрегатного стану речовин і умов, за яких відбувається реакція. Саме тому в термохімічних рівняннях зазначають агрегатний стан речовин; якщо це спеціально не зазначено, то теплові ефекти вказані для стандартних умов.

Стандартними умовами вважають температуру 298,15 К (25°C) і парціальний тиск газоподібних речовин 101 325 Па (1 атм), для розчинів — концентрацію речовин 1 моль/л.

Наприклад, у рівнянні



тепловий ефект стосується 2 моль газоподібного водню, 1 моль газоподібного кисню та 2 моль рідкої води за стандартних умов, реакція екзотермічна ($\Delta H < 0$). Якщо стехіометричні коефіцієнти скоротити на 2, то відповідно зменшиться і ΔH :



Це рівняння треба читати так: 1 моль водню взаємодіє з $1/2$ моль кисню з утворенням 1 моль рідкої води та виділенням 285,83 кДж теплоти. Якщо вода утворюється в газоподібному стані, то теплоти виділиться менше:



У разі, коли агрегатні стани речовин наперед відомі, у рівняннях реакцій їх не зазначають.

Перший закон термохімії сформулювали А. Л. Лавуазьє та П. С. Лаплас.

Теплота розкладу даної сполуки чисельно дорівнює теплоті її утворення, але має протилежний знак.

Отже, якщо під час одержання з кисню та водню 18 г води виділяється 285,83 кДж енергії у вигляді теплоти, то таку саму кількість теплоти потрібно затратити для розкладу 1 моль води на прості речовини.

Наслідком першого закону термохімії є неможливість створення вічного двигуна I роду, який використовує енергію хімічних реакцій.

Другий закон термохімії відкрив російський хімік Г. І. Гесс в 1840 р.

Тепловий ефект хімічної реакції залежить від виду і стану реагуючих речовин і продуктів реакції, але не залежить від шляху (проміжних стадій), по якому йде процес.



Герман Іванович Гесс

Герман Іванович Гесс (1802–1850) — російський хімік. Один із засновників термохімії. Висунув (1840) положення, згідно з яким значення теплових ефектів реакції можуть слугувати мірою хімічної спорідненості. Відкрив основний закон термохімії (1840, закон Гесса). Установив (1842), що в разі змішування нейтральних сольових розчинів тепловий ефект відсутній (закон термонеутральності). Довів, що внаслідок нейтралізації грам-еквівалента будь-якої сильної кислоти сильною основою завжди виділяється однакова кількість теплоти. Відкрив і визначив склад чотирьох нових мінералів (1830–1834), сахарну кислоту. Вивчав теплові ефекти при розчиненні солей і каталітичні властивості платини, вплив гарячого дуття на процес добування чавуну в доменних печах. Запропонував спосіб добування телуру з телуриду срібла — мінералу, який до нього не був вивчений. На його честь телурид срібла було названо гесситом.

Цей закон є окремим випадком закону збереження енергії стосовно хімічних реакцій (закон Гесса було відкрито раніше, ніж закон збереження енергії в його сучасному вигляді, який виражає еквівалентність різних форм енергії).

Суть закону Гесса продемонструємо на прикладі реакції вуглецю з киснем, яка може відбуватися різними шляхами.

Перший шлях:



Другий шлях:



Справді, згідно із законом Гесса тепловий ефект в обох випадках однаковий: якщо додати теплові ефекти, що відповідають стадіям першого способу, одержимо такий самий тепловий ефект, як за другим способом проведення процесу. При цьому очевидно, що

додаванням рівнянь (9.11) і (9.12), що відповідають стадіям реакції, ми одержимо сумарну реакцію утворення CO_2 (9.13).

У зв'язку з цим можна сформулювати деякі *наслідки закону Гесса*.

Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює сумі теплових ефектів її проміжних стадій.

Термохімічні рівняння можна додавати або віднімати разом з їхніми тепловими ефектами як алгебричні рівняння.

Стан або вид вихідних речовин впливає на значення теплового ефекту реакції. Так, якщо в реакцію з киснем вступають різні алотропні модифікації вуглецю — графіт і алмаз, то теплові ефекти різнитимуться:



Цікаво, що в разі віднімання рівняння (9.15) від рівняння (9.14) і скорочення подібних членів можна одержати:



Отже,



Звідси можна дійти висновку, що різниця теплових ефектів реакцій (9.14) і (9.15) дорівнює тепловому ефекту переходу від одного стану вихідної речовини (графіту) до іншого (алмазу).

Узагальнивши подібні приклади, можна сформулювати ще один наслідок із закону Гесса:

якщо в двох реакціях з різних вихідних речовин утворюються однакові продукти, то різниця теплових ефектів цих реакцій дорівнює тепловому ефекту переходу від одних вихідних речовин до інших.

Аналогічного висновку можна дійти для реакцій, в яких з однакових вихідних речовин утворюються різні продукти (наприклад, реакції (9.11) і (9.13)). Справді, в цих реакціях з однакових вихідних речовин — графіту і кисню — утворюються різні продукти — CO і CO_2 . Теплові ефекти цих реакцій

різняться (відповідно $-110,5$ і $-393,5$ кДж), а різниця теплових ефектів ($-283,0$ кДж) відповідає теплоті перетворення CO при дії кисню на CO_2 , в чому можна переконатись, віднявши рівняння (9.11) від (9.13).

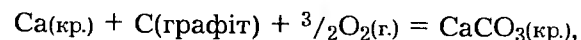
Закон Гесса та його наслідки використовують для обчислення теплових ефектів реакцій, зокрема в тому разі, коли ΔH експериментально виміряти не можна. Для цього використовують декілька різних методів. Насамперед, можна додавати або віднімати термохімічні рівняння з відомими тепловими ефектами так, щоб одержати рівняння з шуканим тепловим ефектом. Прикладом може бути наведене вище визначення теплоти перетворення графіту на алмаз, значення якої ми дістали як різницю теплот реакцій згоряння цих модифікацій вуглецю.

Найчастіше використовують метод циклів, який полягає в тому, що реакцію, тепловий ефект якої треба визначити, розбивають на декілька стадій з відомими значеннями ΔH . Шукане значення ΔH , як зазначалося вище, дорівнює сумі ΔH проміжних стадій. Можна визначити ΔH будь-якої стадії, якщо відоме значення ΔH сумарної реакції та ΔH усіх інших стадій. Наприклад, цикл Борна—Габера, який застосовують для обчислення теплоти утворення іонної кристалічної ґратки (див. с. 186).

Метод циклів також покладено в основу обчислення теплових ефектів реакцій через теплоти утворення окремих речовин H_f (f — скорочення англійського слова formation — утворення). Одні й ті самі речовини можуть утворюватись внаслідок перебігу різних реакцій. Наприклад, можна навести багато реакцій, внаслідок яких утворюється вода, однак теплові ефекти цих реакцій будуть різними, оскільки вони залежать від виду вихідних речовин та умов. З урахуванням цього, для визначення стандартних теплот утворення треба стандартизувати ці чинники, тому

теплотою утворення вважають ΔH реакції одержання 1 моль речовини з простих речовин, стійких за стандартних умов.

Так, теплотою утворення CaCO_3 є ΔH реакції



в якій вихідними є прості речовини, стійкі за стандартних умов (графіт, а не алмаз; кисень, а не озон).

Теплоти утворення простих речовин, стійких за стандартних умов, дорівнюють нулю. Якщо якась проста речовина є нестійкою за стандартних умов, для неї наводиться значення ΔH_f , що дорівнює ентальпії утворення одного її моля з іншої, стійкої за

стандартних умов алотропної модифікації. Значення ΔH_f за стандартних умов наводять у довідкових таблицях (табл. 9.1).

Таблиця 9.1. Термодинамічні характеристики деяких речовин за стандартних умов

Речовина*	Агрегатний стан	ΔH_f^0 , кДж/моль	S^0 , Дж/(моль · К)
H ₂	Газ	0	130,6
C (графіт)	Кристал	0	5,7
C (алмаз)	«	1,8	2,4
N ₂	Газ	0	191,5
O ₂	«	0	205
O ₃	«	142,3	237,6
F ₂	«	0	202,3
Mg	Кристал	0	32,5
Al	«	0	28,3
Si	«	0	34,6
P ₄ (білий)	Газ	0	280,3
S (ромбічна)	Кристал	0	31,9
Cl ₂	Газ	0	223,0
Ca	Кристал	0	41,4
Fe	«	0	27,2
Ni	«	0	29,9
Cu	«	0	33,3
Zn	«	0	41,6
Hg	«	0	77,4
H ₂ O	Газ	-241,8	188,7
H ₂ O	Рідина	-285,8	70,0
H ₂ O	Кристал	-291,85	39,3
H ₂ O ₂	Рідина	-187,8	109,6
H ₂ S	Газ	-20,2	205,6
CCl ₄	Рідина	-139,3	214,4
CO	Газ	-110,5	197,9
CO ₂	«	-393,5	213,6
CH ₄	«	-74,8	186,3
NH ₃	«	-46,2	192,5
NH ₄ Cl	Кристал	-314,4	94,6
NO	Газ	90,4	210,7
NO ₂	«	33,8	240,4
MgCl ₂	Кристал	-641,6	89,6
Al ₂ O ₃	«	-1669,8	51,0
SiO ₂	«	-910	42
SiCl ₄	Рідина	-640,1	239,3

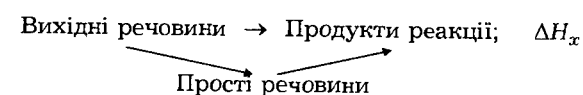
Продовження табл. 9.1

Речовина*	Агрегатний стан	ΔH_f^0 , кДж/моль	S^0 , Дж/(моль · К)
P ₄ O ₁₀ (гексагональний)	Кристал	-2940,1	228,9
PCl ₃	Рідина	-319,6	217
SO ₂	Газ	-296,9	248,5
SO ₃	«	-395,2	256,2
CaO	Кристал	-635,5	39,8
CaCO ₃	«	-1207,1	92,9
Fe ₂ O ₃	«	-822,2	90
Fe ₃ O ₄	«	-1117,1	146,4

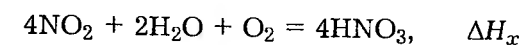
* Прості речовини розміщені відповідно до порядкових номерів елементів у періодичній системі.

Не всі ці значення виміряні експериментально, багато з них обчислені за значеннями ΔH інших реакцій. Якщо для деякої речовини ΔH_f має велике від'ємне значення, то ця речовина є стійкою, оскільки здатна розкладатися на прості речовини лише за умови підведення відповідної кількості теплоти. Навпаки, якщо ΔH_f має додатне значення, ця речовина зазвичай є нестійкою і розкладається на прості речовини з виділенням теплоти. До таких сполук, зокрема, належать ацетилен, озон та інші.

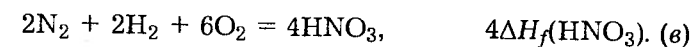
Для визначення співвідношення між ΔH реакцій і теплотами утворення речовин реакцію можна поділити на стадії. Спочатку вихідні речовини умовно перетворюють на прості речовини, після чого з цих простих речовин отримують продукти реакції:



Уявімо, наприклад, що реакція



відбувається за стадіями



Стадіям (а) і (б) розкладу вихідних речовин на прості речовини відповідають теплоти утворення цих вихідних речовин, але з протилежним знаком, оскільки ці процеси є зворотними до ре-

акції утворення; стадії (в), в якій з простих речовин утворюється кінцевий продукт, відповідає теплота утворення цього продукту. В усіх стадіях, як і завжди в термохімічних рівняннях, враховують стехіометричні коефіцієнти. Оскільки тепловий ефект реакції дорівнює сумі теплових ефектів її стадій, то можна записати:

$$\Delta H_x = -4\Delta H_f(\text{NO}_2) + (-2\Delta H_f(\text{H}_2\text{O})) + 4\Delta H_f(\text{HNO}_3),$$

або в загальному вигляді:

$$\Delta H_x = -\sum \Delta H_f(\text{вих.}) + \sum \Delta H_f(\text{прод.}) = \sum \Delta H_f(\text{прод.}) - \sum \Delta H_f(\text{вих.}). \quad (9.17)$$

Цей приклад ілюструє важливий наслідок із закону Гесса:

тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці між сумою теплот утворення продуктів реакції і сумою теплот утворення вихідних речовин з урахуванням числа молів цих речовин.

Для знаходження теплових ефектів реакцій, що відбуваються за участю органічних речовин, часто використовують теплоти (ентальпії) їх згорання, які досить легко можна визначити експериментально.

Теплотою згорання називають тепловий ефект реакції згорання одного моля речовини в надлишку кисню.

У результаті згорання органічних речовин утворюються $\text{CO}_2(\text{г.})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{р.})$, а також, залежно від складу цих речовин, $\text{N}_2(\text{г.})$, $\text{SO}_2(\text{г.})$ та інші продукти. Можна довести, що

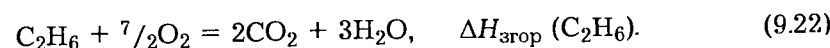
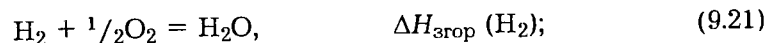
тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумою теплот згорання вихідних речовин і сумою теплот згорання продуктів реакції з урахуванням числа їхніх молів:

$$\Delta H_x = \sum \Delta H_{\text{згор}}(\text{вих.}) - \sum \Delta H_{\text{згор}}(\text{прод.}) \quad (9.18)$$

Так, щоб визначити тепловий ефект ΔH_x реакції



слід використати теплоти згорання таких речовин:



Очевидно, якщо додати термохімічні рівняння (9.20) і (9.21) і від їхньої суми відняти термохімічне рівняння (9.22), то дістанемо рівняння (9.19). Тоді

$$\Delta H_x = \Delta H_{\text{згор}}(\text{C}_2\text{H}_4) + \Delta H_{\text{згор}}(\text{H}_2) - \Delta H_{\text{згор}}(\text{C}_2\text{H}_6),$$

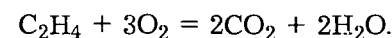
що відповідає сформульованому вище правилу.

Теплоти згорання деяких органічних речовин наведено в табл. 9.2.

Таблиця 9.2. Теплота згорання деяких органічних речовин, водню та графіту за стандартних умов

Речовина	$\Delta H_{\text{згор}}^0$, кДж/моль
CH_4	-890,3
C_2H_2	-1307,1
C_2H_4	-1411,1
C_2H_6	-1599,8
C_6H_6	-3272,7
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-1366,0
H_2	-285,8
C (графіт)	-393,5

Слід зауважити, що теплота згорання $\Delta H_{\text{згор}}$ і теплота утворення ΔH_f не є незалежними величинами. Якщо відоме значення $\Delta H_{\text{згор}}$ органічної речовини, то можна обчислити значення ΔH_f , і, навпаки, за значеннями ΔH_f можна визначити $\Delta H_{\text{згор}}$ речовини. Прикладом може бути реакція згорання етилену:



Для цієї реакції

$$\Delta H_{\text{згор}}^0(\text{C}_2\text{H}_4) = \sum \Delta H_f^0(\text{прод.}) - \sum \Delta H_f^0(\text{вих.});$$

$$\Delta H_{\text{згор}}^0(\text{C}_2\text{H}_4) = 2\Delta H_f(\text{CO}_2) + 2\Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_4).$$

Оскільки значення $\Delta H_f(\text{CO}_2)$ та $\Delta H_f(\text{H}_2\text{O})$ є відомими (див. табл. 9.1), то легко встановити зв'язок між $\Delta H_{\text{згор}}(\text{C}_2\text{H}_4)$ та $\Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_4)$:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{згор}}^0(\text{C}_2\text{H}_4) &= 2(-393,5 \text{ кДж}) + 2(-285,8 \text{ кДж}) - \Delta H_f^0(\text{C}_2\text{H}_4) = \\ &= -1385,6 \text{ кДж} - \Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_4). \end{aligned}$$

Тоді

$$\Delta H_f^0(\text{C}_2\text{H}_4) = -1385,6 \text{ кДж} - \Delta H_{\text{згор}}^0(\text{C}_2\text{H}_4).$$

§ 4. Напрявленість процесів. Ентропія. Ізобарно-ізотермічний потенціал

Згідно з першим законом термодинаміки, або законом збереження енергії, в усіх процесах, які відбуваються в навколишньому світі, енергія не створюється і не зникає, вона передається від одного об'єкта до іншого або перетворюється з однієї форми на іншу. Проте, виходячи з цього закону, не можна дійти жодних висновків стосовно можливості перебігу даного процесу, тобто не можна визначити, в якому саме напрямку процес може проходити мимовільно. Для мимовільних процесів характерним є те, що за даних умов (температура, тиск, концентрація) вони можуть відбуватися самі по собі, для їх перебігу не потрібне додаткове джерело енергії. Наприклад, випущений з руки камінь мимовільно падає на підлогу, вода замерзає за температури -10°C , а блискучий цвях, залишений просто неба, іржавіє. Для кожного з цих явищ можна уявити зворотний процес: камінь підійметься з підлоги до наших рук, лід розтане за температури -10°C , іржавий цвях сам стане блискучим. Насправді ж ці зворотні процеси не відбуваються, тобто мимовільні процеси йдуть у певному напрямку.

Що ж є рушійною силою мимовільних процесів? Узагальнивши наведені вище та багато інших аналогічних прикладів, можна насамперед дійти висновку, що всі вони (у тому числі й іржавіння цвяха) відбуваються з виділенням енергії. Кінцевий стан системи має меншу енергію, ніж вихідний, тому що стан з меншою енергією є стійкішим.

Отже,

енергетичний (ентальпійний) чинник спрямовує процеси у бік найменшої енергії системи, який є найстійкішим.

Справді, за звичайних умов більшість мимовільних процесів є екзотермічними, але тенденція до досягнення мінімальної енергії не є єдиним чинником при визначенні напрямку процесу. Відомо багато процесів, у тому числі й хімічних, які відбуваються з поглинанням теплоти. Енергія системи внаслідок таких процесів зростає. Особливо багато ендотермічних процесів відбувається мимовільно за підвищеної температури.

Для того щоб визначити інший чинник, крім енергетичного, від якого залежить напрямок мимовільних процесів, розглянемо деякі явища, які не супроводжуються помітним тепловим ефектом. Наприклад, процес змішування різних газів, які хімічно між собою не реагують. Так, азот і кисень, що перебували окремо один від одного в двох розділених перегородкою посудинах, після усунення перегородки мимовільно змішуються до

утворення однорідної газової суміші. Мимовільне ж розділення газової суміші на окремі її складові не відбувається (рис. 9.3). Можна навести інші аналогічні приклади: вирівнювання тиску газу в двох з'єднаних між собою посудинах, рівномірний розподіл розчиненої речовини в усьому об'ємі розчину та ін. Зворотні процеси навіть важко уявити: газ сам збирається в частині об'єму системи, інша частина об'єму залишається вільною; розчинена речовина сама переходить у частину об'єму розчину, інша його частина звільняється від розчиненої речовини.

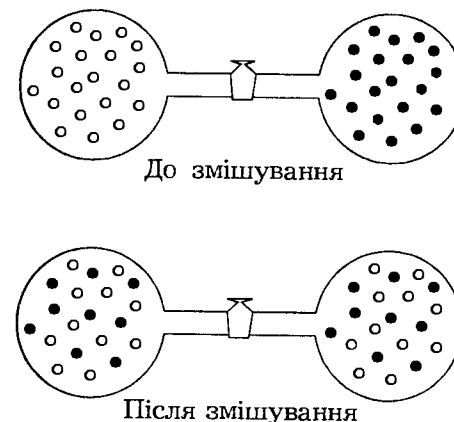


Рис. 9.3. Схема мимовільного змішування газів

Яким же чинником визначається напрямок процесу змішування газів або розподілу газу чи розчиненої речовини в усьому об'ємі системи? Зрозуміло, що напрямок цих процесів не пов'язаний зі зміною енергії системи. В усіх випадках рушійною силою є неупорядкований, хаотичний рух молекул, причому кінцевий стан системи характеризується більшою хаотичністю, неупорядкованістю порівняно з вихідним станом. Мірою неупорядкованості системи є термодинамічна функція — **ентропія**, яку позначають латинською літерою S . Чим більша хаотичність, неупорядкованість системи, тим більшим є значення ентропії. У розглянутих вище прикладах процесів змішування газів, розподілу газу або розчиненої речовини в усьому об'ємі системи ентропія зростає.

Хаотичність, або неупорядкованість, системи можна схарактеризувати термодинамічною ймовірністю.

Термодинамічна ймовірність w — це число мікростанів системи, які відповідають даному макростану.

Уявімо систему, що складається з чотирьох молекул (позначимо їх 1,2,3,4), які можуть вільно рухатись у деякому об'ємі. Умовно розділимо цей об'єм на дві половини і з'ясуємо значення термодинамічної ймовірності для таких двох макростанів: a — всі молекули перебувають в одній половині системи; b — у кож-

ній половині є по 2 молекули (рівномірний розподіл молекул). Відповідні можливі мікростани системи наведено нижче.

I половина	II половина
Макростан <i>a</i>	
1,2,3,4	—
—	1,2,3,4
Макростан <i>б</i>	
1, 2	3, 4
1, 3	2, 4
1, 4	2, 3
2, 3	1, 4
2, 4	1, 3
3, 4	1, 2

Звідси можна дійти висновку, що макростану *a* відповідає два мікростани ($w = 2$); макростану *б* — шість мікростанів ($w = 6$), тобто ймовірність рівномірного розподілу молекул у всьому об'ємі системи є істотно більшою. Рівномірний розподіл молекул спостерігатиметься набагато частіше, ніж повне їх зосередження в якійсь одній частині системи в міру збільшення числа молекул.

Із зростанням числа молекул число можливих мікростанів дуже швидко зростає. Зв'язок між ентропією системи і термодинамічною ймовірністю виражають рівнянням, яке обґрунтував австрійський фізик Л. Больцман і записав німецький фізик М. Планк:

$$S = k \ln W. \quad (9.23)$$

Коефіцієнт k , який називають **сталю Больцмана**, дорівнює

$$k = \frac{R}{N_A},$$

де R — універсальна газова стала; N_A — число Авогадро.

тому
$$S = \frac{R}{N_A} \ln W. \quad (9.24)$$

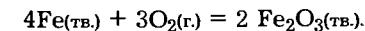


Людвіг Больцман

Людвіг Больцман (1844–1906) — видатний австрійський фізик, один із фундаторів статистичної фізики та фізичної кінетики. Автор праць з математики, механіки, гідродинаміки, теорії пружності, теорії електромагнітного поля, оптики, термодинаміки і кінетичної теорії газів. Вивів (1868) закон розподілу газових молекул за швидкостями (статистика Больцмана). Цей закон покладено в основу класичної статистичної фізики. Застосувавши статистичні методи до кінетичної теорії ідеальних газів, вивів (1872) основне кінетичне рівняння газів, що є підґрунтям фізичної кінетики. Зв'язав ентропію фізичної системи з ймовірністю її стану (1872) та обґрунтував статистичний характер другого закону термодинаміки. Сформулював (1872) відому H -теорему (H -теорема Больцмана), яка разом з його статистичною інтерпретацією другого закону термодинаміки є основою теорії необоротних процесів. Теоретично відкрив закон теплового випромінювання (закон Стефана—Больцмана), довів існування тиску світла.

У реальній дійсності дуже рідко доводиться мати справу з ізольованими системами. За звичайних умов здебільшого ми стикаємось із системами, що обмінюються зі своїм оточенням енергією у формі теплоти або роботи. Якщо в такій системі відбувається мимовільний процес, то він може супроводжуватися збільшенням або зменшенням ентропії.

Як приклад розглянемо окиснення заліза до твердого Fe_2O_3 :



Цей хімічний процес супроводжується зменшенням хаотичності, оскільки газ перетворюється на частину кристалічної ґратки, а структурні одиниці кристалічної ґратки оксиду набагато упорядкованіші й обмеженіші певними положеннями, ніж молекули газу. Отже, зміна ентропії ΔS цього процесу є від'ємною величиною, однак внаслідок перебігу цього процесу в навколишньому середовищі теж відбуваються певні зміни. Зокрема, оскільки реакція утворення оксиду заліза(III) екзотермічна, то теплота, яка виділяється, поглинається навколишнім середовищем. Насправді зміни, що відбуваються в навколишньому середовищі, спричинюють підвищення його ентропії, яке перевищує зниження ентропії у самій системі. Для будь-якого мимовільного процесу сума змін ентропії системи та її оточення має бути додатною:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{системи}} + \Delta S_{\text{оточення}} > 0.$$

Хаотичність, що вноситься в оточення системи, завжди перевищує впорядкованість, що досягається в самій системі. Отже, поряд із збереженням енергії (перший закон термодинаміки) в природі завжди відбувається підвищення ентропії (другий закон термодинаміки).

Людський організм є дуже складною, високоорганізованою та високопорядкованою системою. Він має значно меншу ентропію, ніж така сама кількість оксиду вуглецю(IV), води та деяких інших простих за складом речовин, на які його можна розкласти. Однак багато тисяч хімічних реакцій, потрібних для відтворення однієї дорослої людини, зумовлюють величезне підвищення ентропії в іншій частині навколишнього середовища. Сумарна зміна ентропії, необхідна для формування людського організму і підтримання його життєдіяльності або життєдіяльності будь-якої іншої живої істоти, є додатною.

М. Планк обґрунтував постулат, згідно з яким

ентропія кристалічних тіл за температури абсолютного нуля дорівнює нулю.

Фізично це означає, що в ідеальному кристалі за 0 К рух атомів відсутній, атоми перебувають відносно один одного в певних, точно визначених позиціях, кристалу за таких умов відповідає один можливий мікростан ($w = 1$). Ентропія за цих умов згідно з рівнянням Больцмана (9.23) дорівнює нулю (логарифм одиниці дорівнює нулю).

Отже, постулат Планка дав змогу визначити ту початкову точку, з якої починається відлік абсолютних значень ентропій хімічних сполук.

Існують різні обмеження постулату Планка, зумовлені відхиленнями кристалічної структури від ідеальної внаслідок наявності в ній дефектів, домішок тощо. Саме тому практично всі кристали за 0 К можуть мати ентропію, яка дещо відрізняється від нуля.

У міру підвищення температури розпочинається і дедалі посилюється коливальний рух атомів, внаслідок чого змінюється їх взаємне розміщення. Кожне можливе взаємне розміщення атомів у кристалі, яке відрізняється від іншого розміщення хоча б одного атома, відповідає новому мікростану, тому під час нагрівання кристалічного тіла його ентропія поступово зростає.

Під час плавлення кристала до коливального руху частинок додається і поступальний, «дальній порядок» у розміщенні частинок змінюється на «ближній порядок», фіксується стрибкоподібне зростання значень ентропії. Аналогічний стрибок у значенні ентропії відбувається під час випаровування рідини, коли зникає «ближній порядок».

Для 1 моль речовини кількість мікростанів w може мати величезні значення, але слід пам'ятати, що ентропія S є логарифмічною функцією від w , а також те, що в знаменнику рівняння (9.24) стоїть дуже велике число Авогадро. Саме тому молярні значення ентропії S завжди не перевищують 1 кДж/(моль · К) (див. табл. 9.1).

Рівняння Больцмана не застосовують для практичного визначення ентропії речовини, оскільки дуже важко обчислити і неможливо експериментально встановити значення w . Однак це рівняння відбиває фізичний зміст ентропії і теоретично обґрунтовує точку відліку — нуль для ідеального кристала за температури 0 К. Подальше зростання ентропії під час нагрівання пов'язане з посиленням інтенсивності теплового руху частинок, тобто з кількістю підведеної до системи теплоти. Кількість під-

веденої до системи теплоти можна виміряти експериментально за допомогою спеціального приладу — *калориметра* або обчислити за теплоємністю, після чого зміну ентропії визначають за співвідношенням

$$dS = \frac{dH}{T} \quad (9.25)$$

або для ізотермічних процесів (плавлення, кипіння тощо)

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}. \quad (9.26)$$

Залежність зміни ентропії речовини в разі підвищення температури від абсолютного нуля наведено на рис. 9.4.

З підвищенням температури ентропія твердої речовини плавно збільшується до точки плавлення.

Під час плавлення твердої речовини структурні одиниці її кристалічної ґратки вже не обмежені певними положеннями відносно одна одної і можуть вільно переміщуватися по всьому об'єму, доступному для такої структурної одиниці. Ця додаткова свобода руху індивідуальних молекул спричинює значне зростання ентропії речовини, тому за температури плавлення відбувається стрибкоподібне зростання ентропії речовини. У разі нагрівання розплаву твердої речовини його температура підвищується, і водночас плавно зростає ентропія.

За температури кипіння рідини знову різко зростає ентропія, що здебільшого зумовлено збільшенням об'єму, в якому можуть рухатися молекули. У разі різкого збільшення об'єму, пов'язаного з переходом з рідкого стану в газоподібний, зменшується ймовірність того, що конкретна молекула буде виявлена в заданому елементі об'єму.

Якщо після закінчення випаровування за температури кипіння температура газу підвищуватиметься, то ентропія плавно зростатиме, оскільки при цьому збільшується хаотичність руху молекул.

Отже, на відміну від ентальпії, абсолютні значення якої невідомі (відомі лише

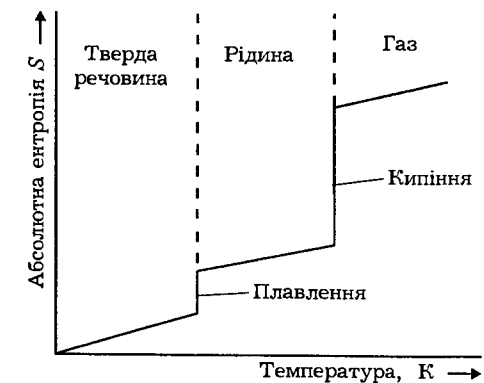


Рис. 9.4. Зростання ентропії у разі підвищення температури речовини від 0 К

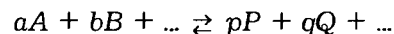
ентальпії утворення речовин), абсолютні значення ентропії визначено для багатьох речовин. Значення S для 1 моль речовини називають **стандартними ентропіями** S_{298}^0 , їх наводять у довідниках. Значення S_{298}^0 для деяких речовин наведено в табл. 9.1.

Проаналізуємо закономірності зміни значень ентропій речовин. Насамперед ці значення залежать від агрегатного стану речовин. Так, для газоподібної, рідкої та кристалічної води значення S_{298}^0 становлять відповідно 189, 70 і 39 Дж/(моль · К). Ентропія речовини в аморфному стані завжди більша, ніж у кристалічному. Ентропія поліморфних модифікацій зазвичай менша для речовин, що мають більшу твердість, наприклад ентропія алмазу менша, ніж графіту (див. табл. 9.1). Значення ентропії твердої речовини залежать навіть від її дисперсності. Наприклад, у разі збільшення розмірів кристалів $\text{Ni}(\text{OH})_2$ від 10^{-6} до 10^{-4} см ентропія зменшується від 81,6 до 79,9 Дж/(моль · К).

У міру ускладнення молекулярної формули речовини ентропія її зростає. Так, значення S_{298}^0 атомарного кисню O, молекулярного кисню O_2 й озону O_3 відповідно становлять 161, 205 і 239 Дж/(моль · К). Це пояснюють тим, що в атомарного кисню можливий тільки поступальний рух атомів, а в молекулярного — поступальний, обертальний і коливальний рухи частинок. В озоні набір можливих коливальних і обертальних рухів зростає ще більшою мірою. Це спричинює збільшення числа мікростанів речовини, а згідно з рівнянням Больцмана зростає й ентропія. Аналогічна закономірність спостерігається для багатьох вуглеводнів. Так, для газоподібних сполук CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 значення S_{298}^0 становлять відповідно 186, 201, 219, 230 Дж/моль.

Слід пам'ятати, що в реакціях розкладу речовин, що супроводжуються утворенням кількох простіших, неупорядкованість зростає, оскільки збільшується число частинок, які можуть рухатись незалежно одна від одної. В зв'язку з цим сумарна ентропія продуктів реакції більша, ніж вихідної речовини. Наприклад, у реакції розкладу молекулярного кисню на атомарний кисень ($\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}$) ентропія зростає від 205 до $2 \cdot 161 = 322$ Дж.

Зміна ентропії в разі перебігу хімічної реакції (ентропія реакції) дорівнює різниці між сумою ентропій продуктів реакції і сумою ентропій вихідних речовин з урахуванням числа молів речовин, які беруть участь у реакції. Наприклад, у реакції



повна зміна ентропії дорівнює

$$\Delta S = [pS(P) + qS(Q) + \dots] - [aS(A) + bS(B) + \dots]$$

або

$$\Delta S = \sum S(\text{прод.}) - \sum S(\text{вих.}) \quad (9.27)$$

Часто знак ΔS можна оцінити якісно (тобто, не вдаючись до обчислень) порівнянням числа частинок, а також агрегатних станів реагуючих речовин і продуктів реакції. Збільшення числа молів газоподібних речовин внаслідок перебігу реакції зазвичай спричинює зростання ентропії ($\Delta S > 0$). Навпаки, зі зменшенням числа молів газів $\Delta S < 0$.

Таким чином можна дійти висновку, що напрямок процесів визначають два чинники. Насамперед це — енергетичний, або ентальпійний, чинник, який спрямовує процеси до стану з найменшим запасом енергії, оскільки цей стан є найстійкішим. З одного боку, в мимовільних процесах, перебіг яких визначається ентальпійним чинником, $\Delta H < 0$. З іншого боку, ентропійний чинник спрямовує процеси до стану з найбільшою ентропією, або неупорядкованістю, оскільки неупорядкований стан системи є найімовірнішим. У мимовільних процесах, перебіг яких визначається ентропійним чинником, $\Delta S > 0$.

Ентальпійний і ентропійний чинники діють незалежно один від одного і можуть спрямовувати процеси у протилежних напрямках, тому для визначення справжнього напрямку процесу слід ввести третю термодинамічну функцію, яка включала б в себе обидва згадані чинники. Цю функцію називають **ізобарно-ізотермічним потенціалом**, або **вільною енергією Гіббса**, за іменем американського вченого Д. У. Гіббса, який уперше запропонував її використовувати.



Джозайя Уїллард Гіббс

Джозайя Уїллард Гіббс (1839–1903) — американський фізик і фізикохімік, один із творців термодинаміки та статистичної механіки. Розробив теорію термодинамічних потенціалів (1875–1978), розробив загальні умови рівноваги гетерогенних систем, вивів правило фаз, декілька рівнянь (Гіббса–Гельмгольца, Гіббса–Дюгема, адсорбційне рівняння Гіббса). Встановив фундаментальний закон статистичної фізики — розподіл Гіббса. Запропонував графічне зображення стану трикомпонентної системи (трикутник Гіббса). Вивів термодинамічне рівняння, яке пов'язує внутрішню енергію термодинамічної системи і термодинамічні потенціали. Розробив теорію капілярності. Заклав основи термодинаміки поверхневих явищ та електрохімічних процесів. Один із творців векторного числення в сучасній формі.

Вільна енергія пов'язана з ентальпією та ентропією співвідношенням

$$G = H - TS. \quad (9.28)$$

Зміна вільної енергії у процесах, що відбуваються за сталих тиску і температури, визначається виразом

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (9.29)$$

Функція G за своїм фізичним змістом відображає здатність системи до виконання корисної роботи. У мимовільних процесах ця здатність завжди зменшується, тому критерієм можливості мимовільного перебігу процесу за сталих тиску і температури є зменшення вільної енергії, тобто $\Delta G < 0$. Якщо $\Delta G > 0$, то це означає, що процес у прямому напрямку мимовільно відбуватися не може: щоб процес розпочався, над системою треба виконати роботу ззовні. Проте зворотний процес у цьому разі може відбуватися мимовільно. Якщо $\Delta G = 0$, то система перебуває у стані рівноваги.

Абсолютні значення вільної енергії, як і значення її складової — ентальпії, невідомі. За рівнянням (9.29) можна обчислити тільки значення вільної енергії утворення ΔG_f за значеннями ΔH_f та S_f , причому остання визначається як різниця ентропій даної речовини та відповідних простих речовин, з яких вона утворюється. За рівнянням (9.29) також обчислюють зміну вільної енергії ΔG для хімічних реакцій. Для цього спочатку, користуючись довідковими даними, за рівняннями (9.17) і (9.27) обчислюють значення ΔH і ΔS , які потім підставляють у рівняння (9.29).

Розглянемо зміну ентальпії, ентропії та вільної енергії на прикладах деяких перетворень, а також вплив значень цих термодинамічних функцій на напрямки реакцій.

Процес перетворення $\text{лід} \rightarrow \text{вода}$ відбувається з поглинанням теплоти, тобто є ендотермічним, $\Delta H > 0$. Вихідний стан (лід) має нижчу енергію, ніж кінцевий (вода), тому ентальпійний чинник спрямовує процес у бік утворення льоду. Проте вода має більш неупорядковану структуру, більшу ентропію ($\Delta S > 0$), і тому ентропійний чинник спрямовує процес у бік утворення води. Отже, ентальпійний та ентропійний чинники діють у протилежних напрямках, тому для визначення напрямку процесу треба визначити знак ΔG . Оскільки перед величиною ΔS у рівнянні (9.29) є множник T , за достатньо високих температур ентропійний чинник буде визначальним, $\Delta G \approx T\Delta S$. У цьому разі $\Delta S > 0$, тому $-T\Delta S < 0$, $\Delta G < 0$, процес перетворення води на лід іде мимовільно. За низьких температур, навпаки, член $-T\Delta S$ має не-

ликі значення, $\Delta G \approx \Delta H$. Виходячи з того, що $\Delta H > 0$, можна дійти висновку, що й $\Delta G > 0$, тому процес перетворення льоду на воду мимовільно не відбувається, але може відбуватися зворотний процес — перетворення води на лід. За певної температури $\Delta H = T\Delta S$, ентальпійний та ентропійний чинники зрівноважуються, тобто $\Delta G = 0$, система перебуває у стані рівноваги.

Розглянемо систему, в якій відбувається реакція



Ця реакція екзотермічна, аміак має меншу енергію, ніж вихідні речовини, тому ентальпійний чинник спрямовує процес у бік утворення аміаку. Однак у цій реакції зменшується число молекул: із чотирьох молекул вихідних газоподібних речовин утворюються дві молекули газоподібного аміаку, тому ентропія системи зменшується, $\Delta S < 0$. Ентропійний чинник спрямовує процес у бік збільшення неупорядкованості, збільшення ентропії, тобто в бік утворення вихідних речовин. За низьких температур $\Delta G \approx \Delta H < 0$, процес відбувається мимовільно. За високих температур, коли можна вважати, що $\Delta G \approx -T\Delta S$, $\Delta G > 0$, оскільки ΔS має від'ємні значення. За таких умов процес утворення аміаку мимовільно не відбувається, навпаки аміак розкладається на вихідні речовини. За певної температури в системі встановлюється термодинамічна рівновага, тобто $\Delta H = T\Delta S$, $\Delta G = 0$. Очевидно, що за довідковими значеннями для заданих температур можна обчислити значення ΔH і ΔS , а отже, знайти й значення ΔG за різних температур, тобто одержати інформацію про напрямки реакції за цих температур.

Слід зазначити, що на відміну від процесу перетворення $\text{лід} \rightarrow \text{вода}$, для якого рівновага встановлюється за фіксованої температури, для реакції за участю газів, що була розглянута вище, існує широкий діапазон температур, в якому цю реакцію можна розглядати як оборотну. Це пояснюють тим, що ентропія газової суміші, яка містить і реагуючі речовини, і продукти реакції (N_2 , H_2 , NH_3), більша за ентропію тільки реагуючих речовин (N_2 і H_2) або тільки продукту реакції (NH_3). Тому значення ентропії в разі перетворення вихідних речовин на продукти реакції проходить через максимум, який відповідає суміші вихідних речовин і продуктів реакції. Відповідно до цього значення вільної енергії проходять через мінімум (точка C), якому відповідає стан рівноваги (рис. 9.5). Зі зміною температури змінюється положення мінімуму функції ΔG , бо змінюється співвідношення між ентальпійною й ентропійною складовими цієї функції (рівняння 9.29). Проте для різних температур існує

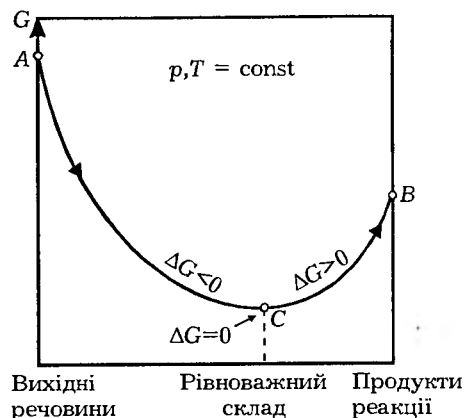


Рис. 9.5. Залежність вільної енергії системи від її складу для екзотермічної реакції, в якій ентропія зменшується

Розглянемо випадок, коли ентальпійний і ентропійний чинники діють в одному напрямку. У цьому разі залежність значень ΔG від складу реакційної суміші може не мати мінімуму (рис. 9.6), тоді реакція відбувається в одному напрямку, наприклад:

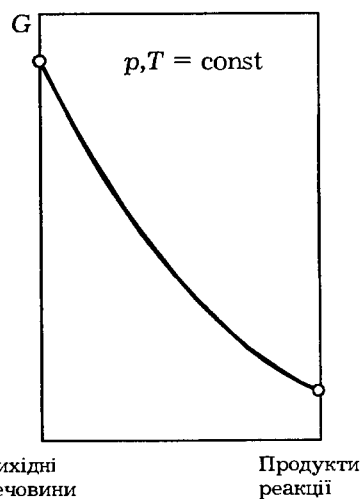
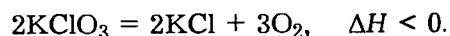


Рис. 9.6. Зміна енергії Гіббса в односторонньому (хімічно незворотному) процесі

мінімум значень вільної енергії, встановлюється рівновага за інших співвідношень реагентів.

Чим більше від'ємне значення має функція ΔG , тим далі від положення рівноваги за даних умов перебуває система, тим повніше вихідні речовини перетворюються на продукти реакції до встановлення рівноваги. Якщо зміну вільної енергії визначено за стандартних умов (ΔG^0), то від її значення залежить, наскільки сильно рівноважні концентрації відрізняються від стандартних. Це питання додатково розглядатиметься у наступних розділах.



Реакція екзотермічна, ентальпійний чинник сприяє перебігу її в бік утворення продуктів реакції, які мають меншу енергію. Ентропія системи збільшується, оскільки зростає число частинок, утворюється газоподібний кисень. Ентропійний чинник також спрямовує реакцію у бік утворення продуктів реакції (див. рис. 9.6). За різних температур $\Delta G < 0$, хлорат калію необоротно розкладається на хлорид калію і кисень.

Розділ 10 ОСНОВИ КІНЕТИКИ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Хімія вивчає перетворення речовин. Хімікам насамперед треба знати, які нові речовини можуть утворитися з тих або інших реагентів. Крім того, визначивши зміну вільної енергії ΔG процесів, можна дійти висновку щодо принципової можливості їх перебігу. Проте це не означає, що за умови $\Delta G < 0$ реакція відбуватиметься реально. Ця умова є необхідною, але не достатньою. Так, для розглянутої у попередньому розділі реакції $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ за стандартних умов $\Delta G < 0$; однак за цих умов, тобто за температури 0°C і парціального тиску кожного газу 1 атм (101 325 Па), аміак із суміші азоту і водню практично не утворюється, ця реакція йде дуже повільно. Для практичного одержання аміаку треба створити такі умови, щоб реакція відбувалася з достатньою швидкістю. Продуктивність апаратури, яку використовують у хімічній технології, металургії, передусім залежить від швидкості процесів.

Є багато інших галузей технології і науки, де швидкості реакцій належить провідна роль. Наприклад, з якою швидкістю згоряє паливо в автомобільному двигуні? Як швидко твердне бетон або нанесений на підлогу лак? Від чого залежить швидкість корозії металу? Вивчення чинників, які впливають на швидкість процесів, визначення оптимальних умов, за яких можна здійснити реакцію добування заданої речовини, є предметом спеціального розділу хімії — **хімічної кінетики**.

Перш ніж розглядати питання, що таке швидкість реакції, зазначимо, що хімічні реакції можуть відбуватися в **гомогенній** (однорідній) і в **гетерогенній** (неоднорідній) системах. Гомогенна система складається з однієї фази, гетерогенна — з кількох фаз.

Фазою називають однорідну частину системи, однакою за складом та властивостями і відокремлену від інших фаз поверхнею поділу.

Гомогенні реакції відбуваються в усьому об'ємі системи, гетерогенні — на поверхні поділу фаз. Прикладами гомогенних реакцій є реакції у газових сумішах, розчинах, гетерогенних — взаємодія металів з киснем, розчинами кислот тощо.

§ 1. Кінетика гомогенних реакцій

Хімічні перетворення відбуваються в разі зіткнення молекул, якщо в результаті зіткнення перебудовуються хімічні зв'язки, тобто зв'язки у вихідних молекулах розриваються, а нові зв'язки утворюються.

Швидкість хімічної гомогенної реакції — це число елементарних актів хімічного перетворення в одиниці об'єму за одиницю часу.

Визначити число елементарних актів перетворення дуже важко, тому практично швидкість характеризують пропорційними числу елементарних актів величинами, наприклад зміною концентрацій реагуючих речовин за певний проміжок часу. Справді, кожний акт хімічного перетворення зумовлює зменшення числа молекул вихідних речовин і збільшення числа молекул продуктів реакції. Водночас число молекул речовини в одиниці об'єму — це її концентрація, тому під час перебігу реакції концентрація вихідних речовин зменшується, а продуктів реакції, навпаки, зростає, отже, $\Delta C_{\text{вих}} < 0$, а $\Delta C_{\text{прод}} > 0$. Швидкість реакції вимірюють за зміною концентрацій речовин за одиницю часу. Оскільки швидкість реакції має додатне значення, то середню швидкість реакції за проміжок часу τ можна обчислити за виразами:

$$v = -\Delta C_{\text{вих}}/\Delta\tau \quad (10.1)$$

або

$$v = \Delta C_{\text{прод}}/\Delta\tau \quad (10.2)$$

Концентрації речовин у процесі реакції весь час змінюються, а це впливає на її швидкість, тому слід розглядати миттєву швидкість реакції, тобто швидкість реакції у даний момент часу. Для гомогенних реакцій — це похідні концентрації за часом:

$$v = -dC_{\text{вих}}/dt \quad (10.3)$$

або

$$v = dC_{\text{прод}}/dt \quad (10.4)$$

Швидкості реакцій залежать від природи реагуючих речовин та умов: концентрацій реагуючих речовин, температури, наявності каталізаторів.

§ 2. Залежність швидкості реакції від концентрацій реагуючих речовин

Хімічні реакції відбуваються в разі зіткнення частинок (іонів, атомів, молекул) реагуючих речовин. Число зіткнень залежить від числа частинок в одиниці об'єму, тобто від їх концентрації, тому

швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин.

Це положення було встановлене експериментально в 1867 р. К. М. Гульдбергом і П. Вааге і дістало назву **закону дії мас**.



Като Максиміліан Гульдберг

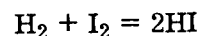
Като Максиміліан Гульдберг (1836–1902) — норвезький фізикохімік і математик. Установив залежність температур плавлення сплавів, сумішей кислот та солей, а також густини сумішей від їх складу (1860). Спільно з П. Вааге відкрив закон дії мас і дослідив умови рівноваги (1864–1867). Вперше сформулював принцип рухомої рівноваги (1870), розвинув (1870–1872) уявлення про суть невизначених хімічних сполук. Спільно з П. Вааге розробив (1879) молекулярно-кінетичну інтерпретацію закону дії мас та його використання у практиці проведення хімічних реакцій. Запровадив поняття ідеальної твердої речовини, вивів рівняння для обчислення коефіцієнтів розширення твердих тіл, теплот плавлення і теплоємностей (1875–1880). Розробив методи порівняльного розрахунку властивостей речовин.



Петер Вааге

Петер Вааге (1833–1900) — норвезький фізикохімік і мінералог, член Норвезької академії наук (з 1869). Із 1861 р. працював в університеті у Кристианії (з 1862 — професор). Спільно з К. М. Гульдбергом відкрив закон дії мас. Основні наукові дослідження виконав у галузі хімічної кінетики і термодинаміки. Автор багатьох праць із загальної та аналітичної хімії.

Розглянемо вплив концентрацій реагуючих речовин на швидкість реакції. Наприклад, для реакції



згідно із законом дії мас

$$v = kC_{\text{H}_2}C_{\text{I}_2},$$

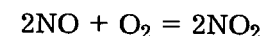
де k — коефіцієнт пропорційності між швидкостями і концентраціями речовин. який називають **константою швидкості** реакції. Зазвичай цей коефіцієнт не залежить від самих концентрацій, тому за даних умов є сталою величиною. Його фізичний зміст можна з'ясувати, прийнявши концентрації реагуючих речовин (або добуток концентрацій) такими, що дорівнюють одиниці, тобто 1 моль/л. Тоді швидкість реакції чисельно дорівнюватиме константі швидкості.

Константа швидкості — це швидкість реакції за умови, що концентрації реагуючих речовин дорівнюють 1 моль/л.

У процесі реакції після змішування вихідних речовин вони починають перетворюватись на продукти реакції, їх концентрації зменшуються, тому й швидкість реакції постійно змінюється. Метою кінетичних досліджень найчастіше є визначення константи швидкості, значення яких наводяться в довідкових таблицях.

Рівняння, що пов'язує швидкість реакції з концентраціями реагентів, називають **рівнянням швидкості**, або **кінетичним рівнянням реакції**.

Для реакції



або



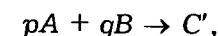
відповідно до закону дії мас

$$v = kC_{\text{NO}}C_{\text{NO}}C_{\text{O}_2},$$

тобто

$$v = kC_{\text{NO}}^2C_{\text{O}_2}.$$

Для реакції між двома реагентами, записаної у загальному вигляді



згідно із законом дії мас

$$v = kC_A^p C_B^q. \quad (10.5)$$

Кожний показник степеня біля концентрації реагента називають **порядком реакції** за концентрацією даної речовини, а суму цих показників — **загальним порядком реакції**. Наприклад, реакція водню з йодом має перший порядок за воднем, перший порядок за йодом, загальний порядок реакції дорівнює двом. Взаємодія оксиду азоту(II) NO з киснем O₂ має другий порядок за NO, перший порядок за O₂, загальний порядок реакції дорівнює трьом. У наведених прикладах порядки реакцій за кожною речовиною збігаються із стехіометричними коефіцієнтами, однак така відповідність спостерігається далеко не завжди.

Порядок реакції загалом визначає характер математичної залежності швидкості реакції від концентрації реагента.

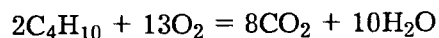
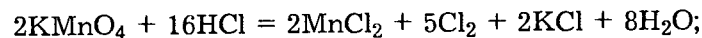
Елементарний акт реакції відбувається внаслідок зіткнення молекул.

Число молекул, які беруть участь в елементарному акті реакції, називають молекулярністю реакції.

Реакція водню з йодом є бімолекулярною, в елементарному акті реакції беруть участь дві молекули — H₂ і I₂. У цьому разі

молекулярність реакції збігається з її порядком і стехіометричними коефіцієнтами.

Імовірність зіткнення трьох чи більшого числа частинок з одночасною перебудовою в них хімічних зв'язків є дуже малою, тому молекулярність реакцій зазвичай не перевищує двох. Водночас відомо, що сума стехіометричних коефіцієнтів перед формулами реагуючих речовин для багатьох реакцій може бути значно більшою. Наприклад, для реакцій



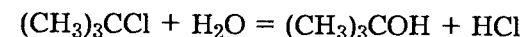
суми коефіцієнтів перед формулами вихідних речовин дорівнюють відповідно 18 і 15, але це не означає, що в елементарних актах цих реакцій беруть участь 18 або 15 молекул. Такі реакції відбуваються за стадіями, кожна стадія є моно- або бімолекулярною. Загальна швидкість таких реакцій визначається найповільнішою стадією, яку називають також *лімітуючою*. Загальний порядок реакції є функцією швидкостей, молекулярностей і станів рівноваг окремих стадій. Зазвичай він також не перевищує двох, може бути нульовим, першим, другим або навіть дробовим. Наведений вище приклад взаємодії NO з O₂ є досить рідкісною реакцією третього порядку, що пояснюється її складним механізмом, який буде розглянуто далі.

Отже, порядок реакції за кожною речовиною збігається із стехіометричними коефіцієнтами найчастіше тільки для простих або одностадійних реакцій, тому порядок реакцій визначають експериментально. Відомо кілька експериментальних методів визначення порядку реакцій, але всі вони зводяться до встановлення функціональної залежності швидкості реакції від концентрації певного реагента. Якщо, наприклад, реакція має перший порядок за концентрацією деякого реагента, то її швидкість прямо пропорційна концентрації цього реагента; якщо другий порядок — швидкість пропорційна квадрату його концентрації; якщо нульовий — швидкість не залежить від концентрації реагента. Якщо концентрація деякого реагента збільшилась утричі і швидкість реакції зросла також у три рази, то можна дійти висновку, що це реакція першого порядку відносно концентрації цього реагента; якщо швидкість зросте у дев'ять разів — це реакція другого порядку; якщо не зміниться — нульового порядку. Визначивши порядки реакції за всіма реагентами, складають кінетичне рівняння реакції, після чого розглядають можливі механізми (тобто певну послідовність стадій реакції), які відповідають певному кінетичному рівнянню. Якщо кінетичних даних недостатньо для вибору механізму, то застосовують різні

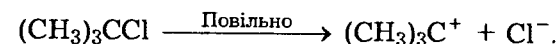
додаткові методи для визначення наявності частинок, що утворюються на проміжних стадіях процесу.

Розглянемо приклади деяких кінетичних рівнянь і механізмів реакцій.

Реакція сольволізу *трет*-бутилхлориду



має перший порядок за концентрацією цього реагента і нульовий — за концентрацією води, тобто $v = kC_{(\text{CH}_3)_3\text{CCl}}$. Це пояснюють дисоціативним механізмом реакції, тобто лімітуючою стадією реакції є іонізація зв'язку C—Cl, швидкість якої за інших сталих умов залежить тільки від концентрації цього алкілхлориду:

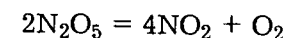


Наступна стадія, в якій бере участь молекула води, відбувається значно швидше:

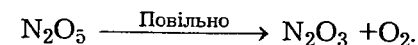


тому концентрація води практично не впливає на швидкість процесу.

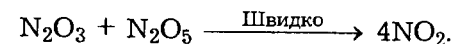
Для реакції



встановлено перший порядок за концентрацією N₂O₅ ($v = kC_{\text{N}_2\text{O}_5}$), хоча коефіцієнт перед формулою цієї речовини в рівнянні реакції дорівнює 2. Отже, лімітуюча стадія реакції є мономолекулярною. Справді, спочатку відбувається розщеплення молекул N₂O₅:

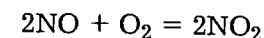


Друга молекула N₂O₅ бере участь у наступній швидкій стадії:

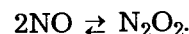


Оскільки швидкість визначається першою стадією, реакція має перший порядок за N₂O₅.

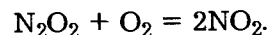
Окиснення оксиду азоту(II) киснем



є прикладом реакції третього порядку: $v = kC_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2}$. Проте участь трьох молекул в елементарному акті є дуже малоймовірно. Доведено, що ця реакція відбувається у дві стадії, кожна з яких є бімолекулярною. Спочатку оксид азоту(II) NO димеризується:



Цей процес відбувається дуже швидко, але зв'язок між атомами азоту в димері ON–NO, що утворюється неспареними електронами, розміщеними на розпушувальних орбіталях молекули NO, є дуже нестійким, тому рівновага цієї стадії сильно зміщена у бік утворення вихідних молекул NO. Незважаючи на те, що молекули димеру N_2O_2 утворюються в незначній концентрації, вони здатні швидко реагувати з киснем:



Швидкість утворення NO_2 пропорційна концентраціям N_2O_2 і O_2 , тобто $v = kC_{\text{N}_2\text{O}_2} C_{\text{O}_2}$. Неважко довести, що концентрація N_2O_2 , в свою чергу, пропорційна квадрату концентрації NO. У зв'язку з цим спостерігається сумарний третій порядок реакції.

§ 3. Вплив температури на швидкість реакцій. Енергія активації

Швидкість хімічних реакцій найчастіше швидко зростає з підвищенням температури. Так, якщо за температури 20 °C реакція утворення води з водню та кисню завершилася б через сотні мільярдів років, за 500 °C — всього за кілька десятків хвилин, то за 700 °C вона відбувається миттєво. Для багатьох реакцій щодо залежності швидкості від температури справедливим є **правило Вант-Гоффа**:

з підвищенням температури на кожні 10 К швидкість реакції зростає в 2–4 рази.

Відповідно до цього правила вплив температури на швидкість реакції можна схарактеризувати за допомогою *температурного коефіцієнта* γ , який показує, у скільки разів зростає швидкість реакції у разі підвищення температури на 10 К:

$$\gamma = \frac{v_{T+10}}{v_T}. \quad (10.6)$$

Нагадаємо, що градуси за шкалою Кельвіна і шкалою Цельсія мають однакові абсолютні значення, але різну початкову точку:

0 К відповідає $-273,15^\circ\text{C}$. Значення температурного коефіцієнта γ відповідно до правила Вант-Гоффа найчастіше лежать в межах 2 — 4, хоча відомо багато реакцій, де цей коефіцієнт менший за 2 або більший за 4.

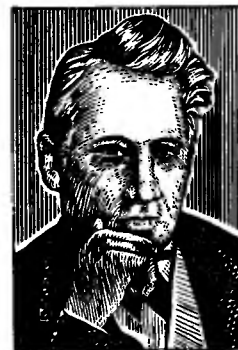
Якщо для деякої реакції температурний коефіцієнт дорівнює 3, то в разі нагрівання на 10 К її швидкість зростає в 3 рази. Якщо температуру підвищити не на 10, а на 30 К, то швидкість цієї реакції відповідно зростає в $3 \cdot 3 \cdot 3$ рази, тобто в 3^3 або в 27 разів. Внаслідок нагрівання на 100 К зростання швидкості буде більш вражаючим: у 3^{10} або 59 049 разів. Степеневу залежність швидкості реакції від температури відповідно до правила Вант-Гоффа можна подати рівнянням

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}. \quad (10.7)$$

Під час вивчення впливу температури на швидкість реакції вихідні концентрації реагентів вважають сталими, отже, з урахуванням кінетичного рівняння згідно із законом дії мас усі зміни швидкості реакції повністю зумовлені змінами константи швидкості. Тоді рівняння (10.7) можна також записати так:

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}. \quad (10.8)$$

Слід зазначити, що правило Вант-Гоффа є наближеним, температурний коефіцієнт можна вважати більш-менш сталим тільки у вузькому інтервалі температур, наведені вище розрахунки мають ілюстративний характер. Точніше залежність швидкості від температури передають за допомогою рівняння Арреніуса, яке буде розглянуто далі.



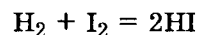
Якоб Хендрик Вант-Гофф

Якоб Хендрик Вант-Гофф (1852 – 1911) — голландський хімік, один із засновників фізичної хімії та стереохімії. Вперше сформулював (1874) теорію просторового розміщення атомів у молекулах органічних сполук. Запропонував класифікацію хімічних реакцій. Встановив залежність швидкості реакції від температури (правило Вант-Гоффа). Вивів одне з основних рівнянь хімічної термодинаміки — рівняння ізохори, а також рівняння хімічної ізо-терми, яке описує залежність хімічної спорідненості від константи рівноваги реакції за сталої температури. Сформулював основні постулати хімічної кінетики (1884). Вперше запропонував оцінювати реакційну здатність речовин за допомогою константи швидкості реакцій. Вивів закон осмотичного тиску (закон Вант-Гоффа). Лауреат першої Нобелівської премії з хімії (1901).

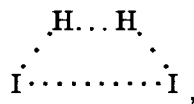
На перший погляд значний вплив температури на швидкість реакцій можна пов'язати зі збільшенням числа зіткнень реагуючих частинок за одиницю часу внаслідок того, що зростає їх середня швидкість. Однак відповідно до молекулярно-кінетичної теорії швидкість руху молекул і число зіткнень між ними зростають пропорційно \sqrt{T} , тобто під час нагрівання на 10 К (від 273 до 283 К) тільки в 1,02 раза, а на 100 К (від 273 до 373 К) — в 1,17 раза, що набагато менше, ніж зміни швидкостей реакцій.

Крім того, відомо, що в газових або рідких системах уже за стандартних умов кожна молекула зазнає сотень мільйонів зіткнень за секунду. Так, у газовій суміші H_2 і I_2 за нормальних умов відбувається приблизно 10^{10} зіткнень за одну секунду. Якби всі ці зіткнення частинок приводили до хімічного перетворення, то реакція закінчилася б швидше, ніж за одну секунду. Насправді ж за кімнатної температури вона відбувається надзвичайно повільно. Отже, тільки невелика частка зіткнень частинок завершується хімічним перетворенням. Справді, лише приблизно одне з кожних 10^{13} зіткнень молекул H_2 і I_2 є ефективним.

Причиною того, що більшість молекул під час зіткнень не зазнає хімічних перетворень, є те, що будь-яка реакція — це процес перебудови хімічних зв'язків. Перш ніж почнуть утворюватися нові хімічні зв'язки, мають бути ослаблені або розірвані зв'язки між атомами у вихідних молекулах. Для цього потрібно затратити енергію. Так, у реакції водню з йодом

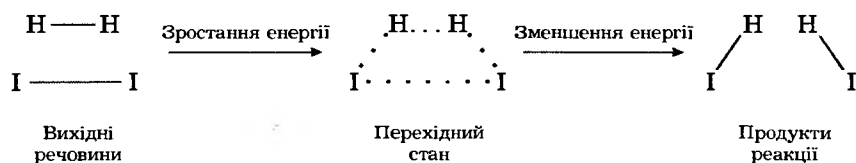


під час зіткнення молекул починають подовжуватись зв'язки $H-H$ та $I-I$. Вони послаблюються і тільки після цього починають утворюватись нові зв'язки $H-I$. У результаті виникає утворення



яке називають **активованим комплексом**, або **перехідним станом**.

Після утворення перехідного стану відбувається процес подальшої побудови нових зв'язків і остаточного розриву вихідних зв'язків. Процес хімічного перетворення можна відобразити такою схемою:



Зміну енергії реагуючих частинок під час хімічного перетворення можна відобразити на енергетичній діаграмі, абсцисою якої є *координата реакції*, пов'язана з між'ядерними відстанями (рис. 10.1)

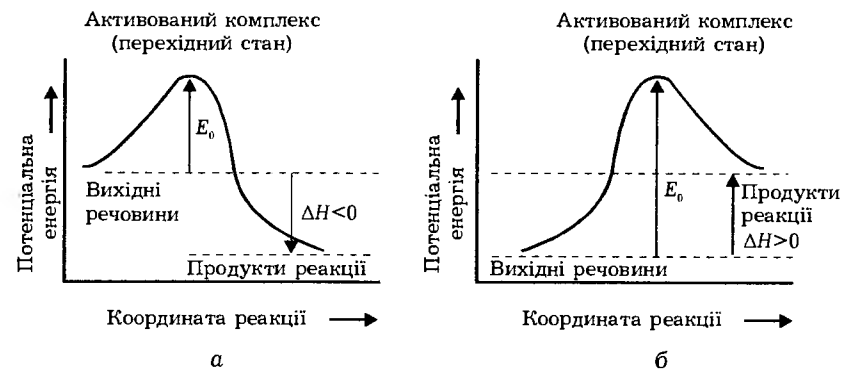


Рис. 10.1. Енергетичний профіль реакції — залежність потенціальної енергії від координати екзотермічної (а) та ендотермічної (б) реакцій

Для ендотермічної реакції енергія продуктів реакції більша, ніж енергія вихідних речовин, для екзотермічної, навпаки, енергія продуктів менша за енергію вихідних речовин (див. рис. 10.1). Однак в обох випадках між вихідними речовинами і продуктами реакції утворюється активований комплекс, що має підвищену енергію.

Різницю енергій перехідного стану і вихідних речовин називають енергією активації, або потенціальним бар'єром, реакції.

Іншими словами, енергія активації — це найменша енергія, потрібна для такого послаблення зв'язків у вихідних молекулах, після якого енергія утворення нових зв'язків переважає затрати енергії для подальшого послаблення вихідних зв'язків. Для зворотної реакції енергія активації — це різниця енергій перехідного стану і продуктів реакції (див. рис. 10.1). Утворення перехідного стану — процес енергетично вигідніший, ніж повний розрив зв'язків у вихідних молекулах. Для більшості реакцій енергія активації менша за енергію, потрібну для розриву навіть найслабкішого зв'язку у вихідних молекулах.

Отже, у хімічному перетворенні можуть брати участь не всі молекули, а тільки так звані активні, тобто ті, що мають енергію, достатню для утворення перехідного стану. Виникнення «активних» молекул можна пояснити, на основі закону розподілу енергій Максвелла—Больцмана (рис. 10.2).

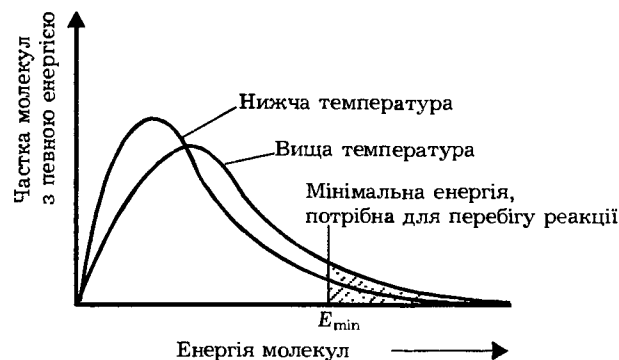


Рис. 10.2. Розподіл енергій молекул газу за двох різних температур

Відповідно до цього закону більшість молекул має енергію (і швидкість), близьку до середньої. Цій середній енергії відповідає максимум на рис. 10.2. Чим більше енергія відрізняється від середньої, тим менша частка таких молекул. Зазвичай, середня енергія молекул є недостатньою для утворення перехідного стану. Однак невелику частку молекул, що мають енергію не меншу, ніж потрібна для утворення перехідного стану (E_a), можна вважати «активними», оскільки вони здатні брати участь у хімічних перетвореннях. З підвищенням температури середня енергія молекул зростає не дуже швидко, але набагато швидше зростає частка «активних» молекул, згідно з правилом Вант-Гоффа — у 2–4 рази на кожні 10 градусів.

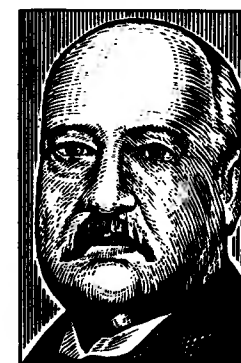
Зв'язок між швидкостями реакцій і значеннями енергії активації. Чим вища енергія активації, тим вища мінімальна енергія активних молекул і тим більше вона відрізняється від значення середньої енергії. Частка таких молекул і, відповідно, швидкість реакцій зменшуються. Кількісний зв'язок між константою швидкості та енергією активації E_a передає **рівняння Арреніуса**:

$$k = Ae^{-E_a/RT}, \quad (10.9)$$

або у логарифмічній формі:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (10.10)$$

де A — **частотний фактор** (стала величина, пов'язана з частотою коливань молекул по лінії зв'язку, який руйнується).



Сванте Август Арреніус

Сванте Август Арреніус (1859–1927) — шведський фізикохімік. Виконав (1884–1886) цикл досліджень щодо вивчення залежності між хімічними властивостями розчинів електролітів та їх провідністю. Запропонував (1887) всебічно обґрунтовану теорію електролітичної дисоціації, яка мала величезне значення для розвитку не тільки хімії, а й біології, фізики, геології тощо. Розробив теорію гідролізу солей. Вперше пояснив (1889) суть температурної залежності швидкості реакцій, висунувши уявлення про активні молекули, які мають надлишкову енергію і здатні брати участь у хімічних реакціях, кількість яких експоненціально зростає з підвищенням температури. Запровадив поняття енергії активації, вивів одне з основних рівнянь хімічної кінетики (рівняння Арреніуса). Низку праць присвятив космології та астрофізиці. Лауреат Нобелівської премії (1903).

§ 4. Поняття про каталіз

Каталізатор — це речовина, яка бере участь у проміжних стадіях, змінює швидкість реакції, але не входить до складу продуктів реакції і залишається після реакції в незмінній кількості.

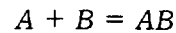
Каталізатори майже завжди підвищують швидкості реакцій. Вони мають величезне значення в промислових і лабораторних хімічних процесах, а також у хімічних реакціях, що відбуваються в живих організмах, атмосфері, океанах.

Так, у зелених листках рослин під дією особливих каталізаторів — **ферментів** — з вуглекислого газу і води з поглинанням сонячного світла синтезуються різноманітні складні органічні сполуки. В організмі людини за участю ферментів відбуваються

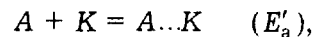
складні процеси перетворення хімічних сполук, що забезпечують життєдіяльність організму. Без каталізаторів неможливо було б добувати аміак, сірчану та азотну кислоти, більшість продуктів органічного синтезу.

Саме тому прогрес у хімічній промисловості значною мірою пов'язаний з розробкою нових каталізаторів, застосування яких забезпечило б збільшення виходу продуктів реакцій з одночасним зменшенням енергозатрат і кількості відходів, захистом навколишнього середовища від забруднення, відкриттям нових можливостей у галузі синтезу багатьох цінних речовин.

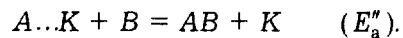
Швидкість реакції істотно залежить від енергії активації, причому зменшення енергії активації (потенціального бар'єру) забезпечує зростання швидкості. Здебільшого дію каталізаторів пояснюють тим, що вони знижують енергію активації. Каталізатор бере участь у проміжних стадіях реакції, змінює шлях реакції. За наявності каталізатора виникають інші активовані комплекси, для утворення яких потрібна менша енергія, ніж для утворення активованих комплексів без каталізатора. Наприклад, якщо деякій реакції



відповідає певна енергія активації E_a то за наявності каталізатора K речовина A спочатку утворює з ним нестійку сполуку:



яка далі реагує з речовиною B з виділенням каталізатора K й утворенням кінцевого продукту:



Значення енергії активації проміжних стадій (E'_a та E''_a) менші за енергію активації реакції, яка відбувається без каталізатора, тому більша частка молекул матиме достатню енергію для утворення активованих комплексів, що виникають за наявності каталізатора.

Схеми, що відображають різницю енергій активації стадій каталітичного процесу і того самого процесу, який відбувається без каталізатора, наведено на рис. 10.3 і 10.4.

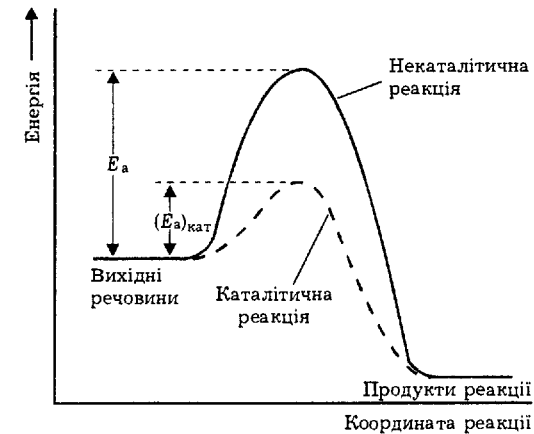


Рис. 10.3. Енергетичні профілі каталітичної та некаталітичної реакцій

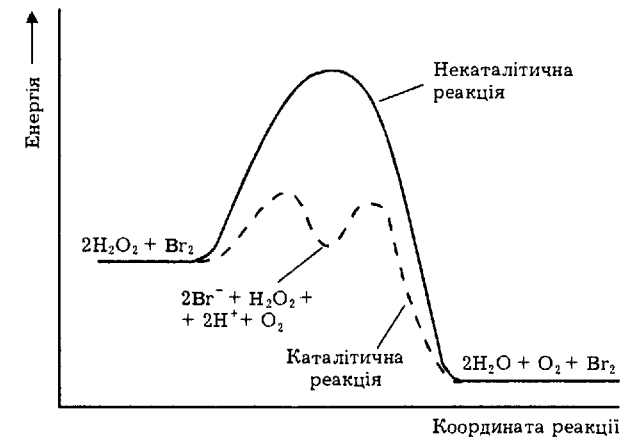
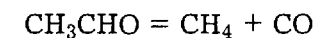


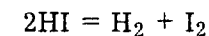
Рис. 10.4. Енергетичні профілі реакцій некаталітичного та каталітичного розкладу перексиду водню (каталізатор Br_2)

Чим активніший каталізатор, тим він більше знижує енергію активації. Так, енергія активації реакції розкладу ацетальдегіду



становить 190 кДж/моль. За наявності йоду, який є каталізатором, енергія активації зменшується до 136 кДж/моль, а швидкість реакції зростає в сто тисяч разів.

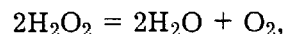
Енергія активації реакції



становить 184 кДж/моль. Реакція значно прискорюється за наявності золотого або платиного каталізатора, який зменшує енергію активації відповідно до 105 і 69 кДж/моль.

Розрізняють два види каталізу — гомогенний і гетерогенний. У **гомогенному каталізі** каталізатор і речовини, що беруть участь у реакції, утворюють одну фазу (газ або розчин). У **гетерогенному каталізі** каталізатор перебуває в системі у вигляді самостійної фази. Прикладом гомогенного каталізу є наведена вище реакція розкладу ацетальдегіду за наявності йоду (всі речовини за підвищеної температури перебувають у газоподібному стані), гетерогенного — розклад йодоводню за наявності золота або платини.

Реакція



яка відбувається у водному розчині, прискорюється в разі додавання іонів OH^- (розчину лугу), вільного Br_2 або твердого MnO_2 , тобто для однієї й тієї самої реакції можливий і гомогенний, і гетерогенний каталіз.

У хімічній промисловості найширше застосовують гетерогенний каталіз. Найчастіше — це газові реакції, що відбуваються на поверхні твердих каталізаторів. Перевага цього виду каталізу полягає в тому, що каталізатор нескладно відокремити від продуктів реакції і вихідних речовин, які не прореагували. У каталізатора має бути велика («розвинута») поверхня. Це означає, що якісний каталізатор має пористу структуру або перебуває в дуже подрібненому (високодисперсному) стані. На практиці каталізатори наносять на спеціальні носії (алюмосилікати, силікагель, оксид алюмінію та ін.), які мають дуже розвинуту поверхню. В порах цих носіїв мають формуватися активні центри, тобто такі угруповання атомів, на яких і відбувається задана реакція. Створенню активних центрів сприяють спеціальні активуючі добавки, які називають **проторами**. Так, невелика добавка сульфатів лужних металів значно підвищує активність V_2O_5 — каталізатора окиснення SO_2 до SO_3 ; добавки Al_2O_3 та K_2O — активність заліза, що є каталізатором синтезу аміаку.

Активність каталізаторів значно зменшується за наявності в газовій суміші **каталітичних отрут** — домішок, які міцно зв'язуються з активними центрами каталізатора і перешкоджають реакції. Прикладом можуть бути домішки сірководню в азотоводневій суміші, який є каталітичною отрутою в разі добування аміаку. З огляду на це вихідні газові суміші ще до контакту з каталізатором слід дуже ретельно очищати від цих шкідливих домішок.

§ 5. Ланцюгові реакції

Досі ми розглядали реакції, в яких кожен елементарний акт взаємодії відбувався незалежно від результатів попередніх елементарних актів. Утворення макроскопічних кількостей продукту реакції є результатом великої кількості незалежних один від одного актів взаємодії. Проте дуже поширені реакції, в яких у кожному елементарному акті беруть участь частинки, що утворилися внаслідок попереднього акту. У свою чергу продукти цього елементарного акту зумовлюють можливість наступного акту. Утворення макроскопічних кількостей продукту реакції є результатом низки послідовних елементарних актів взаємодії. Такі реакції називають **ланцюговими**. До них належать реакції горіння, вибуху, деякі реакції окиснення органічних сполук, полімеризації.

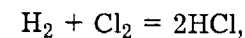
Ланцюгові реакції відбуваються за участю активних частинок — радикалів. **Радикали** — це атоми або валентно ненасичені групи атомів, що мають підвищену енергію. Величезний внесок у розробку та експериментальне обґрунтування теорії ланцюгових реакцій зробив російський учений М. М. Семенов.



Микола
Миколайович
Семенов

Микола Миколайович Семенов (1896–1986) — російський фізик і фізикохімік. Наукові дослідження були спрямовані на вивчення кінетики хімічних реакцій. Відкрив новий тип хімічних процесів (1927) — розгалужені ланцюгові реакції, сформулював їх теорію (1930–1934) і довів величезну поширеність. Розробив основи теплової теорії пробою діелектриків, теорію теплового вибуху та горіння газових сумішей (1940), на основі чого розвинув учення про поширення полум'я, детонацію, горіння вибухових речовин та пороху. Його дослідження з іонізації пари металів і солей покладено в основу сучасних уявлень про елементарну будову і динаміку хімічних перетворень молекул. Розвинув (1955) теорію ланцюгового гетерогенного каталізу. Здійснив цикл досліджень (1950–1960) у галузі гомогенного і гетерогенного каталізу, внаслідок чого відкрив новий тип каталізу — іонно-гетерогенний. Лауреат Нобелівської премії (1956).

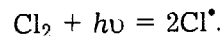
Прикладом може бути реакція



для якої радикально-ланцюговий механізм є вигіднішим, ніж утворення молекулярного активованого комплексу.

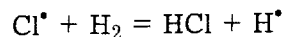
Ця реакція розпочинається внаслідок опромінювання суміші вихідних речовин ультрафіолетовим світлом. Молекула хлору,

поглинаючи квант енергії, переходить у збуджений стан, що значно посилює коливання атомів. Якщо енергія коливань перевищує енергію зв'язку, молекула розщеплюється на атоми, кожен з яких містить один неспарений електрон, що далі позначено точкою:

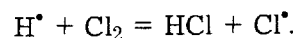


Реакція розпочинається з розщеплення саме молекул хлору, а не водню, тому що енергія зв'язку атомів хлору значно менша і становить 243 кДж/моль, тоді як водню — 436 кДж/моль.

Активні частинки Cl^\bullet швидко реагують з молекулами водню

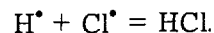
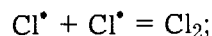


з утворенням нових радикалів H^\bullet , які, в свою чергу, взаємодіють з молекулами хлору:



Отже, в результаті взаємодії радикала з молекулою радикали не зникають, утворюються нова молекула і новий радикал. Число таких послідовних перетворень (ланок) може досягати багатьох тисяч (у розглянутій реакції число ланок досягає 100 000), тобто поява в реакційній системі одного радикала спричинює утворення багатьох тисяч молекул продуктів реакції. Усі перетворення за участю радикалів мають високу швидкість.

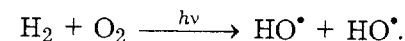
Ланцюг може обірватись у разі зіткнення двох радикалів:



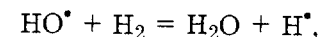
Проте, по-перше, ймовірність зіткнення двох радикалів є незначною, доки число молекул у реакційній системі набагато перевищує число радикалів; по-друге, радикали можуть сполучитись тільки тоді, коли в зіткненні бере участь третє тіло (стінка посудини або молекула), якому радикали віддають надлишкову енергію.

Розглянута реакція є прикладом реакції з *нерозгалуженим ланцюгом*, оскільки внаслідок елементарного акту перетворення з одного радикала утворюється також один радикал. Відомі реакції з *розгалуженими ланцюгами*. Такі реакції включають стадії, в яких число радикалів збільшується. Прикладом може бути реакція утворення води з водню і кисню.

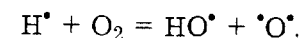
Під час нагрівання або пропускання електричного розряду крізь суміш водню з киснем відбувається взаємодія цих молекул з утворенням двох гідроксильних радикалів (початок ланцюга):



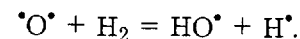
Радикал HO^\bullet далі реагує з молекулою водню:



що зумовлює утворення молекули води та вільного атома водню. Останній реагує з молекулою O_2 з утворенням двох нових активних частинок:



Атом кисню реагує з молекулою H_2 і знову утворює дві нові активні частинки:



Ланцюгові перетворення зумовлюють швидке збільшення числа активних частинок. Одночасно йдуть процеси обривання ланцюгів. Якщо швидкість розмноження радикалів перевищує швидкість обривання ланцюгів, швидкість реакції різко зростає, відбувається вибух. Зміна тиску, об'єму системи, температури, співвідношення реагентів впливає на число радикалів, отже, і на швидкість ланцюгової реакції.

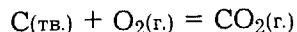
Число радикалів у системі можна регулювати введенням у реакційну систему спеціальних речовин, які зв'язують радикали, або зміною умов (тиску, температури) чи швидкості подачі реагентів. Отже, вивчення закономірностей перебігу ланцюгових реакцій дає змогу ефективно регулювати їх швидкість, проводити їх у напрямку утворення заданих продуктів.

§ 6. Особливості кінетики реакцій у гетерогенних системах

Гетерогенні реакції мають велике значення в техніці. До них належать, зокрема, реакції горіння твердого палива, випалу сульфідів металів, корозії металів.

Гетерогенні реакції відбуваються на поверхні поділу фаз. Під швидкістю гетерогенної реакції розуміють число елементарних актів взаємодії на одиниці поверхні за одиницю часу.

Гетерогенні реакції обов'язково пов'язані з процесами перенесення речовин. Наприклад, під час горіння вугілля



оксид вуглецю(IV), який утворюється внаслідок реакції, потрібно постійно видаляти з поверхні вугілля і забезпечувати надходження нових порцій кисню до неї.

Отже, гетерогенна реакція включає три стадії: 1) підведення газового або розчиненого реагенту до поверхні поділу фаз; 2) хімічна реакція на поверхні; 3) відведення продукту реакції від поверхні.

Кожна з цих стадій може лімітувати швидкість усього процесу. Крім того, швидкість другої стадії, якщо вона відбувається на поверхні твердої речовини, залежить від стану поверхні (наявності пор, розмірів кристалів, наявності домішок тощо). Якщо продукти реакції швидко відводяться від поверхні поділу, то вона весь час оновлюватиметься (як, наприклад, у реакції горіння вугілля), інакше між реагентами утворюватиметься шар з продуктів реакції. Наприклад, унаслідок взаємодії алюмінію з киснем на поверхні алюмінію утворюється шар нелеткого оксиду алюмінію. У міру збільшення товщини шару оксиду алюмінію підхід нових порцій кисню до металічного алюмінію утруднюється, внаслідок чого швидкість реакції значно зменшується.

Отже, швидкість гетерогенних реакцій залежить від більшого числа чинників, ніж гомогенних реакцій. Оскільки такі реакції пов'язані з процесами перенесення речовин, їх швидкість часто залежить від швидкості перемішування. В найпростіших випадках швидкість реакції пропорційна концентрації газоподібного або розчиненого реагенту, тобто справджується закон дії мас.

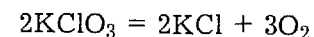
Залежність швидкості гетерогенної реакції від температури загалом також складна, але найчастіше з підвищенням температури швидкість реакцій зростає.

Отже, швидкість гетерогенних реакцій залежить від багатьох чинників, і в кожному конкретному випадку слід ураховувати внесок кожного з них.

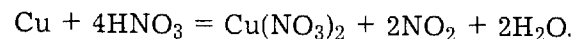
Розділ 11 ХІМІЧНА РІВНОВАГА

Хімічні процеси відбуваються мимовільно за умови, що вільна енергія Гіббса в разі перебігу цього процесу зменшується, тобто $\Delta G < 0$. Коли ентальпійний і ентропійний чинники діють узгоджено, спрямовуючи реакцію в бік утворення продуктів, і в процесі хімічного перетворення значення ΔG безперервно зменшується, тоді на відповідній енергетичній діаграмі (див. рис. 9.6) відсутній мінімум, вихідні речовини повністю перетворюються на продукти реакції. Така реакція є необоротною, або одnobічною.

Прикладами таких реакцій, як уже зазначалося, можуть бути процеси розкладу хлорату калію:



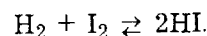
або розчинення міді в концентрованій азотній кислоті



У таких реакціях за жодних умов продукти реакції не можуть мимовільно перетворитися на вихідні речовини.

Якщо ж ентальпійний та ентропійний чинники спрямовують реакцію в протилежні боки, то між вихідними речовинами і продуктами реакції існує мінімальне значення енергії Гіббса (див. рис. 9.5). Вихідні речовини реагують між собою з утворенням продуктів доти, доки не утвориться така суміш вихідних речовин і продуктів реакції, якій відповідатиме це мінімальне значення G . Якщо продукти реакції також можуть реагувати між собою з утворенням вихідних речовин, то значення вільної енергії зменшуються до того самого мінімуму. Отже, реакція є двобічною, вона може відбуватися в двох протилежних напрямках. У точці, що відповідає мінімуму енергії ($\Delta G = 0$), встановлюється хімічна рівновага між вихідними речовинами і продуктами реакції. Більшість хімічних реакцій є оборотними, або двобічними.

Розглянемо процес устанавлення хімічної рівноваги з погляду хімічної кінетики на прикладі оборотної реакції утворення йодоводню:



Пряма та зворотна реакції характеризуються певними швидкостями. Згідно із законом дії мас швидкості прямої v_1 і зворотної v_2 реакцій виражають рівняннями

$$v_1 = k_1 C_{\text{H}_2} C_{\text{I}_2};$$

$$v_2 = k_2 C_{\text{HI}}^2.$$

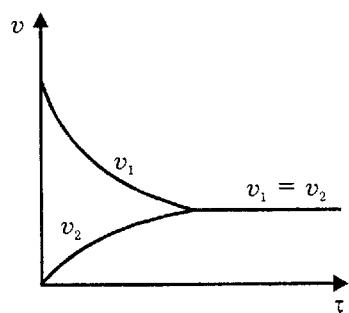


Рис.11.1. Зміна швидкостей прямої і зворотної реакцій з часом

Якщо взяти суміш H_2 та I_2 , в якій HI відсутній, то в початковий момент часу $v_1 \gg v_2$, оскільки швидкість прямої реакції є відносно високою, а швидкість зворотної реакції дорівнює нулю. В міру перебігу прямої реакції водень та йод витрачаються, в системі зростає концентрація HI . Внаслідок цього швидкість прямої реакції з часом зменшується, розпочинається зворотна реакція, швидкість якої поступово зростає (рис. 11.1).

Коли швидкості прямої і зворотної реакцій стають однаковими, в системі встановлюється хімічна рівновага. Аналогічними міркуваннями можна дійти

висновку, що швидкості прямої і зворотної реакцій з часом також зрівнялися б, якби в цій системі початкові співвідношення вихідних речовин і продукту реакції були зовсім іншими, наприклад коли реакційна суміш складалася б тільки з HI , а H_2 і I_2 були відсутніми.

Хімічну рівновагу називають *динамічною*. Цим підкреслюють, що хоча в системі концентрації речовин не змінюються, і пряма, і зворотна реакції відбуваються з однаковими швидкостями.

§ 1. Константа рівноваги

Константа рівноваги є кількісною характеристикою оборотної реакції. Вираз для константи рівноваги можна вивести, виходячи з того, що в стані рівноваги швидкості прямої і зворотної ре-

акцій однакові: $v_1 = v_2$. Оскільки згідно із законом дії мас, наприклад для реакції водню з йодом, $v_1 = k_1[\text{H}_2][\text{I}_2]$ і $v_2 = k_2[\text{HI}]^2$, то за умови рівноваги

$$k_1[\text{H}_2][\text{I}_2] = k_2[\text{HI}]^2$$

(концентрації речовин у стані рівноваги зазвичай записують у квадратних дужках). Перенесемо сталі величини (константи швидкості) у ліву частину рівняння, а значення рівноважних концентрацій — у праву:

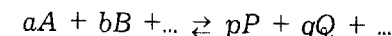
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

Константи швидкості реакцій за сталої температури не залежать від концентрацій реагентів, отже і їх відношення, яке називають *константою рівноваги*, також є сталою величиною:

$$\frac{k_1}{k_2} = K_C = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

Звідси можна дійти висновку, що за сталої температури відношення добутку концентрацій продуктів реакції до добутку концентрацій вихідних речовин у степенях, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам, є сталою величиною — константою рівноваги. Константи рівноваги, виражені через рівноважні концентрації, позначають K_C .

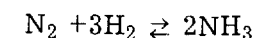
Константу рівноваги гомогенної оборотної реакції



обчислюють за рівнянням

$$K_C = \frac{[P]^p [Q]^q \dots}{[A]^a [B]^b \dots} \quad (11.1)$$

Для реакцій, які відбуваються в газовій фазі, у виразі константи рівноваги замість рівноважних концентрацій речовин зазначають пропорційні їм парціальні тиски. Константи рівноваги у цьому разі позначають K_p . Так, для реакції



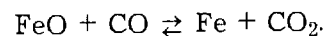
$$K_C = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}; \quad K_P = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2}P_{\text{H}_2}^3}.$$

Оскільки концентрації газоподібних речовин та їхні парціальні тиски пропорційні одне одному ($P_i = C_iRT$), то константи K_C і K_P також є пропорційними величинами.

Слід зазначити, що показники степенів концентрацій речовин у виразах констант рівноваги відповідають стехіометричним коефіцієнтам, а їх сума може перевищувати 2 або 3. Нагадаємо, що на відміну від цього в кінетичних рівняннях швидкостей реакцій сумарний порядок зазвичай різниться зі значеннями коефіцієнтів і не перевищує 2. Таку відмінність у застосуванні закону дії мас у кінетиці та хімічній рівновазі можна пояснити тим, що більшість реакцій відбувається за стадіями. В кожній стадії реакції бере участь не більше, ніж дві частинки. Швидкість реакції визначається найповільнішою стадією, молекулярність якої не перевищує 2, тому, відповідно, й у виразі швидкості реакції сумарний її порядок зазвичай не перевищує 2. На відміну від цього, всі стадії багатостадійної реакції чинять однаковий вплив на стан рівноваги сумарної реакції, і загальна константа рівноваги дорівнює добутку констант рівноваги усіх стадій. Внаслідок цього показники степенів концентрацій речовин у виразі загальної константи рівноваги є сумою показників степенів концентрацій речовин усіх ступінчастих констант і вони зрівнюються зі стехіометричними коефіцієнтами. Точніше доведення цих положень наводиться в курсі фізичної хімії.

У вираз констант рівноваги гетерогенних реакцій входять тільки концентрації газоподібних або розчинених речовин. «Концентрації» твердих речовин, тобто число їх молів в одиниці об'єму кожної твердої речовини, є величинами сталими, тому ці сталі множники включають у значення константи рівноваги.

Як приклад розглянемо рівноважний процес



У цій системі є дві тверді фази (FeO і Fe), які перебувають у стані рівноваги з газовою фазою, яка складається із суміші двох газів (CO і CO₂).

Запишемо вираз константи рівноваги у вигляді, аналогічному для гомогенних реакцій:

$$K'_C = \frac{[\text{Fe}][\text{CO}_2]}{[\text{FeO}][\text{CO}]}.$$

Позначимо сталі концентрації твердих речовин Fe і FeO відповідно const_1 і const_2 . Тоді вираз константи рівноваги набуде вигляду

$$K'_C = \frac{\text{const}_1[\text{CO}_2]}{\text{const}_2[\text{CO}]}.$$

Якщо сталі величини перенести в ліву частину рівняння, дістанемо вираз

$$\frac{K'_C \text{const}_2}{\text{const}_1} = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]}.$$

Відношення $\frac{K'_C \text{const}_2}{\text{const}_1}$ є сталим, його позначають K_C , тому

$$K_C = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]}.$$

Аналогічно запишемо K_P :

$$K_P = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}.$$

Згідно з цими виразами у разі зміни концентрації (парціального тиску) одного з газів рівноважна концентрація (парціальний тиск) іншого змінюється так, що їх відношення залишається сталим. Концентрації твердих речовин змінити не можна, а зміна їх кількості не впливає на стан рівноваги, тобто на концентрації інших речовин.

За значенням константи рівноваги можна визначити ступінь повноти перебігу реакції. Наприклад, якщо константа має велике значення, це означає, що рівноважні концентрації продуктів набагато більші за концентрації вихідних речовин, тобто ступінь перетворення вихідних речовин на продукти реакції також є великим. Відповідні кількісні розрахунки дають змогу визначити рівноважні концентрації та обчислити вихід продуктів.

Під час з'ясування фізичного змісту ізобарно-ізотермічного потенціалу було виявлено, що ступінь перетворення вихідних речовин на продукти реакції також залежить від значення ΔG реакції: чим більше від'ємне значення має ΔG , тим повнішим є перетворення. Встановлено важливий зв'язок між значенням ізобарно-ізотермічного потенціалу за стандартних умов ΔG^0 та

константою рівноваги (K_C для реакцій у розчинах і K_P для реакцій у газовій фазі):

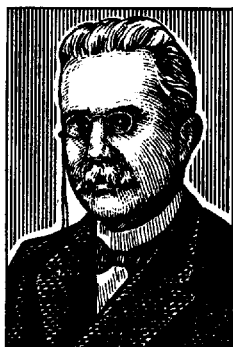
$$-\Delta G^0 = RT \ln K. \quad (11.2)$$

Отже, якщо для заданої реакції за термодинамічними даними для речовин, які беруть участь у реакції, можна визначити значення ΔH_0 і ΔS_0 , то можна визначити також ΔG_0 за формулою Гіббса, константу рівноваги за рівнянням (11.2) і вихід продуктів реакції.

§ 2. Зміщення хімічної рівноваги. Принцип Ле Шательє

У стані хімічної рівноваги швидкості прямої та зворотної реакцій однакові. Зміни концентрацій речовин, тиску, температури спричинюють зміну швидкостей реакцій і, отже, можуть вивести систему зі стану рівноваги. Напрямок зміщення рівноваги в разі зміни параметрів стану системи визначають за **принципом Ле Шательє**:

якщо змінити одну з умов, за яких система перебуває у стані рівноваги, то відбувається таке зміщення рівноваги, яке зменшує (послаблює) цю зміну.



Анрі Луї
Ле Шательє

Анрі Луї Ле Шательє (1850–1936) — французький фізикохімік і металознавець. Розробив оригінальний спосіб визначення теплоємностей газів за високих температур. Сформулював загальний принцип зміщення хімічної рівноваги (1884, принцип Ле Шательє). Вивчав хімічні процеси в металургії. Досліджував температурний режим процесу кристалізації систем з двох металів та з двох солей, підтвердив аналогію між розчинами і сплавами. Сконструював термоелектричний пірометр (1886–1889), металографічний мікроскоп (1897), винайшов платино-родієву термопару тощо. Вивів термодинамічне рівняння залежності розчинності речовини від температури процесу розчинення та теплоти її плавлення (1894). Незалежно від Ф. Габера (1868–1934) розробив умови синтезу аміаку (1901).

Розглянемо приклади визначення напрямку зміщення рівноваги за принципом Ле Шательє.

Вплив концентрацій речовин. Якщо в системі, що перебуває у стані рівноваги і складається, наприклад, з газоподібних водню, йоду та йодоводню ($H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$), збільшити концентрацію

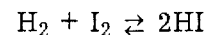
водню, то рівновага, згідно з принципом Ле Шательє має зміститися так, щоб послабити зростання концентрації водню. Для цього частина водню має зв'язатися з йодом і перетворитися на йодоводень. Концентрація продукту реакції зростає, тобто з підвищенням концентрації вихідної речовини рівновага зміщується в бік утворення продукту реакції.

Принцип Ле Шательє дає змогу швидко і просто визначити напрямок зміщення рівноваги, однак він є формальним. Суть явища можна з'ясувати, розглянувши зміни швидкостей прямої та зворотної реакцій. Так, у розглянутому вище прикладі підвищення концентрації водню спричинює зростання швидкості прямої реакції, яка пропорційна концентраціям водню та йоду. Якщо швидкість прямої реакції перевищує швидкість зворотної, це зумовлює зменшення концентрації вихідних речовин (зменшується зростання концентрації водню) та збільшення концентрації продукту реакції — йодоводню. Отже, і розгляд швидкостей реакцій підтверджує, що рівновага зміщується у бік утворення продукту реакції. Внаслідок зміни концентрацій речовин у наведеному прикладі швидкість прямої реакції поступово зменшується, а зворотної — збільшується доти, доки вони знову не стануть однаковими.

Слід зазначити, що використання кінетичного методу для з'ясування напрямку зміщення рівноваги ускладнюється тим, що порядки прямої і зворотної реакцій відносно концентрацій реагентів не збігаються зі стехіометричними коефіцієнтами, часто відсутня додаткова інформація про порядки реакцій, тому для багатьох реакцій висновок про напрямок зміщення рівноваги простіше зробити за принципом Ле Шательє.

Глибина зміщення рівноваги визначається константою рівноваги, значення якої не залежить від концентрацій. У разі підвищення концентрації водню внаслідок зміщення рівноваги концентрація йодоводню зростає, а йоду — зменшується так, що відношення добутку концентрацій продуктів реакції до добутку концентрацій вихідних речовин залишається сталим.

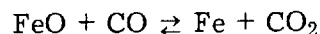
Аналогічними міркуваннями (із застосуванням принципу Ле Шательє або закону дії мас) можна довести, що з підвищенням концентрації йодоводню рівновага процесу



зміщується в бік утворення вихідних речовин, тобто водню та йоду.

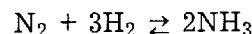
Отже, зі збільшенням концентрації вихідних речовин рівновага зміщується в бік утворення продуктів реакції, а з підвищенням концентрації продуктів реакції — в бік утворення вихідних речовин. Якщо ж зменшувати концентрацію однієї з речовин, рівновага зміщується в бік утворення цієї речовини.

У гетерогенних реакціях зміщення рівноваги в разі зміни концентрацій газоподібних або розчинених речовин відбувається аналогічно. Оскільки концентрації твердих речовин є сталими, зміна їх кількості не впливає на стан рівноваги. Так, для реакції



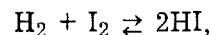
зміщення рівноваги відбувається в разі зміни концентрацій (парціальних тисків) CO і CO₂, а додавання твердих FeO чи Fe не впливає на стан рівноваги.

Вплив загального тиску в системі. Зміна тиску найістотніше впливає на стан рівноваги в системах, що містять газові фази. Згідно з принципом Ле Шательє з підвищенням тиску рівновага зміщується так, щоб послабити підвищення тиску. Оскільки тиск газу пропорційний числу його молекул в одиниці об'єму, то в разі підвищення тиску рівновага зміститься в бік утворення меншого числа молекул газоподібних речовин. Зі зменшенням тиску, навпаки, рівновага зміститься так, щоб число молекул газу зросло. Наприклад, у реакції



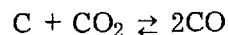
з чотирьох молекул вихідних газоподібних речовин утворюються дві молекули газоподібного аміаку, тому в разі підвищення тиску рівновага зміститься в бік утворення меншого числа молекул, тобто в бік утворення аміаку. В разі зменшення тиску, навпаки, рівновага цієї реакції зміститься в бік утворення вихідних речовин.

Якщо ж кількість молекул газу, що вступають у реакцію й утворюються в результаті реакції, однакова, то тиск практично не впливатиме на рівновагу в системі. Прикладом може бути вже розглянута реакція



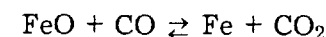
в якій з двох молекул вихідних речовин утворюються дві молекули йодоводню. Зміна тиску в цій системі не послаблюється зміщенням рівноваги. Такий висновок узгоджується із законом дії мас, оскільки зміна тиску однаково впливає на швидкості і прямої, і зворотної реакцій.

Аналогічний підхід можна застосувати для з'ясування впливу тиску на стан рівноваги гетерогенних реакцій. Наприклад, у реакції



з кристалічного вуглецю C і газоподібного CO₂ утворюється газоподібний CO, причому число газоподібних молекул збільшується, тому з підвищенням тиску згідно з принципом Ле Шательє рівновага зміщуватиметься в бік зменшення числа молекул газоподібних речовин, тобто в бік утворення вихідних речовин.

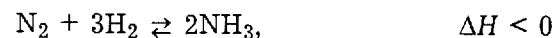
У реакції



число молекул газоподібних речовин не змінюється, тому зміна тиску практично не впливає на стан рівноваги.

Зі зміною тиску змінюються концентрації всіх газоподібних речовин, що містяться в системі. Оскільки зміна концентрацій не впливає на значення константи рівноваги, то значення константи рівноваги практично не залежить від тиску. Слід зазначити, що це положення справедливе, якщо тиск змінюється в не дуже широкому інтервалі.

Вплив температури. З підвищенням температури згідно з принципом Ле Шательє рівновага в системі зміщується так, щоб послабити зростання температури, тобто посилюється процес, що йде з поглинанням теплоти (ендотермічний процес). Наприклад, рівновага екзотермічної реакції



з підвищенням температури зміщується в бік утворення вихідних речовин, бо зворотна реакція йде з поглинанням теплоти; перебіг цієї реакції послаблює підвищення температури. Аналогічні міркування дають змогу дійти висновку, що рівновага ендотермічної реакції, наприклад



з підвищенням температури зміщується в бік утворення продукту реакції, а в разі охолодження — в бік утворення вихідних речовин.

Слід пам'ятати, що з погляду хімічної кінетики згідно з правилом Вант-Гоффа

підвищення температури прискорює як пряму, так і зворотну реакції.

Проте це прискорення неоднакове, оскільки ендотермічна реакція має більшу енергію активації, а отже, і більший температурний коефіцієнт, ніж зворотна екзотермічна реакція (див.

рис. 10.1). Більше прискорення ендотермічної реакції в разі підвищення температури спричинює таке зміщення рівноваги, яке відповідає принципу Ле Шательє. При цьому константи швидкості прямої і зворотної реакцій змінюються неоднаково, змінюється також їх відношення, тобто константа рівноваги. Отже, значення константи рівноваги хімічної реакції залежить від температури.

Вплив температури на стан рівноваги можна пояснити за рівнянням Гіббса: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. У стані рівноваги $\Delta G = 0$, тобто $\Delta H = T\Delta S$. Наприклад, для ендотермічного процесу $\Delta H > 0$, тому і $\Delta S > 0$, тобто реакція відбувається зі зростанням ентропії. З підвищенням температури внесок від'ємного члена $-T\Delta S$ у значення енергії Гіббса ΔG зростає, значення ΔG стають від'ємними, реакція йде в бік утворення продуктів реакції.

Згідно з рівнянням (11.2) більшим від'ємним значенням ΔG відповідають більші значення констант рівноваги, що також підтверджує зміщення рівноваги в бік утворення продуктів реакції. Аналогічно за рівнянням Гіббса для екзотермічної реакції можна дійти висновку, що з підвищенням температури значення ΔG стають більшими, а константи рівноваги набувають менших значень, тобто рівновага зміщується в бік утворення вихідних речовин. Розрахунки за рівняннями Гіббса і (11.2) дають змогу кількісно схарактеризувати глибину зміщення рівноваги, тобто визначити, як змінюються рівноважні концентрації речовин.

Вплив каталізаторів. Каталізатори великою мірою можуть впливати на швидкості реакцій. Але, зменшуючи висоту потенціального бар'єра, вони однаково знижують енергії активації як прямої, так і зворотної реакцій і однаково прискорюють ці реакції, тому введення каталізаторів не впливає на стан рівноваги. Цей висновок цілком узгоджується із законом збереження енергії. Дійсно, тепловий ефект реакції ΔH не залежить від шляху її перебігу. Аналогічного висновку можна дійти для таких термодинамічних функцій, як зміна ентропії ΔS та зміна енергії Гіббса ΔG , тому й значення константи рівноваги, яка пов'язана зі зміною вільної енергії рівнянням (11.2), не залежить від того, чи бере участь каталізатор у проміжних стадіях реакції.

Розділ 12 ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В ОДНОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМАХ

Хімічна рівновага може встановлюватися як у гомогенних, так і в гетерогенних системах. Головною умовою встановлення рівноваги в обох випадках є рівність швидкостей прямої і зворотної реакцій. Гетерогенна система складається з кількох фаз, кожна з яких є гомогенною частиною системи, однаковою за складом, фізичними та хімічними властивостями. В гетерогенних системах може реалізуватися також інший вид динамічної рівноваги, коли хімічна реакція не відбувається взагалі, але з однаковими швидкостями йдуть два протилежні процеси: перехід деякої речовини з однієї фази в іншу і зворотний перехід цієї речовини з другої фази в початкову. Таку рівновагу називають **фазовою**. Прикладом може бути рівновага між рідкою водою та льодом за температури замерзання води. Система складається з однієї речовини (H_2O), хімічні реакції в ній не відбуваються, але молекули H_2O з однаковою швидкістю переходять з рідкої фази у тверду і з твердої — в рідку. Рівновага може встановитися також між водяною парою та рідкою водою, коли швидкості конденсації пари та випаровування води стануть однаковими. Слід зауважити, що фазові перетворення не завжди пов'язані зі зміною агрегатного стану речовини. Так, кристалічна сірка може існувати у двох поліморфних модифікаціях: ромбічній та моноклінній. За температури $95,4^\circ C$ між цими двома твердими фазами встановлюється рівновага. Під час вивчення фазових рівноваг насамперед слід визначити число фаз, з яких складається гетерогенна система.

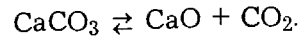
Не менш важливо знати, які саме і скільки речовин входять до складу системи.

Кожну речовину, яка входить до складу системи і може існувати поза системою, називають компонентом.

Наприклад, водний розчин хлориду натрію складається з двох компонентів: H_2O і $NaCl$. Іони Na^+ і Cl^- , що існують у розчині, не можна розглядати як компоненти, оскільки вони не існують поза цією системою.

Найменше число компонентів, якими можна виразити склад системи, називають компонентністю системи, або числом незалежних компонентів.

Компонентність системи дорівнює різниці між числом компонентів, що містяться у системі, і числом реакцій між ними (пряму і зворотну реакції розглядають як одну реакцію). Наприклад, число незалежних компонентів у системі, що складається з метану, водню та аргону, між якими не відбуваються реакції, дорівнює числу речовин, тобто трьом. У системі, що складається з довільних кількостей $CaCO_3$, CaO та CO_2 , число незалежних компонентів дорівнює двом, бо третій компонент може утворитися з двох інших внаслідок перебігу оборотної реакції



Стан системи залежить від термодинамічних параметрів, до яких належать температура, тиск, а для багатокомпонентних систем — також концентрації.

Розглянемо фазові рівноваги, які реалізуються в найпростішій однокомпонентній системі, що містить одну речовину — воду. У фазових рівновагах у цій системі можуть брати участь попарно по дві фази (вода — пара, лід — пара, лід — вода) або всі три фази одночасно. Умовою рівноваги між рідкою водою та парою є однакова швидкість двох протилежних процесів — випаровування та конденсації, тобто $v_{\text{вип}} = v_{\text{конд}}$ (рис. 12.1).

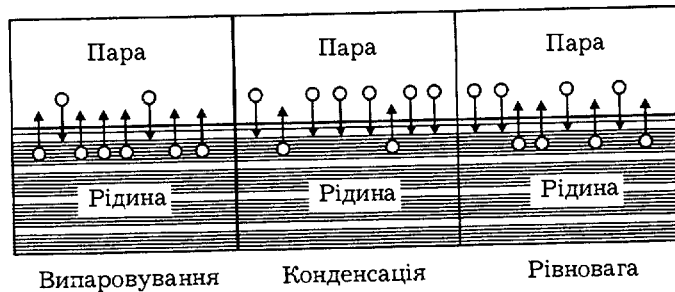


Рис. 12.1. Схема рівноваги між рідкою водою та її паром

Пару, що перебуває у стані рівноваги з рідиною, називають насиченою паром.

Якщо рідина міститься в закритій посудині, то внаслідок перебігу процесів випаровування та конденсації за сталої температури завжди встановлюється саме така рівновага, тобто над рідиною утворюється насичена пара. Насичена пара має певні відмінності від газу. Це насамперед пов'язано з тим, що за сталої температури умові $v_{\text{вип}} = v_{\text{конд}}$ відповідає певне число молекул пари в одиниці об'єму N_0 , оскільки швидкість конденсації пропорційна N_0 . Тиск газоподібної речовини пропорційний N_0 і середній кінетичній енергії молекул, тому за сталої температури тиск насиченої пари кожної рідини має певне значення. На відміну від цього число молекул газу в одиниці об'єму, а отже, і тиск газу за сталої температури можуть змінюватися в широкому діапазоні. У разі стискання газу число його молекул в одиниці об'єму зростає і пропорційно зростає його тиск. У разі стискання насиченої пари збільшення числа молекул пари в одиниці об'єму спричинює зростання швидкості конденсації, внаслідок чого частина пари конденсується доти, доки число молекул пари в одиниці об'єму знову не досягне N_0 . Саме тому в разі стискання насиченої пари її тиск не змінюється. Під час розширення за рахунок випаровування рідини число молекул насиченої пари в одиниці об'єму також підтримується сталим, отже, тиск насиченої пари і в цьому разі залишається незмінним.

У міру підвищення температури швидкість випаровування рідини зростає, що зумовлює зростання N_0 . Крім того, збільшується кінетична енергія молекул. Ці два чинники спричинюють швидке зростання тиску насиченої пари (рис. 12.2, крива OA). Підвищення тиску газу з підвищенням температури відбувається значно повільніше і зумовлене тільки зростанням кінетичної енергії молекул.

Випаровування рідини можливе не тільки з її поверхні. Коли тиск насиченої пари досягає зовнішнього (атмосферного), випаровування стає можливим усередині рідини, тобто розпочинається процес кипіння. Тиск водяної пари досягає нормального атмосферного тиску $101\,325$ Па за температури 100°C або $373,15$ К. Ця температура і є нормальною температурою кипіння води.

Очевидно, що в разі зміни зовнішнього тиску температура кипіння також змінюватиметься, і кипіння води може відбува-

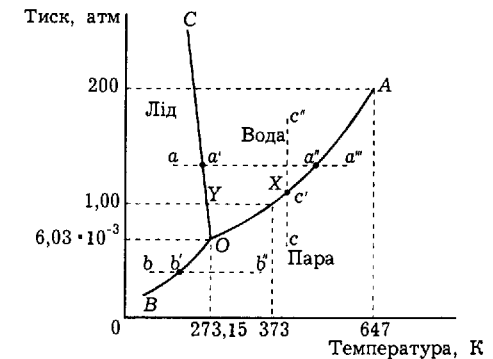


Рис. 12.2. Фазова діаграма води

тись у будь-якій точці кривої ОА. Змінюючи тиск, температуру кипіння води можна змінювати приблизно від 0 до 374°C. Отже, криву ОА можна розглядати і як залежність тиску насиченої пари від температури, і як залежність температури кипіння води від зовнішнього тиску. Температуру 374 °С (647 К) називають **критичною температурою**, за вищої температури за будь-якого тиску вода не переходить у рідкий стан. Ділянки, що розташована вище від кривої ОА, відповідають більші значення тиску. В разі стиснення рівноважної системи вода \rightleftharpoons пара тиск спочатку не змінюється, пара конденсується, перетворюючись на воду. Лише після повної конденсації пари тиск починає підвищуватись. Це означає, що вище від кривої ОА розташована одна фаза — рідка вода. Аналогічні міркування дають змогу дійти висновку, що нижче від кривої ОА розташована ділянка існування ненасиченої пари. Ненасичена пара за своїми властивостями не відрізняється від газу.

У міру охолодження системи вода \rightleftharpoons пара за певної температури вода кристалізується і переходить у лід. Після повної кристалізації води встановлюється нова рівновага лід \rightleftharpoons пара, тобто з однаковими швидкостями йдуть два протилежні процеси: випаровування льоду та конденсація пари в лід. Обидва ці процеси можна спостерігати в природі. Утворення іню — це перехід пари у тверду фазу, а висихання вологої білизни за температур, нижчих від 0 °С, яка спочатку замерзає, а згодом висихає — це перехід льоду в пару. Насичена пара над льодом має такі самі властивості, що й пара над водою: її тиск за сталої температури має певне значення, що не залежить від об'єму системи. *Залежність тиску насиченої пари над льодом від температури виражають кривою ОВ* (див. рис. 12.2). Над цією кривою, тобто за вищого тиску, розміщена ділянка існування конденсованої фази — льоду, а під кривою — ненасиченої пари. Отже, під лінією ВОА розташована загальна ділянка існування ненасиченої пари.

У точці перетину кривих ОВ і ОА (точка О) тиск насиченої пари над водою і льодом однаковий, тому всі три фази — лід, вода і пара — перебувають у рівновазі як зазвичай довго. Цю точку називають **потрійною**. Їй відповідають такі параметри: тиск 610 Па (4,58 мм рт. ст., або $6,03 \cdot 10^{-3}$ атм) і температура 0,0075 °С.

Якщо систему, що містить три фази, піддати стисненню, то пара сконденсується і в рівновазі залишаться дві фази: лід \rightleftharpoons вода. Оскільки рівновага між цими фазами встановлюється за вищих тисків, ніж у потрійній точці і підвищення тиску мало впливає на рівновагу між конденсованими фазами, то рівноважна температура з підвищенням тиску майже не змінюється, тому лінія ОС, що відображає значення тиску і температури, за

яких лід і вода перебувають у стані рівноваги, наближається до вертикальної (рис. 12.2). Невеликий нахил її в бік льоду пояснюють тим, що зміна тиску все-таки впливає на значення рівноважної температури. Справді, згідно з принципом Ле Шательє, підвищення тиску посилює процес, який зменшує зростання тиску, тобто спричинює утворення фази з меншим об'ємом. Менший об'єм (більшу густину) в цьому разі має рідка фаза — вода, рівновага зміщується в бік утворення води. Тому в міру зростання тиску, для того щоб відновити рівновагу двох фаз, треба знижувати температуру — приблизно на 0,01 К на кожну атмосферу (101 325 Па). Отже, лінія ОС відображає залежність температури танення льоду (або замерзання води) від зовнішнього тиску. Для більшості речовин, на відміну від води, тверда фаза має більшу густину (менший об'єм), ніж рідка, тому на фазових діаграмах лінія, що відповідає умовам рівноваги між цими фазами, нахилена в бік рідкої фази (рис. 12.3).

На наведених фазових діаграмах речовин є три ділянки, в яких існує по одній окремій фазі. Тверда фаза розташована зліва від лінії ОС і вище від лінії ОВ; рідка — справа від лінії ОС і вище від лінії ОА; газоподібна (ненасичена пара) — нижче від ліній ОВ та ОА. Рівновагу двох фаз відображають на лініях: ОА — вода \rightleftharpoons пара; ОВ — лід \rightleftharpoons пара, ОС — лід \rightleftharpoons вода. Кожна точка цих кривих відповідає умовам (температурі і тиску), за яких можлива рівновага двох фаз. Три фази перебувають у рівновазі тільки в потрійній точці О.

Параметрами стану розглянутих однокомпонентних систем є тиск P і температура T (для багатокомпонентних систем — ще й концентрація речовин). В ділянці існування кожної окремої фази обидва ці параметри можна змінювати незалежно один від одного (зазвичай, не виходячи за межі існування цієї фази). Число фаз при цьому не змінюватиметься і фазові перетворення не відбуватимуться. Наприклад, у ділянці існування ненасиченої пари, тобто нижче від лінії ВОС (див. рис. 12.2, 12.3), можна довільно і незалежно змінювати тиск і температуру. Обидва ці

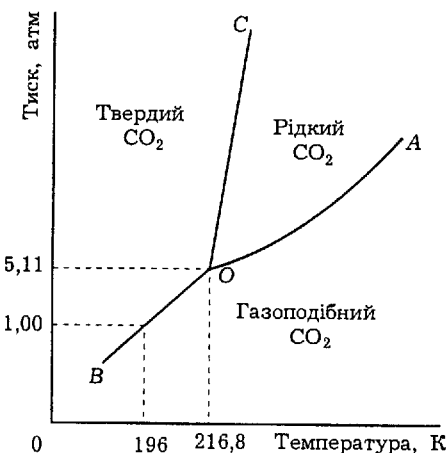


Рис.12.3. Фазова діаграма оксиду вуглецю(IV)

параметри в ділянці існування кожної окремої фази можна вважати незалежними.

Ситуація змінюється за умови рівноваги двох фаз. Наприклад, для рівноваги *вода* \rightleftharpoons *пара* (див. рис. 12.2, крива OA), як уже зазначалося, тиск насиченої пари функціонально пов'язаний з температурою. У цьому разі тільки один параметр (наприклад, температуру) можна змінювати довільно, інший параметр — тиск змінюватиметься залежно від температури. Якщо ж довільно змінювати тиск, то залежно від нього змінюватиметься температура кипіння. У разі довільної зміни обох параметрів система відхилиться від стану, який описується кривою OA, тобто зникне одна з фаз (вода або пара). Отже, на кривій OA за умови рівноваги двох фаз є лише один незалежний параметр стану.

Аналогічно лише один параметр можна вважати незалежним для рівноваг *лід* \rightleftharpoons *пара* (див. рис. 12.2, крива OB) та *лід* \rightleftharpoons *вода* (див. рис. 12.2, крива OC). У системі *лід* \rightleftharpoons *пара* тиск насиченої пари функціонально залежить від температури, яку можна вважати незалежним параметром. Для рівноваги *лід* \rightleftharpoons *вода* в разі довільної зміни тиску (тиск — незалежний параметр) змінюватиметься температура танення льоду.

Потрійній точці, де у стані рівноваги перебувають усі три фази (лід, вода і пара), відповідають певні значення тиску і температури. У разі зміни хоча б одного з цих параметрів зникне одна або дві фази, тому в потрійній точці незалежні параметри відсутні.

Число незалежних параметрів визначають за **правилом фаз**:

$$C = K - \Phi + 2,$$

де C — число незалежних параметрів; K — компонентність системи; Φ — число фаз.

Це правило було виведене американським ученим Дж. Гіббсом і на його честь назване **правилом Гіббса**.

Згідно з цим правилом для розглянутої однокомпонентної системи ($K = 1$) за наявності однієї ($\Phi = 1$), двох ($\Phi = 2$) і трьох ($\Phi = 3$) фаз число незалежних параметрів відповідно становить 2, 1 і 0, що узгоджується з наведеними вище міркуваннями.

Фазова діаграма дає змогу визначити, які фазові перетворення відбуватимуться в разі зміни умов. Перетворення, що відбуваються за сталого тиску (*ізобарні процеси*), відображаються на діаграмах прямими, паралельними осі абсцис; перетворення, що відбуваються за сталої температури (*ізотермічні процеси*), — прямими, паралельними осі ординат. Наприклад, якщо нагрівати лід, який перебуває за сталого і вищого тиску, ніж у потрійній

точці, фігуративна точка стану системи a (див. рис. 12.2) почне рухатись управо вздовж лінії, паралельної осі абсцис. Коли ця лінія перетнеться з лінією OC (точка a'), з'явиться рідка фаза. У разі подальшого підведення теплоти вона витратиться на танення льоду, і температура залишатиметься сталою доти, доки весь лід не розтане. Коли тверда фаза зникне, теплота, що передається системі, затратиться на підвищення температури рідини (фігуративна точка стану системи зміщуватиметься вправо). Після досягнення кривої OA (див. рис. 12.2, точка a'') над рідиною з'явиться насичена пара. Розпочнеться процес кипіння. Теплота, що передається системі, витратиться на випаровування води, а температура залишатиметься сталою. Коли вся вода випарується, в системі знову залишиться одна фаза — ненасичена пара. Надана системі теплота витратиться на її нагрівання, фігуративна точка далі зміщуватиметься вправо ($a'' \rightarrow a'''$).

Якщо лід перебуває під нижчим тиском, ніж у потрійній точці (див. рис. 12.2, точка b), і його температура під час нагрівання за сталого тиску зростає, то фігуративна точка стану системи зміщуватиметься вздовж лінії bb_1 паралельно осі абсцис. Точка перетину її з кривою OB (b') відповідатиме температурі, за якої з'являється насичена пара. У цій точці вся теплота затратиться на *сублімацію* льоду. Після повного випаровування льоду в системі залишиться одна фаза — ненасичена пара, температура якої у разі надавання системі теплоти зростатиме, фігуративна точка стану зміщуватиметься від b' до b'' (див. рис. 12.2).

Отже, якщо тверду речовину нагрівати під тиском, вищим, ніж у потрійній точці, вона плавиться, перетворюється на рідину. Якщо ж зовнішній тиск нижчий, ніж у потрійній точці, тверда речовина під час нагрівання *сублімується*, тобто перетворюється на пару, обминаючи рідкий стан. Цікаво, що оксид вуглецю(IV) можна одержати в рідкому стані лише за тиску понад 5,11 атм (див. рис. 12.3).

В ізотермічному процесі в разі стиснення ненасиченої пари (див. рис. 12.2, точка c) фігуративна точка зміщується вздовж лінії cc' паралельно осі ординат. У точці c' з'являється рідка фаза, пара стає насиченою і конденсується за сталого тиску. Після повного перетворення пари на рідину тиск знову зростає, фігуративна точка стану зміщується в напрямку точки c'' .

Розділ 13 РОЗЧИНИ

Розчини мають важливе значення для хімічної технології. Багато хімічних виробництв пов'язано з процесами, які відбуваються в розчинах. Дослідження розчинів важливе не тільки для хімії та хімічної технології, а й для металургії, біології, медицини. Справді, метали найчастіше добувають з розчинів або розплавів; розплави — це також розчини, які існують за високих температур.

Розчинами є найважливіші фізіологічні рідини (кров, лімфа тощо), ліки, багато продуктів харчування.

Процеси розчинення постійно використовують у повсякденному житті, наприклад розчинення солі або цукру у воді. Процес розчинення є досить складним. Багато відомих учених, зокрема Д. І. Менделєєв, С. А. Арреніус, Я. Х. Вант-Гофф та інші зробили вагомий внесок у розвиток теорії розчинів.

§ 1. Загальна характеристика розчинів

Розчинами називають гомогенні системи, які складаються з двох або більшого числа компонентів.

Один з компонентів, що входить до складу розчину, називають **розчинником**, інші — **розчиненими речовинами**, хоча цей поділ є умовним. Зазвичай розчинником називають той компонент, який існує в тому самому агрегатному стані, що й добутий розчин. Наприклад, у разі розчинення цукру у воді, незалежно від кількостей цих речовин, розчинником є вода. Коли обидва компоненти до розчинення перебували в однаковому агрегатному стані (наприклад, спирт і вода), то розчинником вважають компонент, об'єм якого більший.

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

Розміри цих частинок дорівнюють 10^{-10} – 10^{-9} м. Такі розчини називають **істинними**.

Під час розподілу однієї речовини в середовищі іншої можуть утворитися також **колоїдні розчини** і **грубодисперсні системи** (суспензії, емульсії). Колоїдні розчини — це мікрогетерогенні системи (розмір частинок 10^{-7} – 10^{-9} м), суспензії та емульсії — гетерогенні системи (розмір частинок 10^{-5} – 10^{-7} м).

Суспензії утворюються за умови розподілу частинок твердої речовини в рідині, емульсії — частинок рідкої речовини в рідині. Суспензії та емульсії є нестійкими системами. Під дією сили гравітації розподілені в рідині частинки з часом осідають на дно посудини або спливають на поверхню. Колоїдні розчини є стійкішими, розподілені в рідині частинки можуть виділитись внаслідок перебігу процесу **коагуляції**. Детальніше колоїдні розчини розглядатимуться в курсі колоїдної хімії.

Істинні розчини, які ми далі називатимемо просто розчинами, посідають проміжне становище між хімічними сполуками і механічними сумішами. Справді, однорідність уподібнює їх хімічним сполукам. Виділення або поглинання теплоти під час розчинення також підтверджує хімічну взаємодію між компонентами, що утворюють розчин. Відмінність розчину від хімічних сполук полягає в тому, що склад розчину не є сталим, він може змінюватись у широких межах, як і склад сумішей. Крім того, на відміну від хімічних сполук несталими є також фізичні властивості (фізичні константи) розчинів: густина, температура кипіння, температура кристалізації тощо.

§ 2. Концентрація розчинів

Склад розчинів може змінюватись у широких межах. Найчастіше його виражають через вміст розчиненої речовини, тобто через її концентрацію. Якщо в розчині міститься кілька розчинених речовин, зазначають концентрацію кожної з них.

Існують різні способи вираження концентрації (в дужках наведено застарілі назви, які тепер вживати не рекомендують, але на які ще можна натрапити в раніше опублікованій літературі).

Масова частка $\omega(X)$ або **масовий відсоток** (процентна концентрація) визначається відношенням маси розчиненої речовини $m(X)$ до загальної маси розчину $m(\text{розч.})$:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m(\text{розч.})} \quad \text{або} \quad \omega(X) = \frac{m(X)}{m(\text{розч.})} 100 \%. \quad (13.1)$$

Якщо в розчині міститься одна розчинена речовина, то маса розчину дорівнює сумі мас розчинника $m(S)$ і розчиненої речовини $m(X)$:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m(S) + m(X)}. \quad (13.2)$$

Молярна частка $N(X)$ (молярна частка) — це відношення числа молів розчиненої речовини $n(X)$ до загального числа молів усіх речовин у розчині $\sum n_i$:

$$N(X) = \frac{n(X)}{\sum n_i}. \quad (13.3)$$

Для двокомпонентного розчину $\sum n_i = n(S) + n(X)$, де $n(S)$ — число молів розчинника, тому

$$N(X) = \frac{n(X)}{n(S) + n(X)}. \quad (13.4)$$

Масова частка і молярна частка є безрозмірними величинами.

Молярна концентрація, або молярність, $b(X)$ — це відношення числа молів розчиненої речовини $n(X)$ до маси розчинника, тобто

$$b(X) = \frac{n(X)}{m(S)} \text{ (моль/кг)}. \quad (13.5)$$

Молярна концентрація, або молярність, $c(X)$ — це відношення числа молів розчиненої речовини до об'єму розчину:

$$c(X) = \frac{n(X)}{V} \text{ (моль/дм}^3\text{) або (моль/л)}. \quad (13.6)$$

Молярна концентрація еквівалентів (нормальна концентрація, нормальність) $c\left(\frac{1}{z} X\right)$ — це відношення числа молів еквівалентів розчиненої речовини до об'єму розчину:

$$c\left(\frac{1}{z} X\right) = \frac{n\left(\frac{1}{z} X\right)}{V} \text{ (моль-екв/дм}^3\text{)}. \quad (13.7)$$

Оскільки між числом молів еквівалентів і числом молів молекул існує просте співвідношення $n\left(\frac{1}{z} X\right) = zn(X)$, то таке саме

співвідношення має місце між відповідними молярними концентраціями:

$$c\left(\frac{1}{z} X\right) = zc(X). \quad (13.8)$$

Слід зауважити, що об'єм розчину дещо змінюється залежно від температури, тому й молярні концентрації ($c(X)$ та $c\left(\frac{1}{z} X\right)$) також залежать від температури на відміну від масових, молярних концентрацій ($\omega(X)$, $N(X)$, $b(X)$) та молярних часток.

Якщо задано масу, об'єм або число молів розчиненої речовини і розчинника, то для обчислень безпосередньо використовують наведені вирази для масової частки $\omega(X)$, молярної частки $N(X)$, молярної концентрації $b(X)$, молярної концентрації еквівалентів $c\left(\frac{1}{z} X\right)$, а також відомі співвідношення між масою та об'ємом речовин ($m = \rho V$) та між масою і кількістю речовини $\left(n(X) = \frac{m(X)}{M(X)}\right)$.

Розглянемо приклади обчислень концентрацій розчинів.

Приклад 1. Обчислити та виразити різними способами концентрацію розчину 20 г сірчаної кислоти у 230 г води (густина розчину 1,052 г/см³).

Визначимо масову частку сірчаної кислоти в розчині:

$$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m(\text{розч.})} = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m(\text{H}_2\text{SO}_4) + m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{20}{20 + 230} = 0,08.$$

Для визначення молярної частки кислоти спочатку обчислимо число молів H_2SO_4 та H_2O :

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{20 \text{ г}}{98,08 \text{ г/моль}} = 0,204 \text{ моль};$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{230 \text{ г}}{18,0154 \text{ г/моль}} = 12,767 \text{ моль}.$$

Тоді

$$N(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{n(\text{H}_2\text{SO}_4) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,204}{0,204 + 12,767} = 0,0157.$$

Обчислимо моляльність розчину за формулою $b(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m(\text{H}_2\text{O})}$. Значення $n(\text{H}_2\text{SO}_4)$ нам відоме, масу води виразимо в кілограмах, тоді

$$b(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0,204 \text{ моль}}{0,23 \text{ кг}} = 0,887 \text{ моль/кг.}$$

Для визначення молярної концентрації розчину потрібно знати його об'єм. Відомо, що маса розчину дорівнює сумі мас кислоти та води, тобто 250 г. Об'єм розчину

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{250 \text{ г}}{1,052 \text{ г/см}^3} = 237,6 \text{ см}^3 = 0,2376 \text{ л.}$$

Тоді

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V(\text{розч.})} = \frac{0,204 \text{ моль}}{0,2376 \text{ л}} = 0,858 \text{ моль/л.}$$

Для обчислення молярної концентрації еквівалентів візьмемо до уваги той факт, що сірчана кислота є двоосновною, тобто число еквівалентності дорівнює двом. Тоді

$$M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{2} = \frac{98,08 \text{ г/моль}}{2} = 49,04 \text{ г/моль};$$

$$n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)} = \frac{20 \text{ г}}{49,04 \text{ г/моль}} = 0,408 \text{ моль};$$

$$c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)}{V(\text{розч.})} = \frac{0,408 \text{ моль}}{0,2376 \text{ л}} = 1,716 \text{ моль/л.}$$

Приклад 2. Визначити маси води та солі $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, потрібні для приготування 120 г розчину з масовою часткою безводної солі 10 %. За виразом

$$\omega(\text{MgSO}_4) = \frac{m(\text{MgSO}_4)}{m(\text{розч.})} \cdot 100 \%$$

визначимо масу безводної солі MgSO_4 :

$$m(\text{MgSO}_4) = \frac{\omega m(\text{розч.})}{100} = \frac{10 \cdot 120}{100} = 12 \text{ г.}$$

Обчислимо масу кристалогідрату, взявши до уваги, що $n(\text{MgSO}_4) = n(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$, тоді

$$\frac{m(\text{MgSO}_4)}{M(\text{MgSO}_4)} = \frac{m(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})}{M(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})},$$

отже,

$$\begin{aligned} m(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) &= \frac{m(\text{MgSO}_4)M(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})}{M(\text{MgSO}_4)} = \\ &= \frac{12 \text{ г} \cdot 246,49 \text{ г/моль}}{120,38 \text{ г/моль}} = 24,57 \text{ г.} \end{aligned}$$

Знайдемо масу води як різницю мас розчину і кристалогідрату:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 120 \text{ г} - 24,57 \text{ г} = 95,43 \text{ г.}$$

Приклад 3. Визначити масу розчину з масовою часткою NaCl 16 %, який потрібно додати до 400 г розчину з масовою часткою NaCl 4 %, щоб одержати розчин з масовою часткою цієї солі 12 %.

Маса розчину m , що утвориться, дорівнює сумі мас першого m_1 і другого m_2 вихідних розчинів, а сумарна маса NaCl ($m(\text{NaCl})$) — сумі мас NaCl у першому ($m_1(\text{NaCl})$) і другому ($m_2(\text{NaCl})$) розчинах. Складемо систему двох рівнянь з двома невідомими:

$$\begin{cases} m = m_1 + m_2 = m_1 + 400; & (1) \\ m(\text{NaCl}) = m_1(\text{NaCl}) + m_2(\text{NaCl}). & (2) \end{cases}$$

Оскільки для обох вихідних розчинів та одержаного розчину $m(\text{NaCl}) = \frac{\omega m(\text{розч.})}{100}$ (ω задано у відсотках), то рівняння (2) можна звести до вигляду

$$0,12m = 0,16m_1 + 0,04 \cdot 400,$$

тобто

$$0,12m = 0,16m_1 + 16. \quad (2')$$

Розв'язавши систему рівнянь (1) і (2'), знайдемо $m_1 = 800$ г, тобто треба додати 800 г розчину з масовою часткою NaCl 16 %.

Приклад 4. Масова частка H_2SO_4 у водному розчині дорівнює 8 %, густина цього розчину $1,052 \text{ г/см}^3$. Визначити молярну частку H_2SO_4 у розчині, його молярну і моляльну концентрації, а також молярну концентрацію еквівалентів.

Встановимо залежність між масовою часткою $\omega(X)$ та іншими виразами для концентрації у загальному вигляді. Наприклад, у виразі

для визначення молярної концентрації $c(X) = \frac{n(X)}{V(\text{розч.})}$ можна

замінити на відношення $\frac{m(X)}{M(X)}$, а $V(\text{розч.})$ — на відношення $\frac{m(\text{розч.})}{\rho(\text{розч.})}$, тоді

$$c(X) = \frac{m(X)\rho(\text{розч.})}{M(X)m(\text{розч.})} = \frac{m(X)}{m(\text{розч.})} \cdot \frac{\rho(\text{розч.})}{M(X)}$$

Оскільки $\frac{m(X)}{m(\text{розч.})} = \omega(X)$, то

$$c(X) = \omega(X) \frac{\rho(\text{розч.})}{M(X)}$$

У цьому співвідношенні значення густини ρ треба виразити у грамах на літр (г/л) або грамах на кубічний дециметр (г/дм³), оскільки розмірність молярної концентрації $c(X)$ — моль на літр (моль/л).

Аналогічні міркування приводять до таких співвідношень між масовою часткою $\omega(X)$ і молярною часткою $N(X)$, між масовою часткою $\omega(X)$ і молярністю розчину $b(X)$:

$$\frac{1}{N(X)} = 1 + \left(\frac{1}{\omega(X)} - 1 \right) \frac{M(X)}{M(S)}$$

$$b(X) = \frac{1000 \omega(X)}{M(X)(1 - \omega(X))}$$

Множник 1000 в останньому виразі з'являється тому, що маса розчинника для молярної концентрації $b(X)$ подана в кілограмах, а у виразі для молярної маси $M(X)$ — у грамах на моль (г/моль).

Дещо простіше задачі такого типу можна розв'язати в цифровому варіанті. Справді, масу розчину, розчинника або розчиненої речовини (їх об'єм або число молів) можна умовно прийняти за будь-яку конкретну (краще цілу) величину. Концентрація розчину від цього не зміниться, оскільки вона визначена заданою в умові задачі масовою часткою кислоти.

Приймемо, наприклад, масу розчину за 100 г (можна прийняти її за 1000 г або 1 г, відповідь від цього не зміниться). Оскільки масова частка H_2SO_4 дорівнює 8 %, знаходимо, що маса H_2SO_4 становить 8 г, а маса води, відповідно, — 92 г. Далі ця задача розв'язується так само, як і в прикладі 1.

Якби в умові задачі була задана молярна концентрація $c(X)$, доцільно було б об'єм розчину прийняти таким, що дорівнює 1 л (1 дм³). У разі, коли відоме значення $b(X)$, то за одиницю (наприклад, за 1 кг) найзручніше прийняти масу розчинника.

§ 3. Процес розчинення. Сольватація. Теплота, ентропія та вільна енергія розчинення

Розчинення є складним фізико-хімічним процесом. Це, зокрема, підтверджується тим, що розчинення супроводжується тепловими ефектами, іноді досить значними. Так, відомо, що під час розчинення сірчаної кислоти у воді виділяється значна кількість теплоти; навпаки, в разі розчинення хлориду калію у воді теплота поглинається і система охолоджується.

У разі утворення істинних розчинів речовина, що розчиняється, подрібнюється до окремих молекул або іонів. Наприклад, під час розчинення кристалічного хлориду калію іони K^+ та Cl^- , що розміщені на поверхні кристала у вузлах кристалічної ґратки, гідратуються. Для відокремлення цих іонів один від одного потрібно затратити енергію, яка дорівнює енергії іонного зв'язку. Це досить значна величина, для KCl вона становить 707 кДж/моль. Якби не відбувалися інші процеси, то внаслідок розчинення 1 моль KCl в 1 л води температура системи знизилася б майже на 150 К; фактично температура знижується значно менше. Детальніше ці питання розглянуто в наступному розділі.

У разі розчинення полярної речовини у воді, наприклад метанолу, треба затратити енергію на розривання зв'язків між полярними молекулами. Ці зв'язки включають різні види міжмолекулярної взаємодії, серед яких найбільше значення мають водневі зв'язки.

У разі розчинення неполярної речовини, наприклад вільного Br_2 , у воді розривання зв'язку між його молекулами зводиться до подолання дисперсійної взаємодії, що зв'язує молекули Br_2 до розчинення.

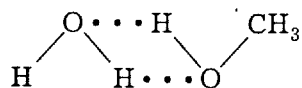
Узагальнивши ці приклади, можна дійти висновку, що внаслідок розчинення насамперед розриваються зв'язки між частинками речовини, яка розчиняється. Цей процес супроводжується затратою енергії, тобто $\Delta H_{\text{розр.зв}} > 0$.

Проте приклади розчинення, що супроводжується виділенням теплоти, свідчать, що цей процес, безперечно не є єдиним. Рушійною силою розчинення є інший процес, у разі перебігу якого відбувається взаємодія між частинками речовини, що розчиняється, та молекулами розчинника. Цей процес називають *сольватацією* (або *гідратацією*, якщо розчинником є вода).

Сольватація включає різні види взаємодії, що залежать від природи частинок речовини, що розчиняється, і властивостей молекул розчинника.

Якщо розчинювана речовина і розчинник складаються з полярних молекул, то між молекулами цих речовин відбувається орієнтаційна диполь-дипольна взаємодія. Прикладом може бути

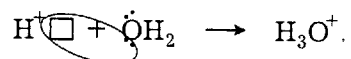
розчинення метанолу у воді. Молекули цих речовин зв'язані між собою також силами індукційної та дисперсійної взаємодії, але найбільший внесок роблять водневі зв'язки (зображено трьома точками):



У разі розчинення неполярної речовини в неполярному розчиннику (наприклад, бром у бензолі) сольватація зводиться тільки до дисперсійної взаємодії; у разі розчинення неполярної речовини в полярному розчиннику (бром у воді) до дисперсійної взаємодії додається також індукційна.

Під час розчинення іонної сполуки в полярному розчиннику іони, що утворюються, взаємодіють з диполями розчинника, притягуючи протилежно заряджені полюси і відштовхуючи однойменно заряджені, причому сили притягання переважають над силами відштовхування. Такий вид орієнтаційної взаємодії називають *іон-дипольною взаємодією*. Ця взаємодія доповнюється дисперсійною та індукційною.

Іноді в процесі розчинення відбуваються глибші хімічні перетворення. Наприклад, під час розчинення хлороводню у воді відбувається його іонізація, іон H^+ утворює донорно-акцепторний зв'язок з молекулою води:



Далі відбувається подальша сольватація іонів H_3O^+ і Cl^- .

Донорно-акцепторні зв'язки утворюються також під час сольватації іонів багатовалентних металлів, внаслідок чого в розчинах виникають сольваток комплекси. Наприклад, у разі розчинення у воді солей BeCl_2 , AlCl_3 і NiCl_2 у розчині виникають аквакомплекси $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, які далі додатково сольвнуються молекулами води.

Отже, у процесі сольватації утворюються нестійкі сполуки з частинок розчиненої речовини і молекул розчинника. Ці сполуки називають *сольватами* (або *гідратами*, якщо розчинником є вода). Склад сольватів на відміну від сталого складу хімічних сполук не завжди є сталим, він залежить від концентрації розчину і температури.

У процесі сольватації виникають зв'язки між частинками розчинюваної речовини і молекулами розчинника, тому сольватація завжди супроводжується виділенням теплоти, отже, $\Delta H_{\text{сольв}} < 0$.

Загальний тепловий ефект процесу розчинення $\Delta H_{\text{розч}}$ складається з теплоти, яка затрачається на розривання зв'язків між частинками розчинюваної речовини, та теплоти сольватації:

$$\Delta H_{\text{розч}} = \Delta H_{\text{розр.зв}} + \Delta H_{\text{сольв}} \quad (13.9)$$

Оскільки $\Delta H_{\text{розр.зв}} > 0$, а $\Delta H_{\text{сольв}} < 0$, то знак $\Delta H_{\text{розч}}$ залежить від того, яка з цих складових робить більший внесок у загальне значення теплоти розчинення. Якщо $\Delta H_{\text{розр.зв}}$ і $\Delta H_{\text{сольв}}$ мають близькі абсолютні значення, то величина $\Delta H_{\text{розч}}$ наближається до нуля. Наведені в довідниках значення $\Delta H_{\text{розч}}$ стосуються 1 моль речовини, розчиненої у досить великій кількості розчинника.

Значення теплот розчинення деяких речовин у воді наведено в табл. 13.1.

Таблиця 13.1. Теплота розчинення 1 моль деяких речовин в n моль води за 298 К

Речовина	n	$\Delta H_{\text{розч}}$, кДж/моль	Речовина	n	$\Delta H_{\text{розч}}$, кДж/моль
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{р.})$	∞	-1,5	$\text{HF}(\text{г.})$	∞	-60,7
$\text{CO}_2(\text{г.})$	1600	-19,7	$\text{H}_3\text{BO}_3(\text{кр.})$	∞	-21,8
$\text{CaCl}_2(\text{кр.})$	100	-74,8	$\text{NH}_3(\text{г.})$	100	-34,1
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{кр.})$	400	+19,1	$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{кр.})$	∞	+14,8
$\text{FeCl}_3(\text{кр.})$	1000	-132,4	$\text{NaCl}(\text{кр.})$	200	+5,1
$\text{HBr}(\text{г.})$	∞	-85,1	$\text{NaOH}(\text{кр.})$	200	-42,3
$\text{HCl}(\text{г.})$	∞	-74,8	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{кр.})$	400	+78,5

Під час розчинення змінюється не лише енергія, а й ентропія системи. Ентропію розчинення можна подати як суму ентропії розривання зв'язків між частинками речовини, що розчиняється ($\Delta S_{\text{розр.зв}}$), ентропії сольватації ($\Delta S_{\text{сольв}}$) та ентропії дифузії частинок речовини, що розчиняється, в об'ємі розчинника ($\Delta S_{\text{диф}}$):

$$\Delta S_{\text{розч}} = \Delta S_{\text{розр.зв}} + \Delta S_{\text{сольв}} + \Delta S_{\text{диф}} \quad (13.10)$$

Перші дві складові мають найбільше значення, тому

$$\Delta S_{\text{розч}} \approx \Delta S_{\text{розр.зв}} + \Delta S_{\text{сольв}} \quad (13.11)$$

Під час розривання зв'язків між частинками речовини, що розчиняється, збільшується число частинок, які можуть рухатись незалежно одна від одної, тому невпорядкованість системи і, відповідно, значення ентропії зростають, $\Delta S_{\text{розр.зв}} > 0$. Навпаки, у разі сольватації ці частинки зв'язуються з молекулами

розчинника, орієнтуються відносно одна одної, тому невпорядкованість системи зменшується, тобто $\Delta S_{\text{сольв}} < 0$.

Залежно від природи речовин співвідношення $\Delta S_{\text{розр.зв}}$ і $\Delta S_{\text{сольв}}$ може змінюватись, внаслідок чого ентропія розчинення може набувати як додатних, так і від'ємних значень.

Найчастіше під час розчинення ентальпійний та ентропійний чинники діють один проти одного, розчинення є оборотним процесом. Проте іноді ці чинники спрямовують процес у бік утворення розчину, і розчинення стає необоротним. Прикладом може бути процес розчинення у воді метанолу або сірчаної кислоти.

За величинами $\Delta H_{\text{розч}}$ і $\Delta S_{\text{розч}}$ за формулою Гіббса можна визначити вільну енергію розчинення. Якщо $\Delta G_{\text{розч}}$ стосується стандартних умов, то $\Delta G_{\text{розч}}^0$ показує, в якому напрямку процес мимовільно відбуватиметься для розчину, концентрація якого дорівнює 1 моль/л. Наприклад, якщо $\Delta G_{\text{розч}}^0 > 0$, то частина розчиненої речовини виділиться з розчину, і його концентрація зменшиться.

§ 4. Розчинність. Вплив на розчинність природи речовин, температури і тиску

Розчинення найчастіше є оборотним процесом. Справді, якщо, наприклад, невелику порцію хлориду натрію внести у воду, то ця порція досить швидко розчиниться. Це саме станеться і з наступною порцією. Проте в міру зростання концентрації розчину можна помітити, що швидкість розчинення начебто зменшується і нарешті розчинення припиняється. Чому ж NaCl у воді далі не розчиняється? Адже існують іони солі і молекули води, отже, має відбуватися процес сольватації іонів, внаслідок чого речовина розчиняється. Насправді ж процес розчинення відбувається весь час, але треба врахувати, що йде також і зворотний процес — виділення речовини з розчину, кристалізація NaCl. Чим більшою є концентрація розчиненої речовини, тим частіше її частинки, що містяться в розчині, стикаються з поверхнею розчинюваної речовини і повертаються у тверду фазу. Це зумовлює ефект, який ми сприймаємо як уповільнення розчинення. Коли швидкості розчинення і виділення речовини з розчину стають однаковими, розчин є **насиченим**, розчинення далі не відбувається. Отже, насичений розчин перебуває у стані динамічної рівноваги з розчинюваною речовиною. Якщо концентрація розчину менша, ніж у насиченому розчині, то швидкість розчинення перевищує швидкість виділення речовини з розчину, і можливе подальше розчинення даної речовини. Такий розчин називають **ненасиченим**.

Іноді можна отримати і **пересичені** розчини, концентрація яких більша, ніж насичених (за даних температури та тиску). Наприклад, якщо приготувати насичені розчини Na_2SO_4 або NaCH_3COO за підвищеної температури, а потім обережно і повільно їх охолоджувати, утворяться пересичені розчини. У разі внесення в такий розчин центрів кристалізації (кристалів тієї самої або ізоморфної речовини, пилу тощо) починається кристалізація, виділяється надлишок розчиненої речовини, розчин стає насиченим. У пересиченому розчині швидкість виділення речовини з розчину перевищує швидкість розчинення.

Отже, розчинення речовин зазвичай триває до утворення насиченого розчину, тому концентрація насиченого розчину є мірою розчинності речовини. Розчинність можна виражати такими самими способами, як і концентрацію (див. с. 323–325). Розчинність також іноді виражають у грамах розчиненої речовини на 100 г розчинника (так званий **коефіцієнт розчинності**).

Розчинність залежить від природи розчинюваної речовини, температури та тиску.

Вплив природи речовин на їх розчинність. Досі ще немає кількісної теорії, яка давала б змогу передбачати та обчислювати розчинність. Це пояснюють складним характером процесів, що відбуваються під час розчинення. Проте відомо багато закономірностей, за допомогою яких можна оцінити розчинність речовин у певних розчинниках.

Це насамперед правило, яке підтверджується багатовіковим досвідом хіміків: «Подібне розчиняється в подібному». Якщо, наприклад, взяти розчинники, що складаються з полярних молекул (вода, спирт тощо), то в них також добре розчинятимуться полярні речовини. Так, у воді добре розчиняються спирти і карбонові кислоти з невеликими вуглеводневими радикалами, мінеральні кислоти, луки, більшість солей. Іноді розчинність буває необмеженою (вода — метанол, вода — азотна кислота тощо).

Навпаки, такі неполярні речовини, як бензол, нафталін, гексан, у воді практично не розчинні, хоча можуть добре розчинятись одна в одній. Наприклад, бензол необмежено розчиняється в гексані. Подібні один до одного метали (наприклад, срібло і мідь) розчиняються необмежено як у рідкому, так і твердому стані.

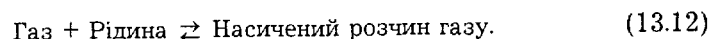
Цікавим є розчинення у воді органічних речовин, що містять гідрофільні групи (групи, що добре зв'язуються з молекулами води: $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ та ін.), і гідрофобні групи (зазвичай це — великі вуглеводневі радикали, що погано сольватуються водою). Такі речовини найчастіше обмежено розчиняються у воді. Їхні молекули розміщуються біля поверхні розчину, гідрофільними групами вони занурені у воду, а гідрофобні намагаються перейти в іншу фазу. Такі речовини сильно впливають на

поверхневий натяг рідкої фази, тому їх називають *поверхнево-активними*.

Розчинність у воді іонних речовин, наприклад, солей, може змінюватись у дуже широких межах. Це пояснюють тим, що теплота розчинення є різницею дуже великих за абсолютними значеннями енергії кристалічної ґратки та сольватації, тому величини $\Delta H_{\text{розч}}$ і вільна енергія розчинення можуть суттєво різнитися для різних солей як за значеннями, так і за знаками. Однак і тут існують корисні емпіричні правила. Так, відомо, що солі лужних металів, амонію, нітрати металів добре розчиняються у воді. Погано розчиняються солі, утворені багатовалентними катіонами та аніонами (винятком є сульфати металів, які здебільшого розчинні у воді).

Вплив температури та тиску на розчинність речовин у рідинах. Вплив цих чинників значною мірою залежить від агрегатного стану розчинюваної речовини.

Під час розчинення газу в рідині й утворення насиченого розчину встановлюється рівновага



Визначимо, яких значень можуть набувати величини $\Delta H_{\text{розч}}$ і $\Delta S_{\text{розч}}$ у цьому разі. Відомо, що енергія зв'язку між молекулами газу близька до нуля, тому згідно з рівнянням (13.9) $\Delta H_{\text{розч}} \approx \Delta H_{\text{сольв}}$. Сольватація відбувається з виділенням теплоти, тому і $\Delta H_{\text{розч}} < 0$, тобто розчинення газів у рідинах майже завжди є екзотермічним процесом. Аналогічно в разі визначення $\Delta S_{\text{розч}}$ можна знехтувати величиною $\Delta S_{\text{розр.зв}}$, тому $\Delta S_{\text{розч}} \approx \Delta S_{\text{сольв}}$. Оскільки $\Delta S_{\text{сольв}} < 0$, то $\Delta S_{\text{розч}}$ також є від'ємною величиною. З підвищенням температури внесок члена $T\Delta S$ у вільну енергію Гіббса збільшується ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$), $-T\Delta S > 0$, тому величина ΔG набуває більших додатних значень. Це означає, що рівновага (13.12) зміщується в бік утворення вихідних речовин, розчинність газів у рідинах при нагріванні зменшується.

Вплив температури на розчинність газів можна також пояснити за принципом Ле Шательє. Справді, з підвищенням температури посилюється процес, який послаблює її зростання, тобто ендотермічний. Таким процесом є виділення газу з розчину, внаслідок посилення цього процесу розчинність зменшується.

За принципом Ле Шательє можна також визначити вплив тиску на розчинність газу. Відомо, що тиск у системі, що містить гази, залежить від числа молекул газу в одиниці об'єму. З підвищенням тиску система послаблює його, зменшуючи число молекул газу в одиниці об'єму. Таке зменшення відбувається у

разі переходу частини молекул газу в розчин, рівновага (13.12) зміщується в бік утворення розчину, тому в міру зростання тиску розчинність газу в рідині збільшується.

Згідно із законом, відкритим у 1803 р. англійським хіміком У. Генрі (1774–1836),

розчинність газу в певній кількості рідини за сталої температури прямо пропорційна його тиску:

$$m = kP, \quad (13.13)$$

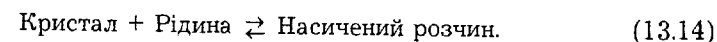
де m — маса газу, розчиненого в певній кількості рідини; k — коефіцієнт розчинності, який залежить від природи розчинюваної речовини та температури; P — тиск.

Якщо над рідиною перебуває суміш газів, то розчинність кожного з них залежить від його парціального тиску і коефіцієнта розчинності.

Закон Генрі справедливий лише для розбавлених розчинів, за невисоких тисків і відсутності хімічної взаємодії між компонентами розчину.

Тиск мало впливає на рівновагу в системах, що не містять газової фази, а зміна температури істотно впливає на розчинність у рідинах твердих речовин і рідин.

У разі розчинення твердої речовини в рідині встановлюється рівновага



Аналізуючи вираз (13.9) для теплоти розчинення, слід ураховувати, що на розривання зв'язків між частинками твердої речовини затрачається досить значна енергія, тому значення $\Delta H_{\text{розр.зв}}$ за абсолютною величиною здебільшого перевищує $\Delta H_{\text{сольв}}$. У зв'язку з цим розчинення твердих речовин у рідинах частіше (не завжди) є ендотермічним процесом, тобто $\Delta H_{\text{розч}} > 0$.

Руйнування достатньо впорядкованої кристалічної ґратки та утворення окремих частинок (молекул, іонів) спричинює значне зростання ентропії, тобто $\Delta S_{\text{розр.зв}} \gg 0$.

Зростання ентропії у цьому процесі є настільки значним, що не компенсується за рахунок $\Delta S_{\text{сольв}}$, тому зазвичай розчинення твердих речовин у рідинах супроводжується зростанням ентропії, тобто $\Delta S_{\text{розр.зв}} > 0$. В міру підвищення температури внесок від'ємного члена $-T\Delta S$ у величину вільної енергії Гіббса збільшується, ΔG набуває більших від'ємних значень, тому розчинність твердих речовин зростає (рис. 13.1).

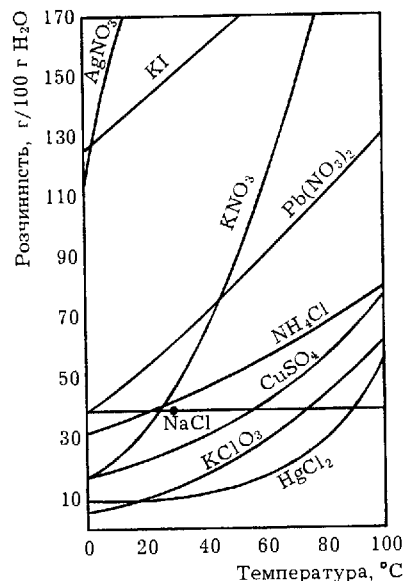


Рис.13.1. Залежність розчинності деяких солей у воді від температури

(див. рис. 13.1). Якщо розчинення твердої речовини відбувається з виділенням теплоти, то згідно з принципом Ле Шательє нагрівання зумовлює зміщення рівноваги (13.14) в бік утворення вихідних речовин, тобто розчинність твердої речовини зменшується. Цікаво змінюється розчинність сульфату натрію у воді залежно від температури (рис. 13.2). У разі нагрівання до температури 32 °С розчинність цієї солі збільшується, а в міру подальшого підвищення температури починає зменшуватись. Таку зміну розчинності пояснюють тим, що за температур, нижчих від 32 °С, насичений розчин перебуває у стані рівноваги з кристалогідратом $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,

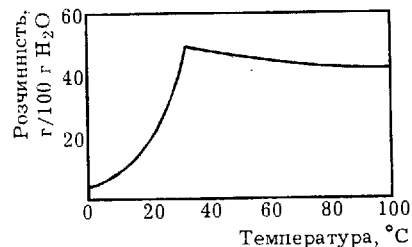


Рис. 13.2. Залежність розчинності сульфату натрію у воді від температури

Цей висновок узгоджується з принципом Ле Шательє. Справді, в разі підвищення температури в рівноважній системі посилюється ендотермічний процес, що послаблює зростання температури. Оскільки розчинення твердих речовин найчастіше супроводжується поглинанням теплоти, їх розчинність у разі нагрівання зростає (див. рис. 13.1).

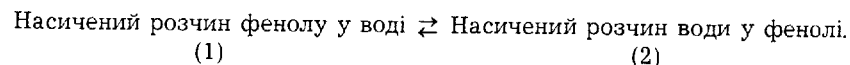
Водночас відома низка процесів розчинення твердих речовин у рідині, які супроводжуються незначним тепловим ефектом або навіть виділенням теплоти.

Якщо теплота розчинення невелика, зміна температури мало впливає на розчинність. Прикладом може бути крива розчинності хлориду натрію. Якщо теплота розчинення невелика, зміна температури мало впливає на розчинність. Прикладом може бути крива розчинності хлориду натрію. Якщо теплота розчинення невелика, зміна температури мало впливає на розчинність. Прикладом може бути крива розчинності хлориду натрію.

Аналізуючи вплив температури на розчинність рідин у рідинах, слід пам'ятати, що в разі змішування двох рідин залежно від їх природи можливі різні варіанти: рідини необмежено роз-

чиняються одна в одній; рідини розчиняються обмежено; рідини практично не розчиняються одна в одній.

Розглянемо рівноважний стан між рідкими фазами розчину, який встановлюється в разі, коли рідини розчиняються одна в одній обмежено, наприклад стан рівноваги, яка встановлюється в системі фенол—вода. Внаслідок додавання фенолу до води за звичайних умов фенол частково розчиняється у воді, утворюється розчин фенолу у воді, в якому кількість води набагато більша за кількість фенолу. Водночас і вода обмежено розчиняється у фенолі з утворенням розчину води у фенолі, де переважає фенол. Із часом встановлюється рівновага:



Взаємне розчинення речовин відбувається з поглинанням теплоти, тому в міру підвищення температури розчинність зростає. Це означає, що розчин (1), в якому переважає вода, поступово збагачується фенолом, а розчин (2), в якому переважає фенол, збагачується водою. Склади цих фаз поступово зближуються і нарешті за температури 66 °С стають однаковими. Фази, які не різняться складом, зміщуються з утворенням однієї фази. Отже, в системі за таких умов речовини необмежено розчиняються одна в одній. Температуру, починаючи з якої дві рідини необмежено розчиняються одна в одній, називають **температурою розчинення**, або **критичною температурою**.

У разі охолодження системи фенол—вода до температури нижчої від 66 °С знову утворюються дві фази, і система повертається до стану обмеженої розчинності.

§ 5. Тиск насиченої пари розчинів. Кипіння і замерзання розчинів

Як уже зазначалося, більшість хімічних реакцій у промисловості та наукових дослідженнях проводять саме в розчинах. Після цього синтезовані речовини виділяють з розчинів перегонкою або кристалізацією, тому вивчення процесів кипіння і кристалізації розчинів має важливе практичне значення.

Розглянемо, як змінюються температури кипіння і замерзання двокомпонентних рідких розчинів нелетких речовин у летких розчинниках. Температури кипіння і замерзання рідини пов'язані з тиском насиченої пари цієї рідини (див. с. 321–323).

Тиск насиченої пари над кожною рідиною за певної температури є сталою величиною, але якщо в цій рідині розчинити якусь речовину, тиск її насиченої пари зміниться. В разі, коли розчинена речовина є нелеткою, тиск насиченої пари рідини зменшується. Це можна пояснити тим, що після розчинення в

рідині нелеткої речовини концентрація розчинника в рідкій фазі зменшується. Згідно з принципом Ле Шательє рівновага між паром і розчином зміщується так, щоб послабити це зменшення; для цього частина молекул розчинника переходить з пари в рідину. Зменшення тиску насиченої пари рідини можна також пояснити, розглянувши зміну швидкості випаровування і конденсації. Справді, внаслідок розчинення нелеткої речовини в рідині частину поверхні рідини займають молекули цієї речовини, які за рахунок перебігу процесу сольватації зв'яжуть частину молекул розчинника. Це зумовить зменшення швидкості випаровування розчинника. Швидкість конденсації стане більшою за швидкість випаровування, частина молекул розчинника перейде з парової фази в рідину. Число молекул в одиниці об'єму пари і відповідно тиск насиченої пари зменшаться, встановиться нова рівновага з меншими швидкостями процесів випаровування і конденсації.

Природно, що тиск насиченої пари розчинника над розчином P пропорційний його концентрації в розчині. Найзручніше концентрацію розчинника виражати його молярною часткою $N(S)$:

$$P = kN(S). \quad (13.15)$$

У цьому разі легко з'ясувати фізичний зміст коефіцієнта пропорційності k . В міру розбавлення розчину значення $N(S)$ наближається до одиниці, а тиск насиченої пари розчину — до тиску насиченої пари розчинника P_0 . Тобто якщо $N(S) \rightarrow 1$, то $P \rightarrow P_0$, тому коефіцієнт $k = P_0$. З урахуванням цього вираз (13.15) можна подати у вигляді

$$P = P_0N(S). \quad (13.16)$$

Отже,

тиск насиченої пари над розчином нелеткої речовини дорівнює її тиску над чистим розчинником, помноженому на молярну частку розчинника в розчині.

Часто важливо знати не сам тиск насиченої пари, а різницю між тисками насиченої пари над розчинником і над розчином. Різницю $P_0 - P$ називають **зниженням тиску насиченої пари над розчином**. Величина $P_0 - P$ залежить від концентрації розчиненої речовини. Справді,

$$\begin{aligned} P_0 - P &= P_0 - P_0N(S) = P_0(1 - N(S)) = \\ &= P_0 \left(1 - \frac{n(S)}{n(S) + n(X)} \right) = P_0 \frac{n(X)}{n(S) + n(X)}. \end{aligned}$$

Оскільки $\frac{n(X)}{n(S) + n(X)} = N(X)$, де $N(X)$ — молярна частка розчиненої речовини, то

$$P_0 - P = P_0N(X),$$

або

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = N(X). \quad (13.17)$$

Отже,

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

Залежність тиску насиченої пари над розчином від його концентрації установив французький учений Ф. М. Рауль, тому пов'язані між собою рівняння (13.16) і (13.17) та відповідні формулювання називають **першим законом Рауля**.



Франсуа Марі Рауль

Франсуа Марі Рауль (1830–1901) — французький хімік і фізик. Вивчав властивості розчинів. Відкрив (1882) залежність тиску насиченої пари розчинника над розчином від тиску пари чистого розчинника і концентрації розчиненої речовини (закон Рауля), застосував цю залежність для визначення молярних мас розчинених речовин, температур кипіння та кристалізації розчинів. Вивчав теплоту реакцій. Відкрив закон зниження стисливості розчинів у міру збільшення їх концентрації. Сконструював газовий пальник для газового аналізу. Відкрив (1882) тіофен у технічному бензолі. Запровадив (1885) термін «кріоскопія».

Слід зазначити, що зниження тиску насиченої пари над розчином залежить тільки від числа частинок (молів) розчиненої речовини і не залежить від її властивостей (маси частинок, їхніх розмірів, хімічної природи та ін.).

Прямим наслідком зниження тиску насиченої пари над розчинами є зростання температур їх кипіння і зниження температур кристалізації.

Як уже зазначалося, рідина починає кипіти, коли тиск її насиченої пари досягає зовнішнього (атмосферного) тиску. Залежність тиску насиченої пари над розчинником виражає крива OA (рис. 13.3). Аналогічна крива для розчину нелеткої речовини в рідині (див. рис. 13.3, крива DE) згідно з першим законом Рауля лежить нижче від кривої OA . Температура кипіння рідкого розчинника (вихідної рідини) за атмосферного тиску відповідає $T_{\text{кип}}^0$. За цієї температури розчин не кипітиме, бо тиск його насиченої пари нижчий від атмосферного (див. рис. 13.3). Щоб тиск насиченої пари над розчином досягнув атмосферного, розчин треба підігріти до температури $T_{\text{кип}}$ (див. рис. 13.3).

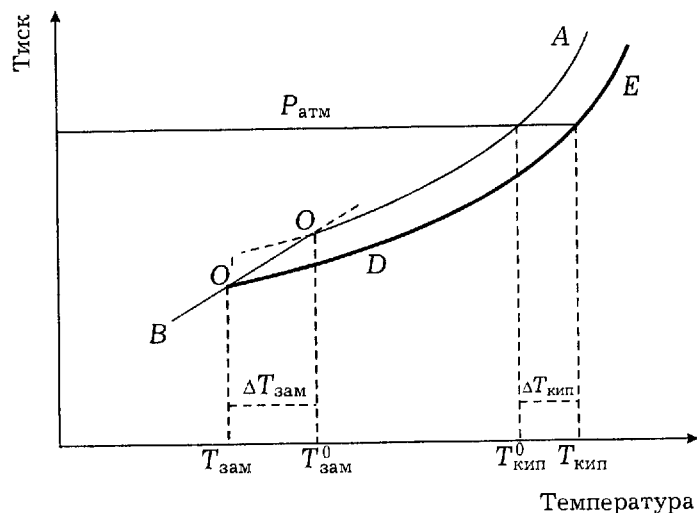


Рис. 13.3. Закономірності зміни температур кипіння і кристалізації розчинів:

OA, OB, DE — залежності тиску насиченої пари від температури відповідно над рідким розчинником, твердим розчинником та розчином

Різницю $(T_{\text{кип}} - T_{\text{кип}}^0) = \Delta T_{\text{кип}}$ називають **підвищенням температури кипіння** розчину. Якщо взяти розчин з вищою концентрацією розчиненої речовини, то тиск його насиченої пари буде ще нижчим, а температура кипіння відповідно зросте на ще більшу величину. Зниження тиску насиченої пари розчину визначається молярною часткою розчиненої речовини, тому й підвищення температури кипіння $\Delta T_{\text{кип}}$ розчину пропорційне числу молів розчиненої речовини в певній кількості розчинника:

$$\Delta T_{\text{кип}} = Eb(X), \quad (13.18)$$

де $b(X)$ — молярна концентрація розчиненої речовини, тобто число її молів в 1 кг розчинника.

Фізичний зміст коефіцієнта пропорційності E можна з'ясувати, прийнявши змінну величину $b(X)$ за одиницю, тобто 1 моль/кг. За цієї умови $\Delta T_{\text{кип}} = E$, тобто E — це підвищення температури кипіння одномолярного розчину. Ф. М. Рауль довів, що розчини різних речовин з однаковою молярною концентрацією в одному й тому самому розчиннику мають однакові значення $\Delta T_{\text{кип}}$. Отже, $\Delta T_{\text{кип}}$ (і, відповідно, значення E) не залежить від природи розчиненої речовини. Проте розчинам однієї й тієї самої речовини в різних розчинниках з однаковою молярною концентрацією розчиненої речовини $b(X)$ відповідають різні значення $\Delta T_{\text{кип}}$.

Отже, можна дійти висновку, що константа E залежить від природи розчинника і тому її називають **ебуліоскопічною** (від лат. ebullire — википати) **сталю розчинника**. Наприклад, для води, бензолу й оцтової кислоти значення ебуліоскопічної сталої відповідно дорівнюють 0,516, 2,57 і 3,10 К · кг/моль.

Під час охолодження розбавленого розчину кристалізація розпочинається з появи кристалу розчинника, який перебуває в рівновазі з рідким розчином. Наприклад, у разі охолодження розбавлених водних розчинів речовин утворюються кристали льоду. Рівновага між рідкою і твердою фазами встановлюється, коли тиск насиченої пари над ними однаковий. Для розчинника така рівновага встановлюється в потрійній точці. На рис. 13.3 потрійній точці відповідає температура $T_{\text{зам}}^0$, тобто температура замерзання рідкого розчинника.

Проте рідкий розчин за цієї температури не перебуватиме в рівновазі з твердою фазою, оскільки тиск насиченої пари над цими фазами неоднаковий. Ця умова виконується в точці перетину кривих BO і DE (O'), що відображають залежності тиску насиченої пари від температури відповідно над твердим розчинником (наприклад, льодом) і над розчином. Точка O' зміщена в бік нижчих температур відносно точки O (див. рис. 13.3), тобто розчин замерзає за температури $T_{\text{зам}}$ нижчої за температуру замерзання розчинника. Різниця $(T_{\text{зам}}^0 - T_{\text{зам}})$, яку позначають $\Delta T_{\text{зам}}$, називають **зниженням температури замерзання розчину**.

Зі збільшенням концентрації розчину тиск насиченої пари над ним дедалі знижується, відповідно зміщується в бік нижчих температур і точка замерзання розчину, тому

$$\Delta T_{\text{зам}} = Kb(X). \quad (13.19)$$

Коефіцієнт пропорційності K відповідає зниженню температури замерзання розчину за $b(X) = 1$ моль/кг. Вивчаючи температури замерзання розчинів, що містили різні розчинені речовини в одному й тому самому розчиннику та одну й ту саму розчинену речовину в різних розчинниках, Ф. М. Рауль дійшов

висновку, що величина K не залежить від природи розчиненої речовини, але є різною для різних розчинників, тому її було названо **кріоскопічною** (від грецьк. *κρυο* — холод) **сталого розчинника**. Наприклад, для води, бензолу та оцтової кислоти кріоскопічні сталі K дорівнюють відповідно 1,86, 5,12 і 3,90 К · кг/моль.

Проаналізувавши рівняння (13.18) та (13.19), можна дійти висновку, що $\Delta T_{\text{кип}}$ і $\Delta T_{\text{зам}}$ пропорційні числу молів розчиненої речовини. Оскільки кожен моль містить однакове число молекул ($6,022 \cdot 10^{23}$), то ці властивості розчинів залежать тільки від числа частинок розчиненої речовини. Отже,

підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання розчинів пропорційні числу частинок розчиненої речовини і не залежать від її природи.

Такого висновку дійшов Ф. М. Рауль, згодом його було названо **другим законом Рауля**.

Закони Рауля справедливі для розбавлених розчинів нелетких речовин, які в розчиненому стані не проводять електричний струм (неелектролітів).

Оскільки закони Рауля справедливі для розбавлених розчинів, значення ебуліоскопічної та кріоскопічної сталей не можна визначити експериментально для розчинів з молярною концентрацією $b = 1$ моль/л. Ці розчини вже є достатньо концентрованими, тому експериментально визначають $\Delta T_{\text{кип}}$ і $\Delta T_{\text{зам}}$ більш розбавлених розчинів, після чого за співвідношеннями (13.18) і (13.19) обчислюють значення ебуліоскопічної E та кріоскопічної K сталей.

За експериментально знайденими значеннями $\Delta T_{\text{кип}}$ і $\Delta T_{\text{зам}}$ визначають молекулярні маси розчинених речовин. Частіше використовують кріоскопічний метод, оскільки визначення $\Delta T_{\text{зам}}$ є точнішим і простішим. Для обчислення молекулярної маси (або чисельно рівної їй молярної маси) у формулу (13.19) підставимо:

$$b(X) = \frac{n(X)}{m(S)}; n(X) = \frac{m(X)}{M(X)},$$

тоді

$$\Delta T_{\text{зам}} = Kb(X) = K \frac{n(X)}{m(S)} = K \frac{m(X)}{M(X)m(S)},$$

звідки

$$M(X) = K \frac{m(X)}{\Delta T_{\text{зам}} m(S)}. \quad (13.20)$$

Слід зауважити, що в разі обчислень за рівнянням (13.20) значення $m(X)$ виражені у грамах, а $m(S)$, згідно з визначенням молярної концентрації, — в кілограмах.

§ 6. Осмос. Осмотичний тиск

З числом частинок розчиненої речовини пов'язані також деякі інші властивості розчинів.

Частинки розчиненої речовини і розчинника перебувають у безперервному хаотичному русі і рівномірно розподілюються по всьому об'єму розчину. Якщо до розчину деякої речовини додати чистий розчинник і не перемішувати його, то завдяки хаотичному руху частинок розпочнуться процеси дифузії, і розчинена речовина розподілятиметься по всьому об'єму системи. При цьому частинки розчиненої речовини дифундуватимуть з розчину в розчинник, а частинки розчинника можуть вільно переміщуватись як з розчину в розчинник, так і з розчинника в розчин.

Проте концентрація розчинника в чистому розчиннику вища, ніж у рідині, тому більшою є і швидкість дифузії частинок розчинника в розчин. Отже, концентрації компонентів зрівнюються внаслідок дифузії як частинок розчиненої речовини, так і частинок розчинника, що переміщуються в протилежних напрямках.

Ситуація дещо змінюється, якщо розчин і розчинник розділити перетинкою, крізь яку частинки розчинника проходили можуть, а частинки розчиненої речовини — ні. Такі перетинки називають **напівпроникними (мембранами)**. Вони існують у природі, їх також можна виготовити штучно. Так, напівпроникною перетинкою (мембраною) оточена кожна клітина в живих організмах. Оболонки клітини легкопроникні для води, але майже непроникні для багатьох речовин, розчинених у внутрішньоклітинній рідині. Для штучного виготовлення напівпроникних мембран використовують природні й синтетичні полімери, пористі керамічні або скляні перетинки.

Якщо розчин (наприклад, цукру у воді) і розчинник (воду) розділити перетинкою, яка пропускає молекули води і не пропускає молекули цукру, то концентрація розчину вирівнюватиметься тільки внаслідок переміщення молекул води. Молекули води можуть рухатись із розчину в розчинник і в зворотному напрямку — з води в розчин. З більшою швидкістю відбувається дифузія в розчин, де концентрація води є меншою. Внаслідок цього об'єм розчину поступово зростає, а концентрація цукру в ньому зменшується.

Переважаючу дифузію молекул розчинника крізь напівпроникну перетинку в розчин називають осмосом.

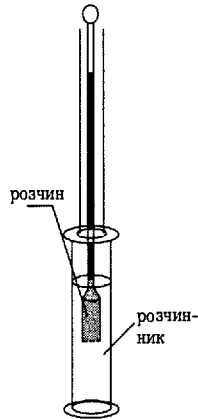


Рис. 13.4. Прилад для спостереження явища осмосу

Якщо розчин вмістити у посудину, яка вгорі переходить у вузьку вертикальну трубку, а знизу закрита напівпроникною перетинкою (рис. 13.4), то внаслідок осмосу об'єм розчину і в цьому разі збільшуватиметься, але з підняттям рівня рідини в трубці виникне надлишковий тиск (*гідростатичний тиск*). Якщо вертикальна трубка є достатньо вузькою, збільшенням об'єму розчину (а отже зменшенням концентрації розчиненої речовини) можна знехтувати. Зростання ж гідростатичного тиску є істотним. Надлишковий тиск розчину приводить до збільшення швидкості переміщення молекул води з розчину в розчинник, тобто протидіє осмосу. Коли гідростатичний тиск досягне певного значення, осмос припиниться, встановиться рівновага. Надлишковий тиск, який треба прикласти до розчину, щоб припинити осмос, називають **осмотичним тиском**.

Видатний голландський фізикохімік Я. Х. Вант-Гофф, який вивчав осмотичний тиск розчинів різних речовин за різних концентрацій і температур, дійшов висновку, що осмотичний тиск пропорційний концентрації розчину $c(X)$ та температурі і не залежить від природи розчиненої речовини та розчинника. Найцікавішим є те, що коефіцієнтом пропорційності між величиною осмотичного тиску та добутком cT є універсальна газова стала R :

$$P_{\text{осм}} = cRT, \quad (13.21)$$

де $P_{\text{осм}}$ — осмотичний тиск розчину; c — молярна концентрація розчину; T — абсолютна температура (щоб дістати $P_{\text{осм}}$ у паскалях, молярну концентрацію слід виражати в молях на кубічний метр).

Якщо в рівнянні (13.21) молярну концентрацію виразити як відношення числа молів розчиненої речовини до об'єму розчину

($c = \frac{n}{V}$), то воно набуде вигляду

$$P_{\text{осм}}V = nRT. \quad (13.22)$$

Я. Х. Вант-Гофф помітив, що за формою це рівняння збігається з рівнянням стану ідеального газу Менделєєва-Клапейрона. Звідси він дійшов висновку, який згодом дістав назву **закону Вант-Гоффа**:

осмотичний тиск розчину дорівнює тому тиску, який створила б розчинена речовина, якби вона перебувала в газоподібному стані і за тієї самої температури займала об'єм, що дорівнює об'єму розчину.

Отже, хоча механізми газового й осмотичного тиску істотно різняться, значення цих тисків чисельно дорівнюють одне одному, якщо число частинок розчиненої речовини і число молекул газу в одиниці об'єму однаково. Таким чином, осмотичний тиск, як і газовий тиск, визначається числом частинок і не залежить від їх природи.

Закон Вант-Гоффа справедливий тільки для розбавлених розчинів неелектролітів.

Явища осмосу мають величезне значення в біології, бо життєдіяльність клітин живих організмів залежить від дифузійних процесів крізь напівпроникні оболонки клітин.

У технології використовують **зворотний осмос**, який відбувається, якщо до розчину прикласти тиск, вищий за осмотичний. У цьому разі крізь напівпроникну перетинку «видавлюється» чистий розчинник. Зворотний осмос застосовують для очищення стічних вод та опріснення морської води.

Розроблено також проекти отримання енергії за рахунок осмосу, який відбувається в разі контакту природних вод з різними розчинами, наприклад прісної і морської води.

Якщо рівняння (13.22) подати у вигляді

$$P_{\text{осм}}V = \frac{m(X)}{M(X)}RT, \quad (13.23)$$

то за експериментальними значеннями осмотичного тиску можна визначати молярні маси $M(X)$ розчинених речовин. На практиці осмотичний метод найчастіше використовують для визначення молекулярних мас високомолекулярних речовин.

Розділ 14 РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

§ 1. Особливості розчинів електролітів

Закони Вант-Гоффа і Рауля підтвержені на численних прикладах розбавлених розчинів таких нелетких речовин, як сахароза, глюкоза, карбамід (сечовина), гліцерин тощо. Водночас було виявлено речовини, властивості розчинів яких значно відхилялися від усіх розглянутих закономірностей. До таких речовин належать кислоти, основи і солі. Так, експериментально отримані значення осмотичного тиску для розчинів цих речовин виявилися значно більшими від очікуваних, тобто обчислених за законом Вант-Гоффа для розчинів відповідних концентрацій. Навпаки, молярні маси кислот, основ і солей, визначені на основі результатів експериментальних вимірювань, виявилися меншими, ніж справжні. Аналогічна картина спостерігалася також і в разі застосування законів Рауля.

Так, для розчину, що містить 1 г NaCl у 100 г (0,1 кг) води, зниження температури кристалізації становить $\Delta T'_{кр} = 0,617$ К. Це майже вдвічі перевищує величину зниження температури, визначену за законом Рауля:

$$\Delta T_{кр} = \frac{Km(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})m_0} = \frac{1,86 \cdot 1}{58,45 \cdot 0,1} = 0,318 \text{ К.}$$

Справді,

$$\frac{\Delta T'_{кр}}{\Delta T_{кр}} = \frac{0,617}{0,318} = 1,94.$$

У стільки само разів реальний осмотичний тиск цього розчину виявився більшим за теоретичну величину, обчислену за законом Вант-Гоффа для розчину солі даної концентрації. Відповідно молярна маса розчиненої солі, визначена експериментально, виявилась меншою за справжню:

$$M' = \frac{Km(\text{NaCl})}{\Delta T'_{кр} m_0} = \frac{1,86 \cdot 1}{0,617 \cdot 1} = 30,15 \text{ г/моль,}$$

звідки

$$\frac{M}{M'} = \frac{58,45}{30,15} = 1,94.$$

Я. Х. Вант-Гофф запропонував ввести емпіричний поправочний множник — **ізотонічний коефіцієнт i** , який визначав би, у скільки разів реальний осмотичний тиск даного розчину $P'_{осм}$ перевищує його значення, обчислене за законом $P_{осм} = CRT$:

$$P'_{осм} = iCRT;$$

$$P'_{осм} = iP_{осм};$$

$$i = \frac{P'_{осм}}{P_{осм}}.$$

Виявилось, що введення ізотонічного коефіцієнта в рівняння законів Рауля також дає змогу застосовувати їх для розбавлених розчинів усіх речовин, у тому числі й для розчинів кислот, основ і солей:

$$\frac{\Delta P'}{P_0} = iN;$$

$$\Delta T'_{кр} = iEb(x);$$

$$\Delta T'_{зам} = iKb(x).$$

Ізотонічний коефіцієнт, фізичний зміст якого Я. Х. Вант-Гофф не з'ясував, визначали для кожного окремого розчину експериментально та обчислювали за співвідношеннями:

$$i = \frac{P'_{осм}}{P_{осм}} = \frac{\Delta P'}{\Delta P} = \frac{\Delta T'_{кип}}{\Delta T_{кип}} = \frac{\Delta T'_{кр}}{\Delta T_{кр}},$$

де значення $P'_{осм}$, $\Delta P'$, $\Delta T'_{кип}$, $\Delta T'_{кр}$ отримані експериментально, а значення $P_{осм}$, ΔP , $\Delta T_{кип}$, $\Delta T_{кр}$ обчислені за законами Вант-Гоффа і Рауля для заданих концентрацій розчинених речовин.

При цьому еспериментально знайдене значення виявлялось завжди більшим за обчислене.

Ізотонічний коефіцієнт i можна визначати за будь-яким з наведених співвідношень, тобто для даного конкретного розчину ізотонічний коефіцієнт залишається практично однаковим незалежно від експериментального методу його визначення.

У табл. 14.1 наведено значення ізотонічного коефіцієнта i , отримані Я. Х. Вант-Гоффом для розчинів деяких солей кріоскопічним методом (за зниженням температури кристалізації розчинів).

Таблиця 14.1. Значення ізотонічного коефіцієнта i для розчинів деяких солей (концентрація 0,2 моль/л)

Сіль	Зниження температури кристалізації		Ізотонічний коефіцієнт $i = \frac{\Delta T'_{кр}}{\Delta T_{кр}}$
	Експериментальне значення $\Delta T'_{кр}$	Значення, обчислене за законом Рауля $\Delta T_{кр}$	
KCl	0,673	0,372	1,81
KNO ₃	0,664	0,372	1,78
MgCl ₂	0,519	0,186	2,79
Ca(NO ₃) ₂	0,461	0,186	2,48

Для розчинів кислот, основ і солей ізотонічний коефіцієнт i завжди більший за 1. Його значення залежить від природи розчиненої речовини, її концентрації у розчині та температури. Так, для розчинів хлориду калію та оцтової кислоти за однакових умов він різний. Наприклад, для розчину KCl концентрацією 0,01 моль/л ізотонічний коефіцієнт $i = 1,94$, а для розчину CH₃COOH такої самої концентрації $i = 1,06$. Ізотонічний коефіцієнт зростає зі зменшенням концентрації розчинів і в разі безмежного розбавлення наближується до цілих чисел 2, 3, 4... Для речовин аналогічного складу граничні значення ізотонічного коефіцієнта однакові. Так, для усіх солей типу AB (наприклад, NaCl, KCN, CH₃COONa), утворених однозарядним катіоном та однозарядним аніоном, у разі сильного розбавлення їхніх розчинів ізотонічний коефіцієнт поступово наближується до 2, для солей типу AB₂ (наприклад, MgCl₂, ZnCl₂, CaCl₂) — до 3 і т. д.

Розчини кислот, основ і солей мають ще одну важливу особливість — вони здатні проводити електричний струм. Саме тому

речовини, розчини яких проводять електричний струм, називають електролітами.

Оскільки безводні електроліти, а також чиста вода за звичайних умов практично не проводять електричний струм, стає очевидним, що під час розчинення електролітів відбуваються їх

глибокі перетворення, внаслідок чого утворені розчини набувають здатності проводити електричний струм. Навпаки, розчини таких речовин, як сахароза, глюкоза, карбамід не проводять електричний струм, тому ці речовини було віднесено до **неелектролітів**, для їхніх розчинів $i = 1$.

За однакової молярної концентрації розчиненої речовини осмотичний тиск, зниження тиску насиченої пари, підвищення температури кипіння та зниження температури кристалізації розчинів електролітів завжди більші, ніж розчинів неелектролітів.

Розрізняють питому та еквівалентну електропровідності розчинів.

Питома електропровідність — це електропровідність розчину об'ємом 1 см³, який міститься між двома паралельними металевими пластинами, кожна з яких має площу 1 см². На практиці спочатку експериментально вимірюють питомий електричний опір розчину ρ , після чого обчислюють обернену до нього величину — питому електропровідність χ :

$$\chi = \frac{1}{\rho}, 1/(\text{Ом} \cdot \text{см}).$$

За даної температури питома електропровідність залежить від природи електроліту та його концентрації у розчині (рис. 14.1).

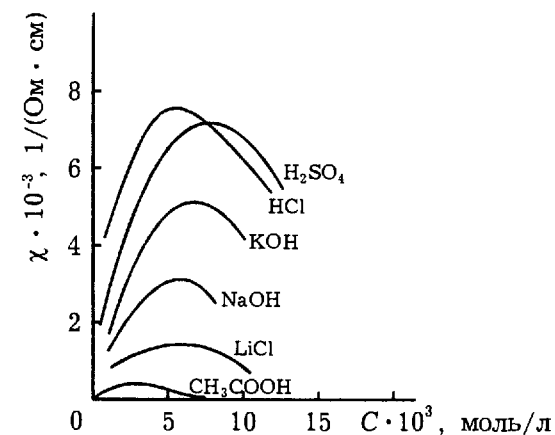


Рис. 14.1. Залежність питомої електропровідності χ розчинів електролітів від їх концентрації C

Для вивчення розчинів електролітів доцільніше використовувати запроваджену російським фізиком Е. Х. Ленцем (1804–1865) еквівалентну електропровідність λ .

Еквівалентна електропровідність — це електропровідність розчину, який містить 1 моль еквівалентів розчиненої речовини і займає об'єм між двома паралельними металевими пластинами, відстань

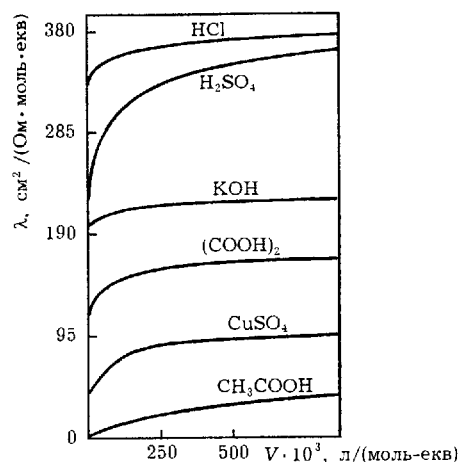


Рис. 14.2. Залежність еквівалентної електропровідності λ розчинів електролітів від їх розбавлення V за температури $23\text{ }^\circ\text{C}$

де V — об'єм, який займає розчин 1 моль еквівалентів електроліту, л.

§ 2. Основи теорії електролітичної дисоціації

Вивчаючи властивості розчинів електролітів, шведський фізикохімік С. А. Арреніус звернув увагу на тісний зв'язок між здатністю розчинів кислот, основ і солей проводити електричний струм і їх систематичним відхиленням від законів Вант-Гоффа і Рауля.

За законами Вант-Гоффа і Рауля, осмотичний тиск $P_{\text{осм}}$, а також зниження тиску насиченої пари ΔP , температури кристалізації $\Delta T_{\text{кр}}$ і підвищення температури кипіння $\Delta T_{\text{кип}}$ залежать тільки від числа частинок розчиненої речовини в розчині. Саме тому природним було припущення, що отримані експериментально вищі значення цих величин у розчинах електролітів порівняно з еквімолекулярними розчинами неелектролітів є наслідком тільки збільшення числа частинок у розчині.

Для пояснення причин утворення в розчинах електролітів більшого числа частинок порівняно з числом розчинених молекул, а також здатності таких розчинів проводити електричний струм С. А. Арреніус у 1887 р. запропонував *теорію електролітичної дисоціації*.

Суть теорії електролітичної дисоціації полягає у тому, що молекули електролітів під час розчинення у воді розкладаються на позитивно і негативно заряджені іони. При цьому суми позитивних і негативних зарядів іонів є однаковими, тому розчини загалом залишаються електронейтральними.

між якими становить 1 см. Отже, об'єм розчину між електродами не лімітується. На відміну від питомої електропровідності еквівалентна електропровідність зростає в міру розбавлення розчину (нагадаємо, що розчин завжди містить однакову кількість речовини — 1 моль еквівалентів) і поступово наближується до певної граничної величини λ_∞ (рис. 14.2).

Питома та еквівалентна електропровідності зв'язані між собою співвідношенням

$$\lambda = \chi V, \text{ л} / (\text{Ом} \cdot \text{см} \cdot \text{моль-екв}),$$

Оскільки одиниця еквівалентної електропровідності χ має розмірність $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, то для узгодження переведемо літри в кубічні сантиметри. Тоді

$$\lambda = 1000 \chi V, \text{ см}^2 / (\text{Ом} \cdot \text{моль-екв}),$$

тивних і негативних зарядів іонів є однаковими, тому розчини загалом залишаються електронейтральними.

Найважливішим у теорії Арреніуса було твердження про те, що електроліти розкладаються на іони не під дією електричного струму (як хіміки вважали на той час), а в процесі самого їх розчинення незалежно від того, чи пропускають крізь розчин електричний струм. Це положення ґрунтується на значеннях ізотонічного коефіцієнта, який вимірюють методами (кріоскопічним, ебуліоскопічним, осмотичним), що не потребують пропускання електричного струму.

Процес розщеплення електролітів на іони в середовищі полярних розчинників називають *електролітичною дисоціацією* (або іонізацією).

Внаслідок цього в розчині збільшується число частинок, що й зумовлює збільшення ізотонічного коефіцієнта. Електричний струм у розчинах електролітів виникає внаслідок спрямованого переміщення іонів до відповідних електродів. Позитивно заряджені іони, які прямують до негативно зарядженого електрода — *катода*, було названо *катіонами*, негативно заряджені іони, які прямують до негативно зарядженого електрода — *анода*, — *аніонами*. На електродах вони можуть розряджатися, внаслідок чого втрачають свої характерні властивості.

Отже, ізотонічний коефіцієнт i показує, у скільки разів збільшується число частинок у розчинах електролітів внаслідок їх дисоціації. У цьому полягає його фізичний зміст.

Електроліти можна визначити як хімічні речовини, які у розчині дисоціюють на іони. Якби електроліти повністю розщеплювалися на окремі іони, то число частинок у їхніх розчинах зросло б у ціле число разів (внаслідок повної дисоціації електроліту на два іони ізотонічний коефіцієнт i дорівнював би 2, на три іони — 3 і т. д.). У реальних розчинах ізотонічний коефіцієнт, визначений експериментально, завжди менший від таких цілих чисел і лише наближається до них у разі нескінченного розбавлення. Крім цього, еквімолярні розчини різних подібних між собою електролітів мають неоднакові значення коефіцієнта i . Це свідчить про різну здатність речовин до дисоціації на іони. Врахувавши це, С. А. Арреніус дійшов висновку, що дисоціація електролітів у розчинах відбувається частково й оборотно.

Для кількісної характеристики процесу дисоціації електролітів було запроваджене поняття ступеня електролітичної дисоціації.

Ступінь електролітичної дисоціації α — це відношення числа молекул, які розщепилися на іони $N_{\text{дис}}$, до числа розчинених молекул N :

$$\alpha = \frac{N_{\text{дис}}}{N}$$

Тобто ступінь електролітичної дисоціації α — це частка молекул електроліту, які розщепилися на іони. Значення α для електролітів змінюється від 0 до 1. Природно, що в разі неелектролітів, які не зазнають дисоціації у розчинах ($N_{\text{дис}} = 0$), $\alpha = 0$.

Ступінь дисоціації та ізотонічний коефіцієнт взаємозв'язані, що зумовлено спільністю причин їх виникнення — електролітичною дисоціацією електролітів.

Розглянемо розчин, який містить N молекул електроліту, кожна з яких може розщепитися на m іонів. Якщо ступінь дисоціації дорівнює α , то число молекул, які розщепилися на іони, дорівнюватиме $N_{\text{дис}} = \alpha N$. Тоді число іонів у розчині становитиме $\alpha N m$, а число недисоційованих молекул

$$N_{\text{недис}} = N - N_{\text{дис}} = N - \alpha N = N(1 - \alpha).$$

Отже, загальне число частинок (молекул та іонів) у розчині дорівнюватиме:

$$\alpha N m + N(1 - \alpha) = N[1 + \alpha(m - 1)].$$

Відношення загального числа частинок у розчині до числа розчинених молекул електроліту визначає ізотонічний коефіцієнт:

$$i = \frac{N[1 + \alpha(m - 1)]}{N} = 1 + \alpha(m - 1),$$

тоді

$$\alpha = \frac{i - 1}{m - 1}.$$

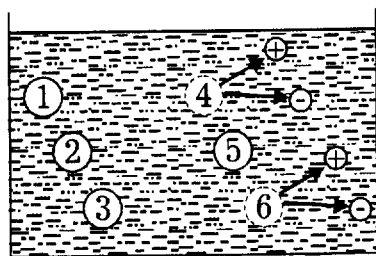


Рис. 14.3. Ілюстрація до визначення змісту ізотонічного коефіцієнта та ступеня електролітичної дисоціації

Сказане ілюструє рис. 14.3 для шести розчинених молекул електроліту, дві з яких розщепилися на іони ($m = 2$):

$$i = \frac{8}{6} = 1 \frac{1}{3};$$

$$\alpha = \frac{2}{6} = \frac{1}{3}.$$

Ступінь дисоціації можна визначити не тільки за значенням ізотонічного коефіцієнта i , який досить легко вимірюється експериментально, а й за допомогою вимірювань еквівалентної електропровідності розчинів електролітів. Оскільки електричний струм у розчинах переноситься іонами, то величина еквівалентної електропровідності залежить від числа іонів, які утворилися внаслідок дисоціації 1 моль еквівалентів взятого електроліту, тому еквівалентна електропровідність λ має бути прямо пропорційною ступеню електролітичної дисоціації α . У разі розбавлення розчинів ступінь дисоціації електроліту зростає, у зв'язку з чим збільшується й еквівалентна електропровідність (див. рис. 14.2). За нескінченного розбавлення, коли концентрація розчину наближається до нуля ($C \rightarrow 0$), ступінь дисоціації наближається до одиниці ($\alpha \rightarrow 1$). У цьому разі розщеплення електроліту на іони наближається до повного, а еквівалентна електропровідність — до свого граничного (максимального) значення λ_{∞} . Оскільки

$$\lambda = \text{const } \alpha,$$

а в дуже розбавлених розчинах $\alpha = 1$, тобто $\text{const} = \lambda_{\infty}$, то отримаємо співвідношення

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}.$$

Останній вираз означає, що ступінь дисоціації електроліту можна визначати за відношенням еквівалентної електропровідності при даному розбавленні до еквівалентної електропровідності за нескінченного розбавлення розчину.

Значення ступеня дисоціації α , отримані за даними вимірювань еквівалентної електропровідності розчинів, добре збігаються зі значеннями α для тих самих розчинів, що було визначено за ізотонічними коефіцієнтами i , знайденими криоскопічним та іншими методами. Це підтвердило справедливості положень теорії електролітичної дисоціації Арреніуса.

§ 3. Роль розчинника у процесі дисоціації

С. А. Арреніус вважав, що іони, які утворилися внаслідок дисоціації електролітів, існують у розчині окремо від молекул розчинника. Як прихильник «фізичної» теорії розчинів, він не враховував взаємодії розчинених речовин з розчинником і розглядав розчини електролітів як механічні суміші, що складаються з молекул розчинника та іонів.

Дію розчинника він пов'язував лише з його відносною діелектричною проникністю ϵ , яка характеризує здатність розчинника зменшувати силу електростатичного притягання між катіонами та аніонами.

Нагадаємо, що **відносна діелектрична проникність** — це величина, яка показує у скільки разів сила електростатичної взаємодії двох зарядів у даному середовищі менша, ніж у вакуумі. Наприклад, для води $\epsilon = 81$ (див. с. 197).

Проте, виходячи з такого припущення, неможливо було пояснити, чому одні речовини дисоціюють на іони у певному розчиннику, а інші — ні, чому одна й та сама речовина дисоціює в одному розчиннику і не дисоціює в іншому. Теорія Арреніуса не враховувала усіх процесів у розчинах і тому була неспроможна відповісти на важливі питання самого змісту явища дисоціації.

Поглядам С. А. Арреніуса протистояла *хімічна, або гідратна, теорія розчинів* Д. І. Менделєєва, в основу якої було покладено уявлення про хімічну взаємодію розчиненої речовини з розчинником. Правильне тлумачення процесу іонізації молекул електrolітів у розчинах стало можливим лише на основі поєднання уявлень С. А. Арреніуса і хімічної теорії розчинів Д. І. Менделєєва.

У 1891 р. російський фізикохімік І. О. Каблуков виступив із твердженням, що ці теорії не суперечать, а доповнюють одна одну, оскільки дисоціація відбувається внаслідок сольватації. На його думку, вода, розкладаючи молекули розчиненого тіла, утворює з іонами нестійкі сполуки, що перебувають у дисоційованому стані. С. А. Арреніус вважав, що іони вільно рухаються подібно до тих окремо взятих атомів, які виникають під час дисоціації молекул галогенів за високої температури. З погляду І. О. Каблукова, у водних розчинах містяться не вільні,



Іван Олексійович Каблуков

Іван Олексійович Каблуков (1857–1942) — відомий російський фізикохімік. Наукові дослідження здебільшого присвячені електрохімії неводних розчинів. Його праця «Сучасні теорії розчинів (Вант-Гоффа і Арреніуса) у зв'язку з вченням про хімічну рівновагу» справила великий вплив на розвиток фізичної хімії та сприяла розвитку теорії електролітичної дисоціації. Вивчав (1889–1891) електропровідність електrolітів у органічних розчинниках. Установив аномальну електропровідність неводних розчинів електrolітів та її зростання у разі додавання води до спиртових розчинів. Автор положення про хімічну взаємодію між розчинником і розчиненою речовиною. Започаткував зближення фізичної і хімічної теорії розчинів. Незалежно від В. О. Кістяківського (1865–1952) запровадив уявлення про сольватацію іонів.

а гідратовані іони, причому саме гідратація і є основною причиною дисоціації молекул. Енергія, яка потрібна для перебігу процесу дисоціації, більшою чи меншою мірою компенсується енергією, що виділяється внаслідок гідратації іонів. Подальший розвиток науки підтвердив справедливість поглядів І. О. Каблукова.

Сучасне розуміння процесів дисоціації електrolітів на іони утвердилося тільки в результаті розвитку вчення про хімічний зв'язок та з'ясування електронної будови і властивостей іонів.

Розщеплення на іони можуть зазнавати електrolіти як з іонним, так і з полярним ковалентним зв'язком.

Коли тверда речовина з іонним зв'язком розчиняється у полярному розчиннику, відбувається сольватація його іонів, що супроводжується виділенням енергії сольватації. Внаслідок цього зв'язки між іонами розриваються, і сольватовані (тобто оточені приєднаними молекулами розчинника) іони переходять у розчин. Терміну *сольватація* (у воді — *гідратація*) відповідає вся сукупність процесів, які відбуваються під час взаємодії розчинених частинок з молекулами розчинника. У разі розчинення, наприклад, іонного кристала хлориду калію у воді іони калію та хлору, розміщені на поверхні кристала у вузлах кристалічної ґратки, спочатку гідратуються, а потім переходять у розчин.

Розглянуті уявлення підтверджують інтенсивну взаємодію між молекулами розчинника та іонами як у процесі розчинення, так і в самому розчині. Її характеризують величиною **ентальпії (теплоти) сольватації** $\Delta H_{\text{сольв}}$, а якщо розчинник вода — **гідратації** $\Delta H_{\text{гідр}}$.

Теплота гідратації — це та кількість теплоти, яка виділяється внаслідок переходу 1 моль іонів з вакууму у водний розчин.

Теплоту гідратації можна обчислити, скориставшись довідковими значеннями стандартних ентальпій утворення для інших процесів. Дійсно, розчинення іонного кристала можна розглядати як двостадійний процес — руйнування кристалічної ґратки з утворенням ізольованих іонів та їх гідратації. Тоді, за законом Гесса, теплота розчинення ΔH_p дорівнюватиме алгебричній сумі ентальпії руйнування кристалічної ґратки ΔH_{gr} (тобто енергії кристалічної ґратки) та ентальпії гідратації іонів $\Delta H_{\text{гідр}}$:

$$\Delta H_p = \Delta H_{gr} + \Delta H_{\text{гідр}}$$

Звідки

$$\Delta H_{\text{гідр}} = \Delta H_p - \Delta H_{gr}$$

360 РОЗЧИННИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Значення енергій кристалічних ґраток відомі для багатьох іонних сполук, а теплоту розчинення визначають експериментально. За наведеним вище рівнянням отримують сумарне значення ентальпій гідратації катіона та аніона, виходячи з якого ентальпію гідратації даного іона можна обчислити, якщо відома ентальпія гідратації протилежно зарядженого іона.

Природно, що теплота гідратації іонів закономірно зростає в міру зменшення їхніх радіусів, наприклад:

Іон	Cs ⁺	Rb ⁺	K ⁺	Na ⁺	Li ⁺
Радіус іона r_i , пм	165	149	133	98	68
Теплота гідратації ΔH_{298}^0 гідр, кДж/моль	-280,3	-313,8	-338,9	-422,6	-531,4

особливо, коли одночасно зі зменшенням радіуса іона зростає його заряд, наприклад:

Іон	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺
Радіус іона r_i , пм	98	74	57
Теплота гідратації ΔH_{298}^0 гідр, кДж/моль	-422,6	-1953,9	-4694,5

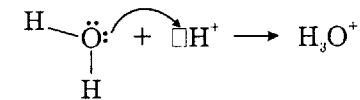
Руйнування кристалічної ґратки з утворенням вільних іонів є ендотермічним процесом ($\Delta H_{гр} > 0$), а гідратація (сольватація) іонів — екзотермічним ($\Delta H_{гідр} < 0$), тому залежно від співвідношення теплот $\Delta H_{гр}$ і $\Delta H_{гідр}$ розчинення іонного кристала може супроводжуватися як виділенням (коли $|\Delta H_{гідр}| > |\Delta H_{гр}|$), так і поглинанням (коли $|\Delta H_{гр}| > |\Delta H_{гідр}|$) теплоти.

Роль гідратації у процесах електролітичної дисоціації іонних сполук можна проілюструвати на прикладі розчинення кристала KCl у воді. Розщеплення цієї солі на окремі іони потребує великої кількості енергії, яка становить $\Delta H_{гр}^0 = 711,28$ кДж/моль. У разі розчинення KCl у воді основним джерелом компенсації цих енергетичних затрат є гідратація іонів, яка супроводжується виділенням енергії ($\Delta H_{гідр}^0(K^+) = -338,90$ кДж/моль, $\Delta H_{гідр}^0(Cl^-) = -351,46$ кДж/моль). Решта енергії, потрібної для відщеплення іонів від кристала ($711,28 - (-338,90 - 351,46) = 20,92$ кДж/моль), компенсується за рахунок ентропійного чинника ($\Delta S > 0$), внаслідок чого розчинення супроводжується поглинанням теплоти з навколишнього середовища, $\Delta H_{розц}^0(KCl) = +20,92$ кДж/моль. Отже, велика кількість теплоти, яка виділяється внаслідок гідратації іонів KCl, значною мірою компенсує енергію ендотермічного процесу розриву зв'язків між іонами.

Навпаки, розчинення кристалічного KOH супроводжується виділенням теплоти, оскільки руйнування його кристалічної ґратки потребує менших затрат енергії $\Delta H_{гр}^0 = 790,5$ кДж/моль, ніж її виділяється внаслідок гідратації іонів $\Delta H_{гідр}^0(KOH) = -849,4$ кДж/моль ($\Delta H_{гідр}^0(K^+) = -338,9$ кДж/моль, $\Delta H_{гідр}^0(OH^-) = -510,5$ кДж/моль).

Сольватація іонів посилюється в міру збільшення полярності молекул розчинника та їх здатності до поляризації під впливом електричного поля іонів.

Якщо дисоціація відбувається в розчинниках, молекули яких здатні до утворення водневих або донорно-акцепторних зв'язків, то такий характер взаємодії молекул розчинника з частинками електроліту може істотно впливати на перебіг процесу. Це стерігається, наприклад, у розчинах фтороводню HF у воді. Сольватація також забезпечує стабілізацію іонів у розчині та утруднює зворотний процес їх сполучення. Так, іон H^+ , що має вільну 1s-орбіталь, легко сполучається з молекулою води, атом кисню якої має неподілені пари електронів. Внаслідок донорно-акцепторної взаємодії утворюється іон гідроксонію:



Далі іон гідроксонію приєднує деяку кількість молекул води й утворює в розчинах гідрати, з яких найміцнішим є гідрат з трьома молекулами води $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Отже, іон водню H^+ у розчинах у вільному стані не існує, тому, коли йдеться про іон водню у водних розчинах, розуміють саме іон гідроксонію, хоча під час складання рівнянь дисоціації його умовно позначають H^+ .

Аналогічно молекули води під час взаємодії з іонами металів здатні утворювати досить стійкі аквакомплекси, наприклад: $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$.

Молекули з полярними зв'язками також дисоціюють на іони у розчинах. На першій стадії полярні молекули гідратуються, внаслідок чого їхні зв'язки подовжуються і врешті вони розщеплюються на іони (рис. 14.4). Як і під час дисоціації іонних сполук, утворені іони перебувають у розчині в гідратованому стані.

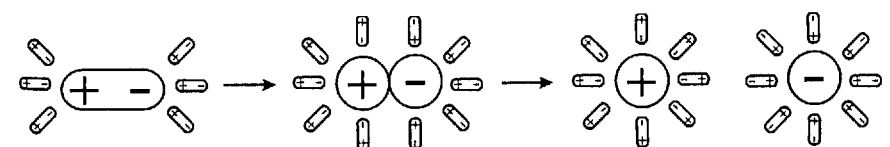


Рис. 14.4. Схема дисоціації полярних молекул у розчині

У малополярних розчинниках енергія взаємодії полярних молекул розчиненої речовини з молекулами розчинника може бути недостатньою, і тоді дисоціація на іони не відбувається. Так, у бензолі молекули хлороводню практично не розщеплюються на іони.

Здатність сполук типу ROH дисоціювати на іони у розчинах істотно залежить від полярності зв'язків. Якщо полярність зв'язку $\text{O}-\text{H}$ більша, ніж полярність зв'язку $\text{R}-\text{O}$, то сполука дисоціює з відщепленням протона H^+ , і такі електроліти називають *кислотами*. Наприклад, у молекулі HNO_3 (HONO_2), виходячи зі значень електронегативностей елементів, зв'язок $\text{O}-\text{H}$ є більш полярним, тому під дією молекул води азотна кислота дисоціює на іони H^+ і NO_3^- . Якщо у сполуці ROH полярнішим є зв'язок $\text{R}-\text{O}$, то дисоціація відбувається з відщепленням іонів OH^- , і такі електроліти називають *основами*. Наприклад, у гідроксиді натрію більш полярним є зв'язок $\text{Na}-\text{O}$, тому під час розчинення NaOH утворюються іони Na^+ і OH^- . Якщо у сполуці ROH полярність зв'язку $\text{R}-\text{O}$ близька до полярності зв'язку $\text{O}-\text{H}$, то дисоціація може відбуватися з відщепленням як іонів водню, так і іонів гідроксилу. Такі сполуки називають *амфотерними*. Наприклад, під час дисоціації йодноватистої кислоти HOI можуть утворюватися як іони H^+ і OI^- , так й іони I^+ і OH^- .

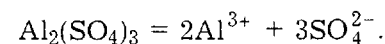
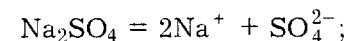
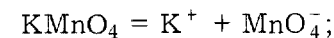
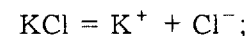
§ 4. Слабкі та сильні електроліти. Коефіцієнт активності

Електроліти можна розділити на дві групи: слабкі та сильні електроліти.

Слабкі електроліти характеризуються малими значеннями ступеня дисоціації та низькою електропровідністю розчинів. До них належать: переважна більшість органічних та багато неорганічних кислот (наприклад, CH_3COOH , H_2S , HCN , H_2CO_3 , H_2SiO_3), аміак, органічні аміни та деякі інші сполуки. Під час розчинення у воді вони лише частково дисоціюють на іони, а основне число їхніх молекул перебуває в розчині в недисоційованому стані.

Сильні електроліти практично повністю дисоціюють на іони, їхні розчини характеризуються порівняно високою електропровідністю. До таких електролітів належать: частина неорганічних кислот (наприклад, HCl , HBr , HI , HClO_4 , HNO_3 , H_2SO_4), сильні основи (гідроксиди лужних, лужноземельних та деяких інших металів) і майже всі солі. Дослідженнями оптичних та спектральних властивостей останніх була доведена відсутність у них недисоційованих молекул. Наприклад, молекули таких солей, як KCl , Na_2SO_4 , KMnO_4 , відсутні не лише в розчинах, а й у кри-

сталічному стані. Отже, сильні електроліти в розчинах дисоціюють практично необоротно:



З цієї причини можна було б очікувати, що для розчинів сильних електролітів ізотонічний коефіцієнт i матиме своє максимальне значення (наприклад, для розчину KCl $i = 2$) не тільки у нескінченно розбавлених розчинах, а й за вищих концентрацій розчину солі. Крім того, внаслідок повної дисоціації сильних електролітів еквівалентна електропровідність їхніх розчинів мала б не залежати від ступеня розбавлення. Насправді ж ці, здавалося б, логічні припущення не справджуються. Так, для розчинів KCl ізотонічний коефіцієнт i виявляється меншим за 2 і наближується до 2 лише за умови сильного розбавлення розчину. Одночасно збільшується еквівалентна електропровідність, яка поступово наближується до свого граничного значення λ_∞ .

Причина цього полягає в електростатичному притяганні між сольватованими іонами протилежного знака, яке спостерігається в розчинах сильних електролітів.

У дуже розбавлених розчинах позитивно та негативно заряджені іони настільки віддалені один від одного, що між ними електростатичне притягання практично відсутнє. У таких розчинах ізотонічний коефіцієнт i та еквівалентна електропровідність наближуються до своїх граничних значень. Зменшення взаємного притягання іонів у міру розбавлення розчину створює такий самий ефект, начебто в розчині зростає ступінь дисоціації електроліту.

Зі збільшенням концентрації розчинів відстань між іонами зменшується, внаслідок чого зростають взаємне притягання різнойменно заряджених іонів та взаємне відштовхування однойменно заряджених іонів. Врешті-решт кожен іон виявляється оточеним іонами протилежного знака, так званою *іонною атмосферою*. Це приводить до рівномірного розподілу іонів по всьому об'єму розчину, подібно до того, як вони розміщені в іонних кристалах, тільки на більшій відстані один від одного. Внаслідок такої електростатичної взаємодії рух кожного іона гальмується іонами протилежного знака. Це спричинює те, що ефективна

концентрація іонів у розчині виявляється меншою від їх загальної концентрації, тому й експериментально отримані значення ізотонічного коефіцієнта та електричної провідності також менші.

У розчинах з великою концентрацією сильних електролітів відбувається асоціація іонів за рахунок їх взаємного притягання та сольватації. Вона посилюється в міру зростання зарядів іонів і супроводжується утворенням іонних асоціатів катіонів з аніонами різного складу (іонних пар, трійок тощо), наприклад K^+A^- , $K^+A^-K^+$, $A^-K^+A^-$.

Для вираження ефективної концентрації іонів у розчинах електролітів американський фізикохімік Г. Н. Льюїс запровадив поняття активної концентрації, яку було названо **активністю іонів**. Активність іонів a зв'язана з їхньою концентрацією залежністю

$$a = fC,$$

де f — коефіцієнт активності, який враховує електростатичну міжіонну взаємодію у розчинах і характеризує відхилення властивостей розчинів концентрацією C від властивостей нескінченно розбавлених розчинів.

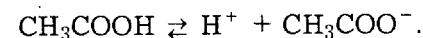
Коефіцієнт активності $\left(f = \frac{a}{C}\right)$ використовують для опису властивостей розчинів електролітів замість ступеня електролітичної дисоціації $\left(\alpha = \frac{C_{\text{дис}}}{C}\right)$. Це зумовлено тим, що для сильних електролітів, які повністю дисоціюють на іони, поняття ступеня електролітичної дисоціації втрачає свій зміст, тому коефіцієнт активності f називають ще *уявним ступенем дисоціації*. Експериментально його визначають аналогічно ступеню електролітичної дисоціації α для слабких електролітів, зокрема криоскопічним методом, а також за даними вимірювань еквівалентної електропровідності розчинів та тиску насиченої пари над ними:

$$f = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}; \quad f = \frac{i-1}{m-1}$$

У сильно розбавлених розчинах електролітів їх протилежно заряджені іони не зазнають значного електростатичного притягання, тому в міру наближення до такого стану, коли $f \rightarrow 1$, значення активності іонів a наближується до значення концентрації електроліту.

§ 5. Дисоціація слабких електролітів

Слабкі електроліти дисоціюють частково й оборотно — у розчині одночасно містяться недисоційовані молекули та іони. Між молекулами та іонами встановлюється рівновага, що характеризується константою рівноваги, яку називають **константою електролітичної дисоціації**. Наприклад, оборотна дисоціація оцтової кислоти відбувається за схемою

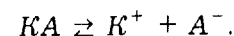


Константа електролітичної дисоціації оцтової кислоти має вигляд:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]},$$

де $[H^+]$, $[CH_3COO^-]$, $[CH_3COOH]$ — рівноважні концентрації іонів та недисоційованих молекул оцтової кислоти.

Загалом дисоціацію слабого бінарного електроліту KA можна записати так:



Йому відповідає константа дисоціації:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]}.$$

Константа електролітичної дисоціації, як і константа рівноваги, залежить від природи електроліту та розчинника, а також від температури, але не залежить від концентрації електроліту та його іонів у розчині.

Константа електролітичної дисоціації є характерною величиною для даних електроліту та розчинника і залежить лише від температури. Вона кількісно визначає здатність електроліту до дисоціації на іони і характеризує його силу: чим більша константа електролітичної дисоціації, тим повніше дисоціює електроліт і, відповідно, тим він сильніший. Наближено вважають, що для дуже слабких електролітів $K_{\text{дис}} < 10^{-10}$, для слабких електролітів $K_{\text{дис}} = 10^{-10} \dots 10^{-5}$, для електролітів середньої сили $K_{\text{дис}} = 10^{-4} \dots 10^{-2}$.

З підвищенням температури константа електролітичної дисоціації слабких електролітів змінюється незначно, причому для

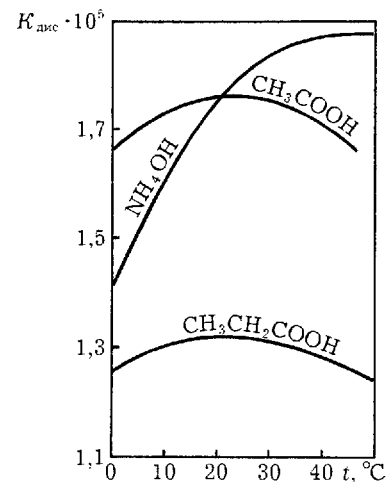


Рис. 14.5. Залежність константи електролітичної дисоціації водних розчинів слабких електродитів від температури

багатьох речовин залежність зміни константи дисоціації від температури проходить через максимум (рис. 14.5). Це пояснюють тим, що значення теплових ефектів дисоціації досить невеликі, і внаслідок нагрівання змінюються не лише значення теплових ефектів, а й їхній знак, що зумовлено різним впливом температури на процес гідратації нейтральних молекул та іонів електроліту в розчині.

Для характеристики дисоціації слабого електроліту використовують також поняття ступеня дисоціації α . Значення $K_{\text{дис}}$, C та α можна зв'язати на підставі таких міркувань. За рівнянням для визначення ступеня електролітичної

дисоціації $\alpha = \frac{C_{\text{дис}}}{C}$ можна знайти

концентрацію молекул, які продисоціювали: $C_{\text{дис}} = \alpha C$. Зрозуміло, що для бінарного електроліту саме стільки утвориться катіонів K^+ та аніонів A^- у розчині, тобто

$$[K^+] = [A^-] = C_{\text{дис}} = \alpha C.$$

Тоді рівноважна концентрація непродисоційованих молекул електроліту, які залишилися в розчині, дорівнюватиме різниці між вихідною концентрацією речовини і концентрацією молекул, які продисоціювали:

$$[KA] = C - C_{\text{дис}} = C - \alpha C = C(1 - \alpha).$$

Якщо підставити визначені концентрації іонів та молекул у рівняння для визначення константи електролітичної дисоціації електроліту, отримаємо вираз

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C,$$

яке дістало назву **закону розбавлення Оствальда**. Суть його полягає в тому, що в разі розбавлення розчину його концен-

трація C зменшується, а ступінь дисоціації електроліту α зростає так, що загалом значення $K_{\text{дис}}$ залишається сталим.



Вільгельм Фрідріх Оствальд

Вільгельм Фрідріх Оствальд (1853–1932) — видатний німецький фізикохімік, один із засновників фізичної хімії. Наукові праці присвячені переважно розвитку теорії електролітичної дисоціації, кінетиці та каталізу. Вивчав (1884–1886) умови хімічних рівноваг і встановив кількісні співвідношення між електропровідністю розчинів кислот і їх каталітичною активністю. Вперше зв'язав причини кислотного каталізу з особливою роллю водневого атома кислот. Розробив основи теорії кислотно-основного каталізу та кольорових індикаторів. Автор закону (1888), який відбиває залежність електропровідності розбавлених розчинів бінарних електролітів та їхньої реакційної здатності від концентрації (закон розбавлення Оствальда). Запропонував електрохімічний спосіб визначення основності кислот. Відкрив явище автокаталізу. Встановив зв'язок між хімічною термодинамікою, кінетикою та каталізом. Лауреат Нобелівської премії (1909).

Для розчинів слабких електролітів, які дуже малою мірою дисоціюють на іони, ступінь електролітичної дисоціації $\alpha \ll 1$. Тому рівняння розбавлення Оствальда можна спростити (оскільки за таких умов $1 - \alpha \approx 1$):

$$K_{\text{дис}} \approx \alpha^2 C,$$

звідки

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{C}}.$$

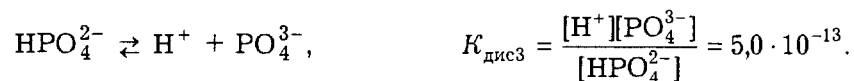
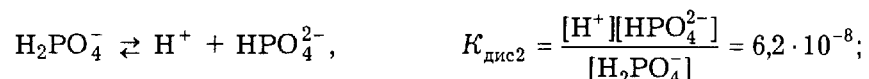
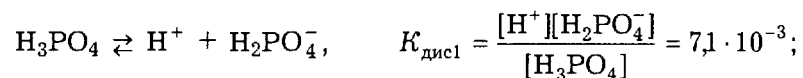
Це співвідношення відбиває залежність ступеня електролітичної дисоціації слабого електроліту від його концентрації у розчині: чим менша концентрація речовини (більш розбавлений розчин), тим вищий ступінь її електролітичної дисоціації α , оскільки константа електролітичної дисоціації $K_{\text{дис}}$ є сталою величиною.

Якщо у вираз закону розбавлення підставити $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$, то дістанемо співвідношення

$$K_{\text{дис}} = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_{\infty} \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}\right)} = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_{\infty} (\lambda_{\infty} - \lambda)}.$$

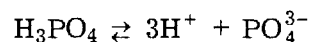
За цим рівнянням можна обчислювати константи дисоціації слабких електролітів, експериментально визначивши еквівалентну електропровідність їхніх розбавлених розчинів.

Слабкі електроліти, які під час дисоціації здатні утворити більш ніж два іони, дисоціюють ступінчасто, причому перебіг кожного ступеня описується рівнянням електролітичної дисоціації бінарного електроліту і характеризується власною константою. У розчинах таких речовин устанавлюються складні рівноваги, в яких беруть участь іони різних складу та заряду. Наприклад, розчини трьохосновної ортофосфорної кислоти дисоціюють за трьома ступенями, кожному з яких відповідає власна константа дисоціації:



У разі ступінчастої дисоціації електролітів розщеплення за попереднім ступенем завжди відбувається значно більшою мірою, ніж за наступними, тобто $K_{\text{дис1}} > K_{\text{дис2}} > K_{\text{дис3}}$. Це зумовлено тим, що на першому ступені дисоціації іон H^+ долає силу притягання тільки одного негативного заряду (H_2PO_4^-), на другому — двох негативних зарядів (HPO_4^{2-}), на третьому — трьох (PO_4^{3-}).

Сумарне рівняння дисоціації ортофосфорної кислоти



не відображає наявності в розчині іонів $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ та HPO_4^{2-} , концентрація яких набагато більша, ніж іонів PO_4^{3-} . Тому сумарні рівняння дисоціації електролітів такого типу записуються рідко. Сумарному рівнянню електролітичної дисоціації відповідає сумарна константа дисоціації

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+]^3[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]},$$

яка дорівнює добутку ступінчастих констант ($K_{\text{дис}} = K_{\text{дис1}}K_{\text{дис2}}K_{\text{дис3}}$).

Константи дисоціації деяких кислот наведено в табл. 14.2.

Таблиця 14.2. Константи йонізації деяких кислот для рівноваги $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ (за температури 298,15 К)

Кислота	Формула	$K_{\text{к}}$	$\text{p}K = -\lg K_{\text{к}}$
Азотиста	HNO_2	$4,06 \cdot 10^{-4}$	3,4
Азотна	HNO_3	$4,36 \cdot 10$	-1,64
Борна	H_3BO_3	$5,8 \cdot 10^{-10}$	9,24
Вугільна	H_2CO_3	$K_{\text{дис1}}$	$4,27 \cdot 10^{-7*}$
		$K_{\text{дис2}}$	$4,68 \cdot 10^{-11}$
Оцтова	CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Пероксид водню	H_2O_2	$2,24 \cdot 10^{-12}$	11,7
Сірчиста	H_2SO_3	$K_{\text{дис1}}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
		$K_{\text{дис2}}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$
Сірчана	H_2SO_4	$K_{\text{дис1}}$	$1 \cdot 10^3$
		$K_{\text{дис2}}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Сірководнева	H_2S	$K_{\text{дис1}}$	$1 \cdot 10^{-7}$
		$K_{\text{дис2}}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$
Ортофосфорна	H_3PO_4	$K_{\text{дис1}}$	$7,52 \cdot 10^{-3}$
		$K_{\text{дис2}}$	$6,31 \cdot 10^{-8}$
		$K_{\text{дис3}}$	$1,26 \cdot 10^{-12}$
Хлорнуватиста	HClO	$3,2 \cdot 10^{-8}$	7,5
Хлориста	HClO_2	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,97
Хлорнувата	HClO_3	$\sim 10^3$	~ -3
Хлорна	HClO_4	$\sim 10^{10}$	~ -10

* Це уявні константи дисоціації; вони віднесені до загальної кількості CO_2 у розчині, істинне значення $K_1 = 1,32 \cdot 10^{-4}$ (за температури 25 °С).

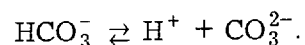
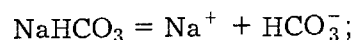
Аналогічне співвідношення констант характерне і в разі ступінчастої дисоціації багатокислотних основ, у яких іон OH^- відщеплюється від однозарядного катіона порівняно легше, ніж від багатозарядних (табл. 14.3).

Таблиця 14.3. Константи іонізації деяких основ (за температури 298,15 К)

Основа	Формула	$K_{осн}$	$pK = -\lg K_{осн}$	
Гідроксид алюмінію $K_{дис3}$	$Al(OH)_3$	$1,38 \cdot 10^{-9}$	8,86	
Розчин аміаку	$NH_3 + H_2O$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,755	
Гідроксид барію $K_{дис2}$	$Ba(OH)_2$	$2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64	
Розчин гідразину	$N_2H_4 + H_2O$	$9,3 \cdot 10^{-7}$	6,03	
Розчин гідроксиламіну	$NH_2OH + H_2O$	$8,9 \cdot 10^{-9}$	8,05	
Гідроксид заліза(II) $K_{дис2}$	$Fe(OH)_2$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,89	
Гідроксид заліза(III)	$Fe(OH)_3$	$K_{дис2}$	$1,82 \cdot 10^{-11}$	10,74
		$K_{дис3}$	$1,35 \cdot 10^{-12}$	11,87
Гідроксид кальцію $K_{дис2}$	$Ca(OH)_2$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	1,4	
Гідроксид магнію $K_{дис2}$	$Mg(OH)_2$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,6	
Гідроксид міді(II) $K_{дис2}$	$Cu(OH)_2$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	6,47	
Гідроксид хрому(III) $K_{дис3}$	$Cr(OH)_3$	$1,02 \cdot 10^{-10}$	9,99	
Гідроксид цинку $K_{дис2}$	$Zn(OH)_2$	$4 \cdot 10^{-5}$	4,4	

Саме ступінчастий перебіг процесу дисоціації слабких кислот і основ та велика різниця між константами їх дисоціації зумовлюють існування поряд із середніми (нормальними) солями (наприклад, Na_3PO_4 , Na_2CO_3 , $MgCl_2$) кислих (наприклад, NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , $NaHCO_3$) та основних солей (наприклад, $MgOHCl$, $(CuOH)_2CO_3$). Їхній склад відбиває особливості процесу дисоціації у розчинах.

Під час розчинення кислих солей спочатку відбувається розщеплення їх за типом сильних електролітів на катіон металу і кислий кислотний залишок слабкої кислоти. Останній зазнає оборотної дисоціації за типом слабких електролітів, наприклад:



Аналогічно дисоціюють основні солі, наприклад:



Внаслідок цього кислі та основні солі поєднують у собі як властивості солей, так і, відповідно, кислот і основ.

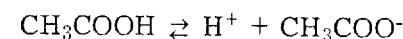
За сталої температури ступінь дисоціації залежить від природи електроліту, його концентрації у розчині та додаткового

введення однойменних іонів. Зміна зазначених умов спричинює зміщення рівноваги та відповідної зміни ступеня дисоціації.

Дисоціацію комплексних сполук, яка відбувається ступінчасто, розглянуто далі.

Залежність стану рівноваги від наявності однойменних іонів. Рівновагу дисоціації слабого електроліту можна зміщувати за рахунок зміни концентрації одного з його продуктів дисоціації.

Якщо, наприклад, у розчині слабкої оцтової кислоти CH_3COOH збільшити концентрацію однойменного ацетат-іона CH_3COO^- додаванням сильного електроліту — ацетату натрію CH_3COONa , який повністю дисоціює на іони, то згідно з принципом Ле Шательє рівновага процесу

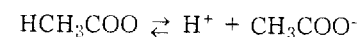


зміститься в бік зменшення концентрації цих іонів, тобто у бік утворення молекул оцтової кислоти. Концентрація іонів H^+ при цьому зменшиться, а концентрація недисоційованих молекул оцтової кислоти збільшиться. Рівновага дисоціації зміститься, внаслідок чого ступінь дисоціації та кислотність середовища зменшаться. Система набуде нового стану рівноваги, в якому концентрація всіх її складових зміниться, але так, що за сталої температури константа рівноваги залишиться незмінною. Отже,

ступінь дисоціації характеризує положення стану рівноваги дисоціації, а константа дисоціації — силу електроліту.

Для кількісної оцінки впливу однойменного іона на ступінь дисоціації слабого електроліту визначимо і порівняємо значення концентрацій водневих іонів C_{H^+} і C'_{H^+} та ступенів дисоціації α і α' оцтової кислоти у двох розчинах, один з яких містить оцтову кислоту, а другий — оцтову кислоту та ацетат натрію. Вважатимемо, що концентрації оцтової кислоти в обох розчинах однакові ($C_K = 0,01$ моль/л), але другий розчин містить ще й ацетат натрію, концентрація якого також дорівнює 0,01 моль/л.

Згідно з рівнянням дисоціації оцтової кислоти:



у першому з цих розчинів

$$[H^+] = [CH_3COO^-] = C_{дис};$$

$$[HCH_3COO] = C_K - C_{дис} = C_K - [H^+],$$

де $C_{\text{дис}}$ — концентрація молекул кислоти, що продисоціювали.

Підставивши відповідні співвідношення у вираз для визначення константи дисоціації, отримаємо

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{HCH}_3\text{COO}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{к}} - [\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{0,01 - [\text{H}^+]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Розв'язавши квадратне рівняння, визначимо, що $[\text{H}^+] = 4,15 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Розрахунок можна спростити, оскільки для слабких кислот $[\text{H}^+] \ll C_{\text{к}}$. Тоді

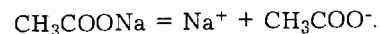
$$K_{\text{дис}} \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{к}}}; [\text{H}^+] \approx \sqrt{K_{\text{дис}} C_{\text{к}}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01} = 4,24 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Наближене і точне значення $[\text{H}^+]$ мало різняться між собою. Ступінь дисоціації оцтової кислоти дорівнює

$$\alpha = \frac{C_{\text{дис}}}{C_{\text{к}}} = \frac{[\text{H}^+]}{C_{\text{к}}} = \frac{4,15 \cdot 10^{-4}}{0,01} = 4,15 \cdot 10^{-2} = 4,15 \%$$

Таке саме значення α можна знайти за виразом закону розбавлення $K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C$ (або спрощено $\alpha \approx \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{C}}$).

У розчині, що містить оцтову кислоту та її сіль, $[\text{H}^+] \neq [\text{CH}_3\text{COO}^-]$, оскільки іони CH_3COO^- утворюються не тільки внаслідок дисоціації кислоти, а й, в основному, внаслідок практично повної дисоціації солі:



Тому $[\text{CH}_3\text{COO}^-]' = C_{\text{солі}} + [\text{H}^+]' = 0,01 + [\text{H}^+]'$.

Концентрація молекул кислоти, що не продисоціювали, як і в попередньому випадку дорівнює

$$[\text{HCH}_3\text{COO}]' = C_{\text{к}} - [\text{H}^+]' = 0,01 - [\text{H}^+]'$$

Згідно з цими міркуваннями вираз для визначення константи дисоціації матиме вигляд

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+]' (0,01 + [\text{H}^+])}{0,01 - [\text{H}^+]' } = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Розв'язавши відповідне квадратне рівняння, знайдемо, що $[\text{H}^+]' = 1,79 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Наближене значення $[\text{H}^+]'$ можна обчислити, спростивши вираз для константи дисоціації, оскільки $[\text{H}^+] \ll C_{\text{к}}$ і $[\text{H}^+] \ll C_{\text{солі}}$. Тоді $[\text{CH}_3\text{COO}^-]' \approx C_{\text{солі}}$, $[\text{CH}_3\text{COOH}]' \approx C_{\text{к}}$, а

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+]' \cdot 0,01}{0,01} = 1,8 \cdot 10^{-5}; [\text{H}^+]' = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Наближене і точне значення $[\text{H}^+]'$ майже однакові.

Знайдемо значення ступеня дисоціації кислоти в цьому розчині:

$$\alpha' = \frac{C_{\text{дис}}}{C_{\text{к}}} = \frac{[\text{H}^+]' }{C_{\text{к}}} = \frac{1,79 \cdot 10^{-5}}{0,01} = 1,79 \cdot 10^{-3} = 0,179 \%$$

(Обчислити α' за законом розбавлення в цьому разі не можна, оскільки не виконується умова $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$).

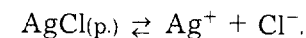
Порівняємо ступені дисоціації оцтової кислоти в першому і другому розчинах:

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = \frac{4,15 \cdot 10^{-2}}{1,79 \cdot 10^{-3}} = 23,18$$

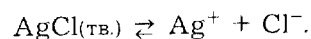
Отже, під дією однойменного іона CH_3COO^- , який утворився внаслідок дисоціації солі CH_3COONa , ступінь дисоціації оцтової кислоти зменшився приблизно у 23 рази.

§ 6. Іонна рівновага в гетерогенних системах. Добуток розчинності

Розглянемо рівноважний стан насичених розчинів важкорозчинних сильних електролітів (солей, основ). У таких системах встановлюється рівновага між твердою фазою та електролітом, що міститься в розчині, наприклад $\text{AgCl}(\text{тв.}) \rightleftharpoons \text{AgCl}(\text{р.})$. Оскільки електроліт важкорозчинний, його насичений розчин є дуже розбавленим, і електроліт у розчині практично повністю дисоціює на іони:



Молекули AgCl у розчині не існують, тому встановлюється рівновага між твердою фазою та іонами в розчині:



За умов рівноваги за одиницю часу в насичений розчин переходить стільки само іонів, скільки їх знову повертається в осад. У розчинах електролітів стан іонів визначається їхніми активностями, тому відповідно до закону діючих мас рівняння для константи рівноваги матиме вигляд

$$K = \frac{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}}.$$

Оскільки активність твердої речовини є величиною сталою, її можна перенести в ліву частину рівняння:

$$K a_{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$$

У дуже розбавлених розчинах, до яких належать і розчини важкорозчинних електролітів, коли $C \rightarrow 0$, коефіцієнт активності іонів мало відрізняється від одиниці ($f \rightarrow 1$), а їхні активності — від концентрацій ($a \rightarrow C$), тобто $a_{\text{Ag}^+} \approx [\text{Ag}^+]$ і $a_{\text{Cl}^-} \approx [\text{Cl}^-]$. Тоді наближено можна записати

$$K a_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-].$$

У лівій частині цього рівняння константа рівноваги K та активність твердого хлориду срібла a_{AgCl} за незмінної температури є величинами сталими, тому сталим є також їх добуток. Звідси добуток концентрацій іонів важкорозчинного електроліту в його насиченому розчині за даної температури є величиною сталою, яку називають **добутком розчинності** (ДР). Наприклад, для насиченого розчину AgCl добуток розчинності має вигляд:

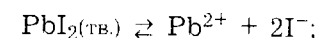
$$\text{ДР}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-].$$

Значення ДР не залежить від концентрацій іонів у насиченому розчині, але залежить від природи електроліту та температури. Для хлориду срібла ця залежність така:

Температура, °C	5	10	25	50	100
ДР_{AgCl}	$0,21 \cdot 10^{-10}$	$0,37 \cdot 10^{-10}$	$1,56 \cdot 10^{-10}$	$13,2 \cdot 10^{-10}$	$21,5 \cdot 10^{-10}$

Для складніших електролітів, які під час дисоціації утворюють два або більше однакових іонів, слід урахувати стехіо-

метричні коефіцієнти гетерогенної рівноваги, а в рівнянні добутку розчинності концентрації (активності) цих іонів треба брати у відповідних степенях, наприклад:



$$\text{ДР}_{\text{PbI}_2} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2.$$

Значення ДР визначено для багатьох важкорозчинних електролітів. Нижче наведено деякі з них.

Речовина	ДР	Речовина	ДР
AgCl	$1,56 \cdot 10^{-10}$	CuCl	$1,2 \cdot 10^{-6}$
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	CuCN	$3,2 \cdot 10^{-20}$
Ag ₂ S	$2 \cdot 10^{-50}$	Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	Cu ₂ S	$2,5 \cdot 10^{-43}$
BaCO ₃	$4,0 \cdot 10^{-10}$	Fe(OH) ₂	$8 \cdot 10^{-16}$
BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$	Fe(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-38}$
BaSO ₄	$1,9 \cdot 10^{-10}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$
CaCrO ₄	$7,1 \cdot 10^{-4}$	NiS	$1 \cdot 10^{-24}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
CaSO ₄	$2,5 \cdot 10^{-5}$	ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$

Найчастіше їх визначають для насичених розчинів речовин у чистой воді за кімнатної температури (зазвичай для стандартних умов, 25 °C). Чим менше значення ДР, тим меншою мірою сполука переходить у розчин і тим меншою є її розчинність. Знаючи ДР, можна обчислювати концентрації іонів електроліту в насиченому розчині та його розчинність, передбачати умови утворення осадів та їх розчинення, визначати можливість та напрямок перебігу реакцій у розчинах електролітів тощо.

Розглянемо кілька прикладів.

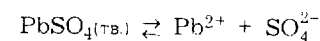
Приклад 1. Добуток розчинності PbSO_4 дорівнює $2,2 \cdot 10^{-8}$.

Визначити концентрації іонів у насиченому розчині сульфату свинцю PbSO_4 та його розчинність.

Запишемо вираз для визначення добутку розчинності цієї солі:

$$\text{ДР}_{\text{PbSO}_4} = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 2,2 \cdot 10^{-8}.$$

Розглянемо рівноважний стан насиченого розчину PbSO_4 :



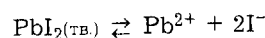
Згідно з цим рівнянням у разі розчинення x моль PbSO_4 утворюється x моль Pb^{2+} та x моль SO_4^{2-} , тобто $C_{\text{PbSO}_4(\text{р.})} = C_{\text{Pb}^{2+}} = C_{\text{SO}_4^{2-}}$.

Визначимо x :

$$x \cdot x = 2,2 \cdot 10^{-8}; \quad x = \sqrt{2,2 \cdot 10^{-8}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л, тобто } C_{\text{PbSO}_4(\text{р.})} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Приклад 2. Розчинність йодиду свинцю PbI_2 за температури 298,15 К становить $C_{\text{PbI}_2(\text{нас})} = 1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Обчислити добуток розчинності цієї солі.

Згідно з рівнянням рівноваги в розчині цієї солі



у разі розчинення x моль PbI_2 у розчин переходить x моль іонів Pb^{2+} і $2x$ моль іонів I^- . Отже, в насиченому розчині PbI_2 концентрація іонів Pb^{2+} дорівнюватиме $1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а іонів I^- — $2,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Звідси

$$\text{ДР}_{\text{PbI}_2} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = 1,3 \cdot 10^{-3} \cdot (2,6 \cdot 10^{-3})^2 = 8,78 \cdot 10^{-9}.$$

Виходячи з добутку розчинності ДР, можна передбачити можливість утворення осадів у розчинах електролітів. Електроліт виділяється з розчину в осад, коли добуток концентрацій його іонів у розчині перевищує добуток розчинності. І навпаки, осад важкорозчинного електроліту розчиняється за умови, що добуток концентрацій його іонів менший за добуток розчинності.

Приклад 3. Визначити, чи випадатиме осад сульфиду мангану MnS у разі зливання однакових об'ємів розчинів $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л нітрату мангану $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ і $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л сульфиду натрію Na_2S .

Внаслідок змішування розчинів вихідних речовин об'єм суміші стає вдвічі більшим, тому концентрації кожної з розчинених речовин удвічі зменшуються: $C_{\text{Mn}(\text{NO}_3)_2} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{Na}_2\text{S}} = 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; концентрації іонів дорівнюватимуть: $C_{\text{Mn}^{2+}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{S}^{2-}} = 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а їх добуток

$$C_{\text{Mn}^{2+}} \cdot C_{\text{S}^{2-}} = 10^{-3} \cdot 1,5 \cdot 10^{-4} = 1,5 \cdot 10^{-7}.$$

Отриманий добуток концентрацій іонів істотно перевищує добуток розчинності сульфиду мангану MnS , який становить $\text{ДР}_{\text{MnS}} = 2 \cdot 10^{-15}$ за температури 298,15 К. З цієї причини надлишкова кількість MnS випадатиме в осад доти, доки добуток концентрацій іонів і добуток розчинності ДР не зрівняються, що відповідатиме стану рівноваги.

Гетерогенна іонна рівновага підпорядковується загальним властивостям рівноважних систем. У разі додавання до насиченого розчину важкорозчинного електроліту однойменного іона рівновага за принципом Ле Шательє зміщується у бік утворення

осаду, і розчинність речовини зменшується. Наприклад, якщо до насиченого розчину хлориду срібла AgCl додати однойменний іон Cl^- у вигляді сильного електроліту (NaCl , KCl тощо), то концентрація цього іона збільшиться. Це приведе до зв'язування частини іонів Ag^+ з утворенням додаткової кількості твердого AgCl , який випадатиме в осад доти, доки добуток концентрацій іонів Ag^+ та Cl^- у розчині знову не почне дорівнювати добутку розчинності ($\text{ДР} = \text{const}$). Оскільки деяка кількість AgCl перейде з розчину в осад, то розчинність солі зменшиться.

Приклад 4. Визначити, як зміниться розчинність сульфату барію BaSO_4 у разі додавання до його насиченого розчину сульфату натрію Na_2SO_4 ($C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $T = 298$ К).

Обчислимо розчинність BaSO_4 у воді за відомою величиною його добутку розчинності:

$$\text{ДР}_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-10};$$

$$C_{\text{BaSO}_4(\text{р.})} = C_{\text{Ba}^{2+}} = C_{\text{SO}_4^{2-}} = \sqrt{1 \cdot 10^{-10}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

У разі додавання до насиченого розчину BaSO_4 сильного електроліту Na_2SO_4 концентрація іонів SO_4^{2-} зросте, що зумовить зміщення рівноваги у бік утворення твердої фази BaSO_4 . Внаслідок цього концентрація іонів Ba^{2+} пропорційно зменшиться так, щоб добуток розчинності залишився незмінним за умови сталості температури.

Позначимо нові рівноважні концентрації іонів у розчині $C'_{\text{Ba}^{2+}}$ та $C'_{\text{SO}_4^{2-}}$. Тоді

$$\text{ДР}_{\text{BaSO}_4} = C'_{\text{Ba}^{2+}} \cdot C'_{\text{SO}_4^{2-}}.$$

Нова розчинність BaSO_4 визначатиметься концентрацією іонів барію в розчині $C_{\text{BaSO}_4(\text{р.})} = C'_{\text{Ba}^{2+}}$, а загальна концентрація іонів SO_4^{2-} дорівнюватиме

$$C'_{\text{SO}_4^{2-}} = C'_{\text{Ba}^{2+}} + 10^{-3}$$

або

$$C'_{\text{SO}_4^{2-}} = C_{\text{BaSO}_4(\text{р.})} + 10^{-3}.$$

Оскільки добуток розчинності залишається сталим, можна записати:

$$\text{ДР}_{\text{BaSO}_4} = C_{\text{BaSO}_4(\text{р.})}(C_{\text{BaSO}_4(\text{р.})} + 10^{-3}) = 1 \cdot 10^{-10}.$$

Розв'язавши квадратне рівняння, визначимо розчинність BaSO_4 за умови задачі:

$$(C_{\text{BaSO}_4(\text{p.})})^2 + 10^{-3}C_{\text{BaSO}_4(\text{p.})} = 1 \cdot 10^{-10}.$$

У першому наближенні це рівняння можна спростити, взявши до уваги, що $(C_{\text{BaSO}_4(\text{p.})})^2$ — дуже мала величина, тоді

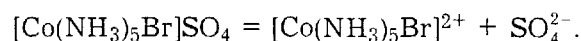
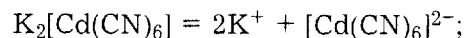
$$C_{\text{BaSO}_4(\text{p.})} = \frac{1 \cdot 10^{-10}}{1 \cdot 10^{-3}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Отже, внаслідок додавання $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л сульфату натрію Na_2SO_4 концентрація іонів Ba^{2+} у розчині та розчинність сульфату барію BaSO_4 зменшаться з $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л, тобто в 100 разів.

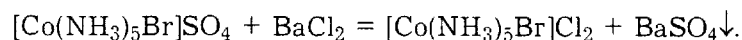
Зміщення рівноваг додаванням однойменних іонів до насичених розчинів важкорозчинних електролітів широко застосовують як в аналітичній хімії, так і у промислових процесах для збільшення повноти осадження тих чи інших іонів.

§ 7. Дисоціація комплексних сполук

Між внутрішньою координаційною сферою та протіонами зовнішньої сфери комплексної сполуки існує іонний зв'язок. Тому в розчинах комплексні сполуки повністю дисоціюють на комплексний іон та іони зовнішньої сфери. Цю стадію дисоціації комплексних сполук називають *первинною дисоціацією*:

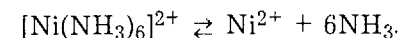


Саме легкістю перебігу первинної дисоціації комплексних сполук зумовлена здатність іонів зовнішньої сфери обмінюватися на інші за допомогою реакцій іонного обміну, які властиві сильним електролітам, наприклад:

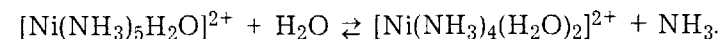
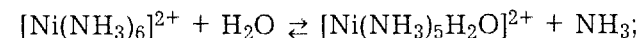


Між комплексоутворювачем і лігандом зв'язки міцніші і більшою мірою наближуються до ковалентних (донорно-акцепторні зв'язки з погляду методу валентних зв'язків). Тому комп-

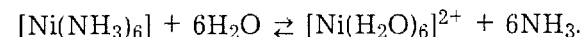
лексний іон дисоціює на іон комплексоутворювача і ліганди не повністю й оборотно, тобто так само, як слабкі електроліти. Цю стадію дисоціації називають *вторинною дисоціацією*. Для аміаку нікелю її можна записати рівнянням



Однак насправді цей процес полягає в послідовному заміщенні лігандів у внутрішній координаційній сфері комплексної сполуки на молекули розчинника, наприклад на молекули води:

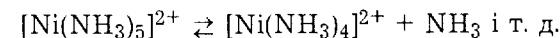


Аналогічно відбуваються і наступні стадії, а сумарне рівняння таке:



При цьому координаційне число комплексоутворювача не змінюється. Концентрація розчинника (у цьому разі води) набагато більша, ніж комплексної сполуки, і в процесах заміщення лігандів практично не змінюється, нею нехтують у виразах відповідних констант рівноваги. Тому молекули розчинника не включають і у спрощені рівняння дисоціації комплексних іонів, як у наведеному вище сумарному рівнянні дисоціації аміаку нікелю.

Спрощено стадії дисоціації цієї комплексної сполуки можна записати рівняннями



Кількісною мірою здатності комплексної сполуки до дисоціації є константа рівноваги, вираз якої відповідає закону дії мас і носить назву константи дисоціації комплексної сполуки або константи нестійкості.

Стадіям дисоціації комплексних сполук відповідають ступінчасті константи дисоціації:

$$K_{\text{дис1}} = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}][\text{NH}_3]}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}, \quad K_{\text{дис2}} = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}][\text{NH}_3]}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}]} \text{ і т. д.,}$$

а сумарному рівнянню — загальна константа дисоціації:

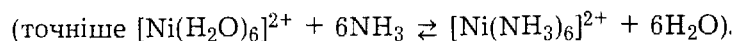
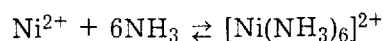
$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^6}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}]^2} = 9,8 \cdot 10^{-9}.$$

Як і в разі ступінчастої дисоціації слабких електролітів, загальна константа дисоціації дорівнює добутку ступінчастих констант:

$$K_{\text{дис}} = K_{\text{дис}1} K_{\text{дис}2} K_{\text{дис}3} K_{\text{дис}4} K_{\text{дис}5} K_{\text{дис}6}.$$

Чим стійкішою в розчині є комплексна сполука, тим меншою є її константа дисоціації (константа нестійкості).

Для характеристики стійкості комплексних сполук у розчинах частіше використовують константи рівноваги процесів їх утворення, наприклад



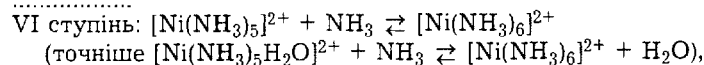
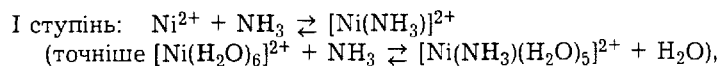
Ця реакція є зворотною відносно сумарної реакції дисоціації комплексного іона, а сама константа рівноваги, яку називають загальною константою стійкості

$$K_{\text{ст}} = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^6} = 1,02 \cdot 10^8,$$

є зворотною до загальної константи дисоціації: $K_{\text{ст}} = \frac{1}{K_{\text{дис}}}$.

Процес утворення комплексних сполук відбувається ступінчасто, для аміаку нікелю — за шість ступенів.

Якщо порівняти рівняння ступенів утворення цієї комплексної сполуки:



то можна дійти висновку, що I ступінь дисоціації є оберненим відносно VI ступеня утворення комплексної сполуки, II ступінь дисоціації — оберненим відносно V ступеня утворення і т. д. Тому оберненими одна відносно одної є й відповідні константи утворення та

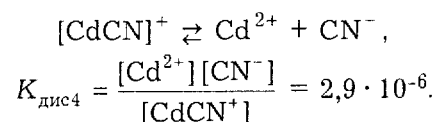
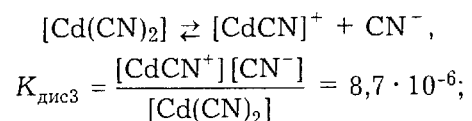
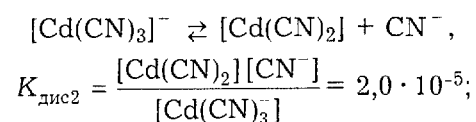
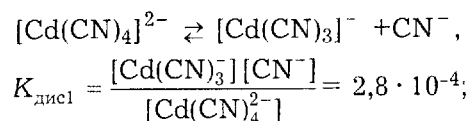
$$\text{дисоціації } (K_{\text{утв}6} = \frac{1}{K_{\text{дис}1}}; K_{\text{утв}5} = \frac{1}{K_{\text{дис}2}} \text{ і т. д.).}$$

Чим стійкіша комплексна сполука у розчині, тим більшою є її константа стійкості (табл. 14.4).

Таблиця 14.4. Загальні константи стійкості деяких комплексних іонів для реакції $M^{n+} + mL \rightleftharpoons [ML_m]^{q\pm}$ (за 298,15 К)

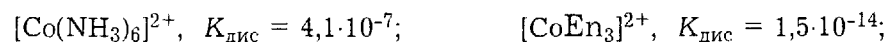
Комплексний іон	$K_{\text{ст}}$
Амінокомплекси	
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$1,74 \cdot 10^7$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$2,45 \cdot 10^6$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$1,99 \cdot 10^{35}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	$7,25 \cdot 10^{10}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,07 \cdot 10^{12}$
Гідроксокомплекси	
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	$1,0 \cdot 10^{33}$
$[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$	$7,94 \cdot 10^{29}$
$[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$	$3,63 \cdot 10^{14}$
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$5,02 \cdot 10^{17}$
Ціанокомплекси	
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$7,08 \cdot 10^{19}$
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1,23 \cdot 10^{19}$
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{64}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$7,94 \cdot 10^{36}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$7,94 \cdot 10^{43}$
$[\text{Hg}(\text{CN})_6]^{2-}$	$9,33 \cdot 10^{38}$
Етилендіамінові комплекси	
$[\text{Co}(\text{En}_3)]^{3+}$	$4,9 \cdot 10^{48}$
$[\text{Cu}(\text{En}_2)]^{2+}$	$1,35 \cdot 10^{20}$
$[\text{Ni}(\text{En}_3)]^{2+}$	$1,29 \cdot 10^{19}$

З'ясуємо, які чинники впливають на значення констант дисоціації, як співвідносяться між собою ступінчасті константи. Так, для процесу дисоціації іона $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$, який відбувається за 4 ступені, відомі значення всіх чотирьох ступінчастих констант дисоціації:



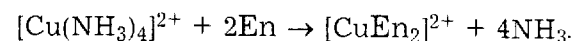
Порівняння числових значень ступінчастих констант дисоціації показує, що аналогічно дисоціації слабких кислот і основ кожний наступний іон CN^- відщеплюється важче, ніж попередній, тому зазвичай $K_{\text{дис1}} > K_{\text{дис2}} > K_{\text{дис3}} \dots$

Зіставимо між собою, наприклад, константи нестійкості комплексних сполук, утворених одним і тим самим комплексоутворювачем з аміаком і з етилендіаміном (En), який внаслідок координації утворює п'ятичленний хелатний цикл. В обох випадках донорними атомами є атоми азоту:



В усіх наведених випадках константи нестійкості комплексів з п'ятичленним хелатним циклом різко зменшуються. Встановлено також, що для однотипних комплексів п'ятичленні цикли утворюють стійкішу систему, ніж шестичленні чи ще об'ємніші. Таку особливість вважають виявом хелатного ефекту. Для пояснення цього згадаємо, що меншим значенням констант нестій-

кості відповідає вища стійкість сполук, а остання в свою чергу пов'язана з більшою зміною вільної енергії Гіббса ΔG^0 . Оскільки $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$, то зміст впливу хелатного ефекту може полягати як у зменшенні ентальпії утворення комплексної сполуки, так і в підвищенні ентропії. Під час утворення комплексних сполук головний внесок у зміну енергії Гіббса утворення дає зміна ΔH^0 . Однак численними дослідженнями встановлено, що різниця в ентальпіях утворення між хелатними та звичайними комплексами не така, щоб тільки хелатному ефекту приписати різку зміну стійкості сполук. Тому вчені дійшли висновку, що хелатній координації ліганда відповідає істотне збільшення ентропії. Якісно це можна зрозуміти, розглянувши для прикладу реакцію заміщення монодентатного ліганда на хелатоутворювальний:



Очевидно, що внаслідок такої взаємодії загальне число молекул у системі збільшується, що й спричинює зростання ентропії.

Згідно з іншим підходом можна уявити хелатоутворювальний ліганд початково координованим до металу лише одним кінцем. У цьому разі другий кінець такого ліганда не може значно віддалятися від комплексоутворювача, і ймовірність його зв'язування значно підвищується порівняно з тією ситуацією, коли сусіднє координаційне місце в комплексній сполуці посідає інший простий ліганд, зіткнення з яким залежить від концентрації. Такий підхід пояснює також зменшення хелатного ефекту в разі збільшення розмірів хелатного циклу. Якщо мав би утворитися семичленний чи складніший цикл, то дуже ймовірно стає взаємодія групи на протилежному кінці такого ліганда з іншим атомом металу на противагу замиканню циклу.

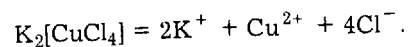
За реальних умов хелатний ефект очевидно зумовлюється обома розглянутими причинами.

Стойкість комплексних іонів залежить від природи комплексоутворювача, лігандів та характеру зв'язку між ними. Наприклад, якщо зв'язок між лігандами і комплексоутворювачами переважно електростатичний, то його енергія та стійкість комплексних сполук зростають у разі збільшення зарядів та зменшення радіусів частинок, які взаємодіють. Так, іон Al^{3+} утворює стійкіший комплекс з невеликими за розміром іонами F^- , ніж з більшими іонами Cl^- . Якщо зв'язок між катіоном комплексоутворювача і лігандами переважно ковалентний, то його міцність зростає з підвищенням здатності лігандів до поляризації та до віддавання електронних пар на вільні d -орбіталі металів. Міцні комплексні сполуки з лігандами-аніонами або полярними молекулами утворюють перехідні метали VII, VIII та I груп пері-

одичної системи, тобто d -елементи середини великих періодів, які здатні до побудови донорно-акцепторного зв'язку. Наприклад, срібло утворює стійкі галогенідні комплекси типу $[\text{AgF}_2]^-$, стійкість яких зростає в ряду $[\text{AgF}_2]^- \ll [\text{AgCl}_2]^- < [\text{AgBr}_2]^- < [\text{AgI}_2]^-$. Це пояснюють збільшенням радіуса іона галогену та зростанням здатності до поляризації від іона F^- до іона I^- , як наслідок, збільшення ковалентності зв'язку $\text{Ag}-\text{Г}$.

Стійкість комплексів зростає в разі переходу від монодентатних до подібних полідентатних лігандів, кожна молекула яких займає одночасно декілька координаційних місць комплексоутворювача.

Більшість типових комплексних сполук характеризується дуже великими значеннями констант стійкості і, відповідно, є досить стійкими. Поряд з цим існують такі сполуки, комплексні іони яких характеризуються малими значеннями констант стійкості (великими — констант дисоціації). Вони здатні існувати тільки у твердому стані, а в розчинах практично повністю дисоціюють на іони, наприклад:



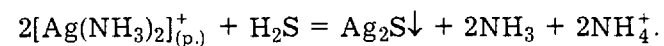
Такі малостійкі сполуки з великими значеннями констант нестійкості комплексного іона часто називають *подвійними солями* і записують у вигляді $2\text{KCl} \cdot \text{CuCl}_2$, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ тощо.

Дисоціація комплексних сполук підпорядковується загальним закономірностям зміщення стану рівноваги, які властиві слабким електролітам. Так, якщо в розчині комплексного іона $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ збільшити концентрацію іонів CN^- , наприклад додаванням сильного електроліту NaCN , то наведена вище рівновага його дисоціації зміститься вліво, і за значного надлишку іонів CN^- у розчині міститимуться переважно вихідні комплексні іони $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$. Це можна пояснити тим, що в разі збільшення в розчині концентрації іонів CN^- вони зв'язують частину іонів Cd^{2+} з утворенням додаткової кількості комплексних іонів $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$. Концентрація останніх зростає, що свідчить про зміщення рівноваги вліво. У новому стані рівноваги концентрації усіх іонів у розчині зміняться, але так, що за сталої температури їх співвідношення, яке визначає константу нестійкості, залишиться незмінним.

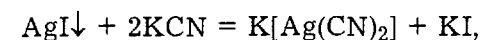
За відсутності надлишку лігандів або за порівняно невеликого надлишку лігандів у розчині завжди є продукти ступінчастої дисоціації комплексних іонів.

У той самий час міцним зв'язуванням іона-комплексоутворювача або лігандів можна спричинити зміщення рівноваги дисоціації комплексної сполуки у бік утворення продуктів її розщеплення. Наприклад, у разі додавання до розчину аміачного комплексу срібла сірководню виділяється осад дуже важкорозчинного

сульфіду срібла ($\text{ДР}_{\text{Ag}_2\text{S}} = 2 \cdot 10^{-50}$), який забезпечує значно повніше зв'язування іонів Ag^+ , ніж це відбувається за рахунок комплексоутворення в аміачному комплексі $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ($K_{\text{дис}} = 9 \cdot 10^{-8}$):



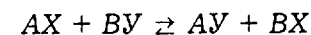
Навпаки, якщо комплексоутворення спричинює повніше зв'язування іонів металу, ніж у його важкорозчинному електроліті, то відбувається розчинення останнього внаслідок утворення розчинних комплексних іонів, наприклад:



оскільки $\text{ДР}_{\text{AgI}} = 8,3 \cdot 10^{-17}$, а $K_{\text{дис}}$ комплексу $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ становить $1 \cdot 10^{-21}$.

§ 8. Реакції обміну в розчинах електролітів

Реакції обміну



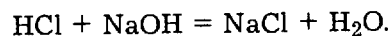
в розчинах електролітів відбуваються тоді, коли іони, що утворились внаслідок дисоціації цих електролітів, сполучаються між собою з утворенням **слабкодисоційованих, важкорозчинних або газоподібних** продуктів. Такі реакції відбуваються дуже швидко, з невеликими енергіями активації. Зміст таких реакцій відбивають іонні, точніше — скорочені іонні рівняння, в яких сильні розчинні електроліти записують у вигляді іонів, а слабкі розчинні електроліти, важкорозчинні та газоподібні речовини — у молекулярній формі.

Перебіг реакцій обміну в розчинах електролітів можна пояснити з позицій термодинаміки. Коли утворюється важкорозчинна або слабкодисоційована речовина, то $\Delta H < 0$. Часто при цьому зменшується також і ентропія системи ΔS , але мимовільність процесу визначає насамперед зміна ентальпії ΔH . Якщо ж утворюються газоподібні сполуки, то мимовільність перебігу таких реакцій обміну визначається ще й збільшенням ΔS .

Розглянемо деякі типові реакції у розчинах електролітів.

Реакції, які відбуваються з утворенням слабких електролітів. До дуже малодисоційованих електролітів, які можуть утворюватися в іонних реакціях обміну, належить вода ($K_{\text{дис}} = 1,8 \cdot 10^{-16}$). Реакції обміну, що супроводжуються утворенням

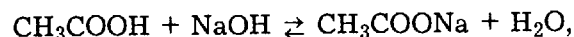
води, дуже поширені, оскільки крім взаємодії кислот з основами (реакції нейтралізації) до них можна віднести реакції основ з кислотними оксидами та кислот з основними оксидами, наприклад:



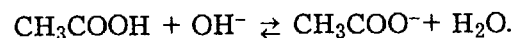
У разі перебігу реакцій нейтралізації іони H^+ сполучаються з іонами OH^- з утворенням молекул води, тому взаємодія будь-яких сильних кислот і основ в іонному вигляді передається загальним іонним рівнянням



У разі нейтралізації слабкої кислоти сильною основою, наприклад:

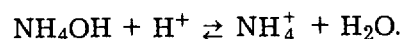
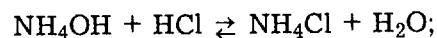


У реакційній суміші є дві малодисоційовані речовини — оцтова кислота і вода, тому іонне рівняння реакції має вигляд



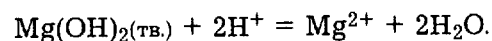
Рівновага цієї реакції сильно зміщена вправо, оскільки з двох малодисоційованих речовин — оцтової кислоти CH_3COOH ($K_{\text{дис}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$) та H_2O ($K_{\text{дис}} = 1,8 \cdot 10^{-16}$) — значно більш малодисоційованим електролітом є вода.

Подібне спостерігається і в разі нейтралізації слабкої основи сильною кислотою, наприклад:



Отже, якщо в реакції беруть участь два слабкі електроліти, то вона відбувається в напрямку утворення менш дисоційованого з них до встановлення стану рівноваги, який визначається співвідношенням сили електролітів.

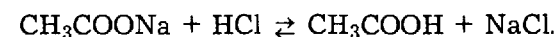
Аналогічною причиною зумовлена здатність важкорозчинних гідроксидів багатьох металів розчинятися під дією розбавлених розчинів сильних кислот, наприклад:



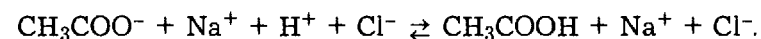
Тут іони OH^- зв'язуються у слабкодисоційовані молекули H_2O повніше, ніж у $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Скорочене іонне рівняння цього проце-

су свідчить, що коли на нерозчинну основу, наприклад на $\text{Mg}(\text{OH})_2$, подіяти будь-якою сильною кислотою, то вона розчинятиметься внаслідок утворення води.

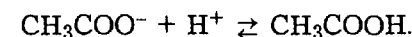
До слабких електролітів належить більшість органічних кислот. Тому, наприклад, у разі додавання до розчину ацетату натрію сильної кислоти відбувається реакція обміну з утворенням слабкодисоційованої оцтової кислоти за рівнянням:



Цю реакцію можна записати також в іонній формі, оскільки всі речовини, крім оцтової кислоти, є сильними електролітами:

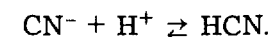
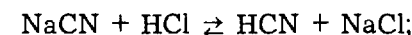


Звідси видно, що сполучаються тільки іони CH_3COO^- та H^+ , внаслідок чого утворюється малодисоційована сполука — оцтова кислота. Оскільки концентрація іонів Na^+ та Cl^- у ході реакції не змінюється, їх не включають у скорочене іонне рівняння:



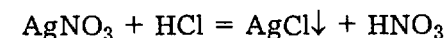
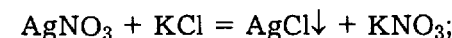
Скорочене іонне рівняння і передає зміст обмінної взаємодії у розчині. У цьому разі можна стверджувати, що коли на будь-яку розчинну сіль оцтової кислоти подіяти сильною кислотою, то в розчині утвориться малодисоційована оцтова кислота.

Якщо замість ацетату натрію взяти сіль дуже слабкої ціановодневої (синильної) кислоти HCN ($K_{\text{дис}} = 4,9 \cdot 10^{-10}$), то рівновага іонного обміну ще сильніше зміститься у бік утворення цього слабкого електроліту:

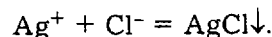


Отже, реакції обміну між сіллю і кислотою в розчині відбуваються в бік утворення слабкіших кислот.

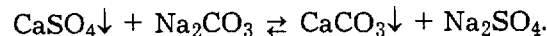
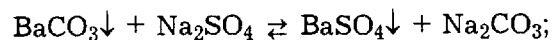
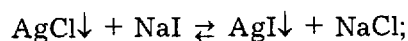
Реакції, які відбуваються з утворенням важкорозчинних продуктів. У таких реакціях іони, утворені з вихідних електролітів, зв'язуються за рахунок випадання продукту реакції в осад, внаслідок чого ці іони вилучаються зі сфери реакції. Наприклад, у системах



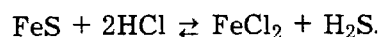
рівновага практично повністю зміщена вправо внаслідок малої розчинності хлориду срібла AgCl. Важкорозчинні речовини в йонних рівняннях записують у недисоційованій формі і у вихідних речовинах, і в продуктах реакції. Тому в іонній формі обидва наведені рівняння реакцій матимуть вигляд



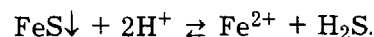
Якщо вихідні речовини є сильними електролітами, то такі реакції йдуть у напрямку утворення важкорозчинної речовини. Водночас трапляються випадки, коли важкорозчинні сполуки наявні як серед вихідних речовин, так і серед продуктів реакції. Рівновага в таких системах зміщена у бік утворення менш розчинного електроліту, наприклад:



У першій реакції рівновага зміщена в напрямку утворення AgI ($\Delta G_{298}^0 = -54$ кДж), оскільки $\text{DP}_{\text{AgI}} (8,3 \cdot 10^{-17}) < \text{DP}_{\text{AgCl}} (1,56 \cdot 10^{-10})$. У другій реакції рівновага лише дещо зміщена у бік утворення BaSO_4 ($\Delta G_{298}^0 \approx 0$), оскільки $\text{DP}_{\text{BaCO}_3} (4 \cdot 10^{-10})$ дуже мало відрізняється від $\text{DP}_{\text{BaSO}_4} (1,9 \cdot 10^{-10})$. В останній реакції розчинність CaCO_3 ($\text{DP}_{\text{CaCO}_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$) значно менша, ніж CaSO_4 ($\text{DP}_{\text{CaSO}_4} = 2,5 \cdot 10^{-5}$), тому рівновага сильно зміщена вправо. Під дією соляної кислоти на практично нерозчинний FeS можливий перебіг обмінної реакції



В іонній формі рівняння цієї реакції має вигляд:



Рівновага процесу характеризується константою рівноваги

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2},$$

яку можна визначити за відомими значеннями констант дисоціації H_2S і добутку розчинності FeS. Справді, якщо чисельник і

знаменник домножити на одну й ту саму величину — концентрацію іонів S^{2-}

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{S}][\text{S}^{2-}]}{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]} = [\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}] \cdot \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]},$$

то стане зрозуміло, що константа рівноваги дорівнює відношенню DP_{FeS} до загальної константи дисоціації H_2S :

$$K_{\text{дис}} = \frac{\text{DP}_{\text{FeS}}}{K_{\text{H}_2\text{S}}}.$$

Підставивши значення $\text{DP}_{\text{FeS}} = 5 \cdot 10^{-18}$ і $K_{\text{H}_2\text{S}} = K_{\text{дис1}}K_{\text{дис2}} = 2,5 \cdot 10^{-20}$, знайдемо, що $K_{\text{дис}} = 200$ (це значення, як і вихідних величин DP_{FeS} і $K_{\text{H}_2\text{S}}$, стосується 298 К). Грунтуючись на цьому значенні, визначимо рівноважні концентрації Fe^{2+} і H_2S за умови, якщо рівноважні концентрації іонів H^+ дорівнюють 10^{-1} і 10^{-4} моль/л.

Згідно з рівнянням реакції $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{H}_2\text{S}]$.

Підставимо у вираз для константи рівноваги $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{H}_2\text{S}] = x$, а $[\text{H}^+] = 0,1$ моль/л:

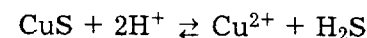
$$\frac{x^2}{0,1^2} = 200,$$

звідки $x = 1,41$ моль/л.

За цих умов FeS розчиняється практично повністю, оскільки навіть у насиченому розчині концентрація H_2S не перевищує 0,1 моль/л.

Аналогічно можна обчислити, що в разі $[\text{H}^+] = 10^{-4}$ моль/л $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{H}_2\text{S}] = 1,4 \cdot 10^{-3}$, тобто FeS практично не розчиняється.

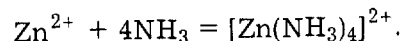
Якщо на CuS, який має дуже малу розчинність ($\text{DP}_{\text{CuS}} = 4 \cdot 10^{-38}$), подіяти соляною або іншою сильною кислотою, то значення константи рівноваги реакції



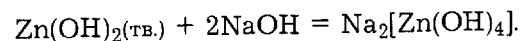
буде набагато меншим, ніж у попередньому випадку: $K_{\text{дис}} = \frac{\text{DP}_{\text{CuS}}}{K_{\text{H}_2\text{S}}} = \frac{6,3 \cdot 10^{-38}}{2,5 \cdot 10^{-20}} = 2,52 \cdot 10^{-16}$.

Рівноважні концентрації іонів Cu^{2+} і H_2S будуть незначними навіть за високої концентрації кислоти, тому CuS у кислотах практично не розчиняється.

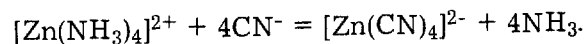
Реакції, які відбуваються з утворенням комплексних іонів. Іони електролітів можуть зв'язуватися між собою або з іншими молекулами розчину за рахунок утворення комплексних іонів. Останні зазвичай слабо дисоціюють, і тому реакції відбуваються практично повністю, наприклад:



Комплексоутворенням пояснюють розчинення амфотерних оксидів та гідроксидів під дією лугів:



У свою чергу, розчинні комплексні іони руйнуються, якщо внаслідок перебігу реакції утворюються важкорозчинні сполуки, слабкіші електроліти, гази або міцніші комплексні іони, наприклад:



§ 9. Дисоціація води. Водневий показник. Кислотно-основні індикатори

Чиста вода має дуже малу електропровідність. Так, питома електропровідність гранично чистої води, яку одержують перегонкою у вакуумі, становить $6,33 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Це означає, що вона дуже незначною мірою дисоціює на іони:



Дисоціація води супроводжується поглинанням теплоти. Цей процес є протилежним до екзотермічного процесу утворення води з іонів за реакціями нейтралізації сильних кислот сильними основами:



Константа рівноваги дисоціації води має вигляд:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

За температури 298 К вона становить $1,8 \cdot 10^{-16}$, що свідчить про те, що вода є дуже слабким електролітом, і концентрація молекул, які зазнали розщеплення на іони, дуже незначна порівняно

з концентрацією недисоційованих молекул. Останню можна вважати практично сталою і такою, що дорівнює

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})V} = \frac{1000 \text{ г}}{18 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л}} = 55,56 \text{ моль/л.}$$

Перенесемо сталі величини в рівняння константи дисоціації води в ліву частину:

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

Добуток сталих величин $K_{\text{дис}}[\text{H}_2\text{O}]$ також є сталою величиною. Отже, добуток концентрацій іонів водню та гідроксиду є величиною сталою за даної температури, її називають **іонним добутком води** $K_{\text{в}}$ (інші позначення — K_w , $K_{\text{H}_2\text{O}}$):

$$K_{\text{в}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-].$$

За стандартних умов (за температури 298 К) величина іонного добутку води дорівнює

$$K_{\text{в}} = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1,008 \cdot 10^{-14} \approx 1 \cdot 10^{-14}.$$

Оскільки дисоціація води є ендотермічним процесом, то відповідно до принципу Ле Шательє з підвищенням температури рівновага процесу дисоціації зміщується у бік утворення іонів, при цьому ступінь дисоціації та іонний добуток води $K_{\text{в}}$ зростають:

Температура, °С	0	10	20	25	30	40	50	100
Іонний добуток води, $K_{\text{в}} \cdot 10^{14}$	0,1139	0,2920	0,6809	1,008	1,469	2,919	5,474	59,0

Це узгоджується із зростанням питомої електропровідності χ чистої води з підвищенням температури:

Температура, °С	10	20	25	30	50
Питома електропровідність $\chi \cdot 10^6, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	2,85	4,85	6,33	8,15	18,9

За даної температури $K_{\text{в}}$ є величиною сталою для чистої води та розбавлених розчинів електролітів — солей, кислот і основ. Сталість іонного добутку води означає, що збільшення у водному розчині концентрації іонів водню завжди супроводжу-

ється відповідним зменшенням концентрації гідроксид-іонів, а зростання концентрації гідроксид-іонів — зменшенням концентрації іонів водню. Наприклад, якщо до води додати невелику кількість кислоти, то концентрація іонів H^+ у розчині збільшиться. Це спричинить зв'язування іонами водню певної кількості гідроксид-іонів з утворенням додаткової кількості молекул води. Внаслідок цього концентрація іонів OH^- пропорційно зменшиться, а концентрація недисоційованих молекул H_2O зросте. Рівновага процесу дисоціації води зміститься у бік утворення молекул H_2O , але так, що K_B залишиться сталою величиною. Оскільки $K_B \neq 0$, то не може бути водного розчину, в якому концентрація іонів H^+ або OH^- дорівнювала б нулю, тому в будь-якому водному розчині іони H^+ та OH^- завжди містяться разом.

Сталість іонного добутку води дає змогу кількісно оцінити реакцію середовища на основі співвідношень

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} \quad \text{та} \quad [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

Якщо, наприклад, до чистої води додати стільки кислоти, щоб концентрація іонів водню збільшилася до 10^{-4} моль/л, то концентрація гідроксид-іонів зменшиться, але добуток $[H^+][OH^-]$ залишиться сталим: 10^{-14} . Отже, в цьому розчині концентрація іонів OH^- дорівнюватиме

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

Хоча числове значення визначеної концентрації іонів OH^- здається дуже малим (10^{-10} моль/л), насправді ж число іонів у макроскопічному об'ємі виявляється дуже великим. Число Авогадро становить $6,02 \cdot 10^{23}$, тому концентрація 10^{-10} моль/л означає, що в 1 л розчину міститься $6,02 \cdot 10^{13}$ іонів OH^- , а в 1 мл — $6,02 \cdot 10^{10}$ цих іонів.

Згідно з наведеними співвідношеннями, якщо відома концентрація іонів водню у водному розчині, то тим самим визначена і концентрація іонів OH^- , тому кислотність та лужність розчинів можна кількісно схарактеризувати концентрацією іонів водню.

Оскільки добуток $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$, то для чистої води концентрації іонів H^+ та OH^- однакові і становлять:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

У чистій воді (нейтральне середовище) $[H^+] = 10^{-7}$ моль/л, тому в розчинах кислот $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л, а в розчинах лугів $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л.

Для характеристики кислотності розчинів запроваджене поняття **водневого показника рН**. рН — це від'ємний десятковий логарифм активності іонів водню:

$$pH = -\lg a_{H^+}$$

Для розбавлених розчинів, коли концентрація $C \rightarrow 0$, коефіцієнт активності $f \rightarrow 1$ і, відповідно, активність $a \rightarrow C$, тому замість активності іонів водню можна використовувати їх концентрації:

$$pH = -\lg[H^+]$$

Отже, реакцію розчинів залежно від концентрації іонів водню характеризують такими значеннями рН за температури 298 К:

Кисле середовище	$pH < 7$
Нейтральне середовище	$pH = 7$
Лужне середовище	$pH > 7$

Для чистої води, в якій $[H^+] = 10^{-7}$ моль/л, маємо $pH = -\lg 10^{-7} = 7$. У кислому розчині з концентрацією іонів водню $[H^+] = 1$ моль/л маємо $pH = -\lg 1 = 0$. У лужному розчині з концентрацією гідроксид-іонів $[OH^-] = 1$ моль/л концентрація іонів водню становить 10^{-14} , а $pH = 14$.

Чітких меж нижніх і верхніх значень рН не існує. Однак якщо припустити, що межею розбавленого розчину електроліту є концентрація 1 моль/л і $a_{H^+} \approx [H^+]$, то можна дійти таких висновків:

у розчині сильної одноосновної кислоти (HCl , $HClO_4$, HNO_3) молярною концентрацією 1 моль/л величина a_{H^+} близька до 1 моль/л. Тому значення рН у таких розчинах наближуються до 0.

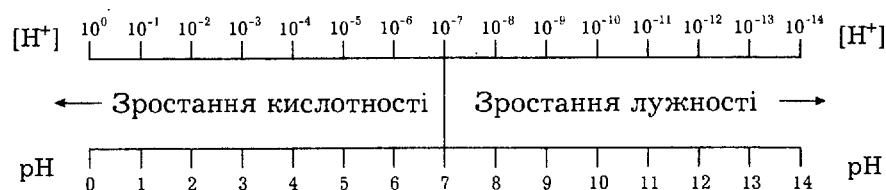
у розчині сильної основи концентрацією 1 моль-екв/л концентрація іонів OH^- також наближується до 1 моль/л. Тоді $[H^+]$ дорівнюватиме

$$[H^+] \approx \frac{K_B}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{1} = 10^{-14} \text{ моль/л,}$$

а значення рН

$$pH = -\lg[H^+] \approx -\lg 10^{-14} \approx 14.$$

Співвідношення між концентраціями іонів водню, значеннями рН та реакцією розчину можна подати такою схемою:



Реакцію середовища можна відобразити також концентрацією гідроксид-іонів — показником рОН. Тоді

$$pH + pOH = 14.$$

Наприклад, якщо розчин має $pH = 10$, то його $pOH = 14 - 10 = 4$, а концентрація іонів OH^- дорівнює 10^{-4} моль/л.

Для нейтрального середовища $pH = 7$ тільки за звичайних температур, оскільки під час нагрівання ступінь дисоціації води сильно зростає, тому збільшується і концентрація іонів H^+ та OH^- у розчині, а отже, і pH (рис. 14.6). На значення pH нейтрального середовища певною мірою впливає також склад розчинів внаслідок зміни коефіцієнтів активності іонів.

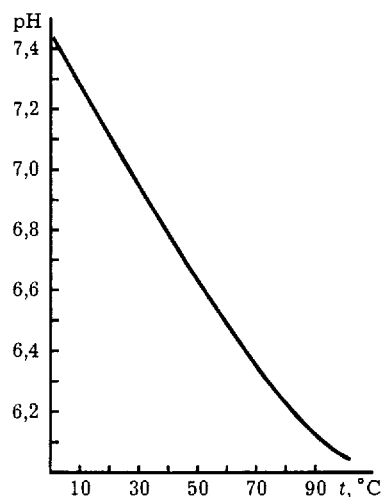


Рис. 14.6. Залежність pH нейтрального водного середовища від температури

Сталість іонного добутку води K_w справедлива лише для розбавлених розчинів. Для більш концентрованих розчинів замість концентрації іонів слід використовувати їх активності.

Розглянемо кілька прикладів визначення реакції середовища.

Приклад 1. Обчислити pH розчину HCl молярною концентрацією $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Соляна кислота як сильний електроліт практично повністю дисоціює на іони, тому концентрація іонів водню $C_{H^+} = C_{HCl} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а значення водневого показника $pH = -\lg 10^{-4} = 4$.

Приклад 2. Обчислити pH розчину $NaOH$ молярною концентрацією $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Для сильної однокислотної основи $C_{OH^-} = C_{NaOH} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Концентрація іонів водню в цьому розчині дорівнює

$$C_{H^+} = \frac{K_w}{C_{OH^-}} = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

Прийнявши для сильно розбавленого розчину коефіцієнт активності іонів за одиницю, визначимо pH :

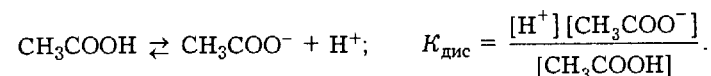
$$pH = -\lg 10^{-10} = 10.$$

Приклад 3. Обчислити pH розчину HNO_3 молярною концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, якщо коефіцієнт активності $f = 0,9$ ($25^\circ C$).

З урахуванням коефіцієнта активності водневий показник дорівнює

$$pH = -\lg a_{H^+} = -\lg f C_{H^+} = -\lg(0,9 \cdot 10^{-2}) = 2,05.$$

Приклад 4. Обчислити pH розчину слабкої оцтової кислоти молярною концентрацією $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л ($K_{дис} = 1,8 \cdot 10^{-5}$).



Позначимо рівноважні концентрації іонів і молекул:

$$C_{дис} C_{H^+} = C_{CH_3COO^-};$$

$$C_{CH_3COOH} = C - C_{дис} = C - C_{H^+},$$

тоді

$$K_{дис} = \frac{C_{H^+}^2}{C - C_{H^+}} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Оскільки слабка кислота дисоціює дуже малою мірою, це рівняння можна спростити, врахувавши, що $C_{H^+} \ll C$:

$$\frac{C_{H^+}^2}{C} \approx 1,8 \cdot 10^{-5};$$

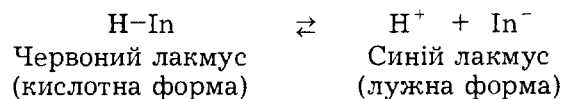
$$C_{H^+} \approx \sqrt{C \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}} = \sqrt{10^{-2} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}} = 4,25 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л,}$$

тоді $pH = -\lg(4,25 \cdot 10^{-5}) = 3,37$.

Для вимірювання pH розчинів використовують різні методи.

Наближено реакцію середовища визначають за допомогою спеціальних реактивів — **індикаторів**, які змінюють свій колір залежно від концентрації водневих іонів. Перехід їх забарвлення в разі зміни pH розчину відбувається в інтервалі однієї-двох одиниць pH . Це зумовлено зміщеннями хімічної рівноваги між

двома формами певного індикатора. Запишемо, наприклад, червону форму лакмусу H-In , а синю — In^- . Тоді рівновагу між цими формами відбиватиме рівняння:



У лужних розчинах, які характеризуються малими значеннями концентрації іонів водню, ця рівновага зміщена вправо і індикатор майже повністю перетворюється на основну форму (синій лакмус). Навпаки, в кислих розчинах з високою концентрацією H^+ рівновага зміщена вліво, тому індикатор переходить у кислотну форму (червоний лакмус).

Константа рівноваги цього процесу

$$K_{\text{In}} = \frac{[\text{In}^-][\text{H}^+]}{[\text{HIn}]}$$

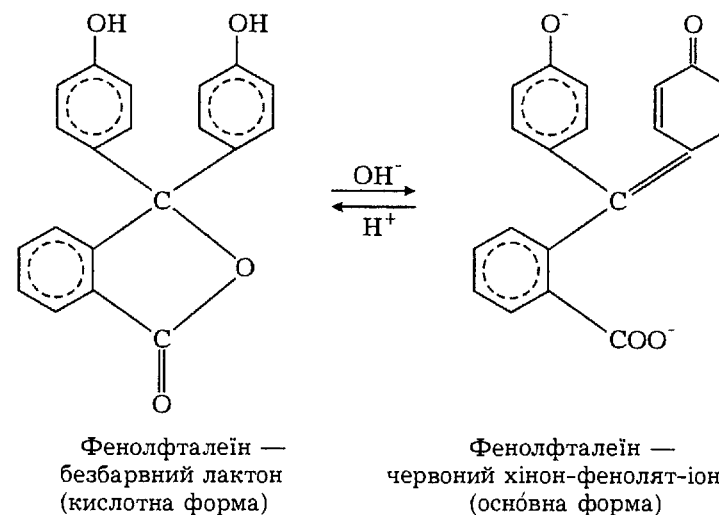
у разі зміни забарвлення $[\text{HIn}] = [\text{In}^-]$, тоді $K_{\text{In}} = [\text{H}^+]$, а $\text{p}K_{\text{In}} = \text{pH}$.

Отже,

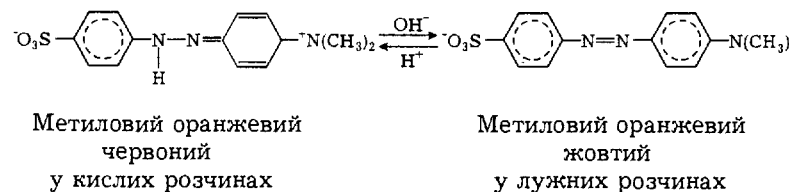
кисотно-основні індикатори — це слабкі органічні кислоти або основи, які змінюють своє забарвлення в разі перетворення кислотної форми на основну і навпаки; інтервал переходу забарвлення індикаторів залежить від значень констант їх протолітичної дисоціації.

Нагромадження однієї з рівноважних форм індикатора, що супроводжується зміною його забарвлення, відбувається не при точно зафіксованому значенні рН, а поступово, в певному інтервалі зміни рН, що є недоліком індикаторів. Індикатори — складні органічні сполуки, їх недоліком також є чутливість до дії окисників та відновників, які руйнують їхні хромофорні системи (знебарвлюють) і тим самим обмежують їх використання. Крім того, індикатори непридатні для оцінки рН забарвлених розчинів.

Вивчення властивостей та будови індикаторних барвників показує, що структурні зміни, які супроводжують або зумовлюють зміну їхнього забарвлення, є досить складними. Наприклад, фенолфталеїн у помірно кислих розчинах має безбарвну лактонну форму, а в лужних — червону хінон-фенолятну:



Азоіндикатори часто мають жовте або оранжеве забарвлення у нейтральних чи лужних розчинах та червоне — у кислих. Наприклад, індикатор *метилловий оранжевий*:



У лабораторній та промисловій практиці застосовують значний асортимент синтетичних кислотно-основних індикаторів, які мають різні інтервали рН переходу забарвлення (табл. 14.5, рис. 14.7).

Таблиця 14.5. Найважливіші індикатори

Індикатор	Інтервал рН переходу забарвлення	Забарвлення індикатора в середовищі		
		кислому	нейтральному	лужному
Метилловий оранжевий	3,1–4,4	Червоне ($\text{pH} < 3,1$)	Оранжеве ($3,1 < \text{pH} < 4,4$)	Жовте ($\text{pH} > 4,7$)
Метилловий червоний	4,2–6,3	Червоне ($\text{pH} < 4,2$)	Оранжеве ($4,2 < \text{pH} < 6,3$)	Жовте ($\text{pH} > 6,3$)
Фенолфталеїн	8,0–9,8	Безбарвне ($\text{pH} < 8,0$)	Блідо-малинове ($8,0 < \text{pH} < 9,8$)	Малинове ($\text{pH} > 9,8$)
Лакмус	5,0–8,0	Червоне ($\text{pH} < 5$)	Фіолетове ($5 < \text{pH} < 8$)	Синє ($\text{pH} > 8$)

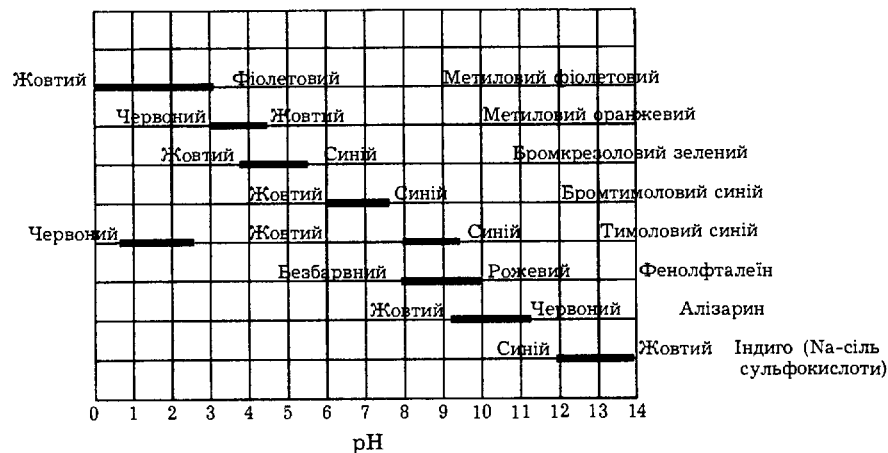


Рис. 14.7. Значення pH переходу забарвлення деяких поширених кислотно-основних індикаторів

Як уже зазначалось, інтервал pH переходу забарвлення індикаторів характеризується значенням K_{In} і здебільшого не відповідає значенню $pH = 7$. Тому, наприклад, метиловий оранжевий має червоне забарвлення тільки за $pH < 3,1$. Однак $pH = 4,5$ — це також кислий розчин, а метилоранж у ньому вже матиме жовте забарвлення і реагуватиме як на основу. Фенолфталеїн, навпаки, при $pH = 8,0$, тобто вже в слабколужному середовищі залишається безбарвним, отже, реагує на електроліт як на кислоту. У цьому полягає істотний недолік індикаторів для визначення pH.

Досить поширеними є універсальні кислотно-основні індикатори, які виготовляють у вигляді папірців, просочених сумішшю різних індикаторів. Це дає змогу за допомогою шкали забарвлення, яка додається, вимірювати pH розчинів з точністю до одиниці в інтервалі pH 1–13.

Для кількісного вимірювання pH з точністю до 0,01 використовують pH-метри. Принцип їх дії полягає у визначенні електрорушійної сили гальванічного елемента. Один з двох електродів pH-метра є чутливим до зміни активності іонів водню в розчині (звичайним таким електродом є так званий *скляний електрод*), а потенціал іншого не залежить від pH (таким електродом може бути хлорсрібний або каломельний).

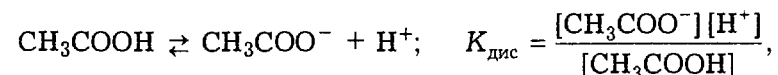
§ 10. Буферні розчини

Для того щоб значно змінити концентрацію іонів водню у воді, достатньо дуже малих кількостей сильних кислоти або основи. Наприклад, якщо додати одну краплю концентрованої сильної кислоти до 1 л води, то концентрація іонів водню в ній збільшиться в тисячі разів. Водночас, на практиці часто виникає потреба мати розчин з певним та сталим значенням водневого показника pH, на який би мало впливали будь-які зміни в системі. Цього досягають за допомогою *буферних розчинів*.

Буферними називають розчини з достатньо стійкою концентрацією водневих іонів, а отже, з певним значенням pH, що майже не залежить від розбавлення і лише слабо змінюється в разі додавання до розчину невеликих об'ємів сильних кислот чи лугів.

Такі властивості мають розчини, які містять слабку кислоту та її сіль або слабку основу та її сіль.

Розглянемо розчин, що містить оцтову кислоту CH_3COOH та ацетат натрію CH_3COONa . Дисоціація оцтової кислоти відбувається за рівнянням



звідки

$$[H^+] = K_{дис} \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}.$$

У разі додавання сильного електроліту — ацетату натрію концентрація в розчині ацетат-іонів CH_3COO^- значно зростає. Це спричинює сильне зміщення рівноваги дисоціації оцтової кислоти в бік утворення молекул, ступінь її дисоціації значно зменшується (див. с. 371). Внаслідок цього концентрація недисоційованих молекул CH_3COOH стає такою, що практично дорівнює загальній (вихідній) концентрації кислоти, а концентрація іонів CH_3COO^- — загальній (вихідній) концентрації солі. Отже, останнє рівняння запишемо так:

$$[H^+] = K_{дис} \frac{[Кислота]}{[Сіль]}.$$

Оскільки константа дисоціації оцтової кислоти $K_{\text{дис}}$ є величиною сталою, то згідно з останнім співвідношенням концентрацій іонів водню в такому розчині визначається відношенням концентрації кислоти до концентрації солі, тому розбавлення розчину практично не змінює його рН, бо однаково зменшує молярні концентрації як кислоти, так і солі (невелика зміна рН може бути спричинена зміною ступенів дисоціації електролітів). Додавання невеликої кількості сильної кислоти або лугу також мало впливає на рН. Це пояснюють тим, що в разі додавання сильної кислоти утворені нею іони H^+ зв'язуються з ацетат-іонами солі з утворенням недисоційованих молекул слабкої оцтової кислоти. У разі ж додавання невеликої кількості лугу іони OH^- зв'язуються оцтовою кислотою з утворенням ацетат-іонів.

Здатність буферних розчинів підтримувати сталі значення рН у разі додавання кислоти або лугу характеризують *буферною ємністю*.

Буферна ємність визначається кількістю кислоти або лугу, яку слід додати до 1 л буферного розчину, щоб знизити або підвищити його рН на одиницю.

Буферна ємність розчину тим більша, чим вищі концентрації її компонентів.

Розглянемо кілька прикладів визначення характеристик буферних розчинів.

Приклад 1. Обчислити рН буферного розчину, який містить 0,1 моль/л оцтової кислоти і 0,01 моль/л ацетату натрію.

Визначимо концентрацію іонів водню C_{H^+} за формулою

$$[\text{H}^+] = K_{\text{дис}} \cdot \frac{C_{\text{кислота}}}{C_{\text{сіль}}}$$

За відомими концентраціями слабкої кислоти та її солі, а також константою дисоціації оцтової кислоти ($K_{\text{дис}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$) концентрація іонів водню $[\text{H}^+]$ становить

$$[\text{H}^+] = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1}{0,01} = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Тоді $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(1,8 \cdot 10^{-4}) = 3,77$.

Приклад 2. Обчислити рН буферного розчину в разі його розбавлення в 10 разів. Склад розчину: 0,01 моль/л NH_4OH ($K_{\text{дис}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$); 0,1 моль/л NH_4Cl .

Для буферних розчинів, утворених сумішами слабких основ та їхніх солей, міркування, аналогічні наведеним вище для сумішей слабких кислот та їхніх солей, дають співвідношення

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{осн}} \frac{[\text{Основа}]}{[\text{Сіль}]} \quad \text{або} \quad [\text{H}^+] = \frac{K_{\text{в}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{в}}[\text{Сіль}]}{K_{\text{осн}}[\text{Основа}]}$$

У розчині суміші NH_4OH та NH_4Cl концентрація іонів водню і рН дорівнюватимуть

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14} \cdot 0,1}{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01} = 5,6 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л;}$$

$$\text{pH} = -\lg(5,6 \cdot 10^{-9}) = 8,25.$$

У разі розбавлення буферного розчину в 10 разів концентрація кожного з компонентів зменшиться в 10 разів, тобто $C_{\text{NH}_4\text{OH}} = 0,001$ моль/л, $C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,01$ моль/л. Тоді

$$C_{\text{H}^+} = \frac{10^{-14} \cdot 0,01}{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,001} = 5,6 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л;}$$

$$\text{pH} = -\lg(5,6 \cdot 10^{-9}) = 8,25.$$

Отже, в разі розбавлення буферного розчину в 10 разів значення його рН не зміниться.

Приклад 3. Обчислити рН буферного розчину, який містить 0,1 моль/л слабкої мурашиної кислоти HCOOH ($K_{\text{дис}} = 1,77 \cdot 10^{-4}$) і 0,1 моль/л її солі — формиату натрію HCOONa , після додавання до нього 0,01 моль/л HCl .

Спочатку визначимо концентрацію іонів водню $[\text{H}^+]$ та рН початкового буферного розчину:

$$[\text{H}^+] = \frac{1,77 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1}{0,1} = 1,77 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л;}$$

$$\text{pH} = -\lg(1,77 \cdot 10^{-4}) = 3,75.$$

Після додавання до буферного розчину 0,01 моль/л HCl :

$$[\text{H}^+] = \frac{1,77 \cdot 10^{-4} \cdot 0,11}{0,09} = 2,16 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л;}$$

$$\text{pH} = -\lg(2,16 \cdot 10^{-4}) = 3,67.$$

Отже, внаслідок додавання сильної кислоти рН буферного розчину змінився тільки на $\Delta\text{pH} = 3,75 - 3,67 = 0,08$.

§ 11. Гідроліз

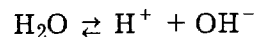
Реакції обмінної взаємодії у розчинах дуже поширені і відбуваються не тільки між електролітами, а й між розчиненою речовиною та розчинником. До останніх належать реакції гідролізу.

Гідроліз — це обмінна взаємодія речовин з водою, під час якої складові частини речовини сполучаються зі складовими частинами води.

Найважливішим прикладом такого типу обмінної взаємодії є гідроліз солей.

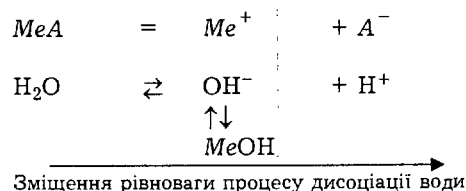
Загальні уявлення. Вимірювання рН водних розчинів солей показали, що часто значення водневого показника бувають більшими (лужне середовище) або меншими (кисле середовище) ніж 7. Причиною цього є взаємодія солі з водою, або процес гідролізу.

Зміст процесу гідролізу солей полягає у тому, що іони солі зв'язують складові частини води (H^+ , OH^- або обидва ці іони) з утворенням малодисоційованого електроліту. Внаслідок цього рівновага процесу електролітичної дисоціації води

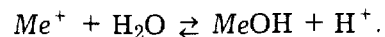
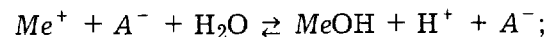


певною мірою зміщується вправо.

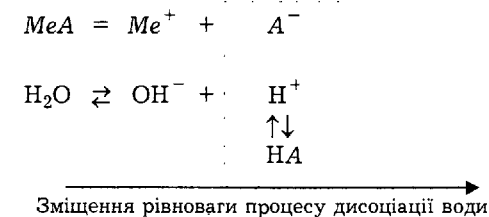
Наприклад, перебіг обмінної взаємодії солі MeA з водою, яка супроводжується зв'язуванням іонів OH^- води катіонами металу Me^{n+} у слабкий електроліт, можна пояснити такою схемою:



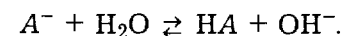
Загальне рівняння гідролізу таких солей матиме вигляд:



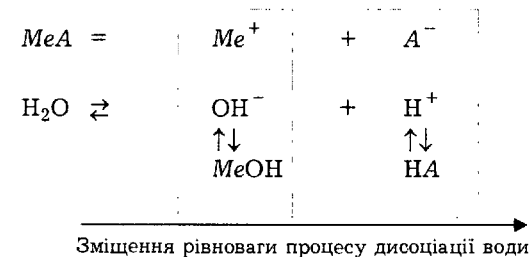
Для іншої групи солей перебіг процесу гідролізу забезпечується зв'язуванням іонів H^+ води аніонами солі з утворенням слабкої кислоти:



У цьому разі гідроліз солі відповідає іонному рівнянню



Обмінна взаємодія солі з водою відбувається значно більшою мірою в разі одночасного зв'язування іонів H^+ та OH^- води складовими частинами солі:



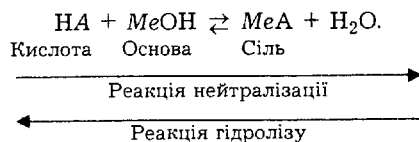
Загальне рівняння гідролізу має вигляд



Природно, що коли іони H^+ та OH^- води не зв'язуються, гідроліз солей не відбувається, і рівновага процесу дисоціації води не зміщується.

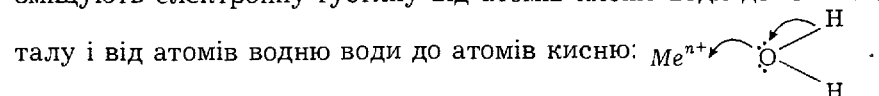
Отже, солі гідролізують лише тоді, коли іони води зв'язуються іонами солі у слабкі кислоти або слабкі основи. Звідси випливає, що гідролізу піддаються солі, утворені слабкими кислотами, слабкими основами або одночасно слабкими кислотами і основами. Солі сильних кислот і основ гідролізу не піддаються.

Гідроліз солей — це процес, зворотний до реакцій нейтралізації слабких кислот або слабких основ, які не відбуваються до кінця внаслідок перебігу зворотної реакції — гідролізу утвореної солі:

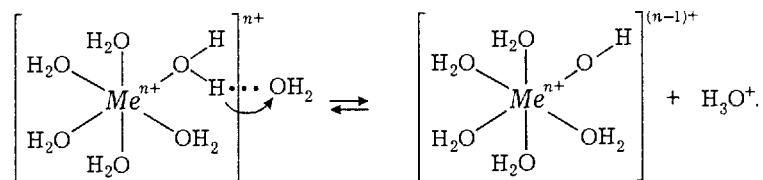


У разі розчинення у воді солі, які є сильними електролітами, розкладаються на гідратовані іони, тому механізм гідролізу солей розглядають на основі уявлень про поляризаційну взаємодію їхніх іонів з молекулами води власних гідратних оболонок.

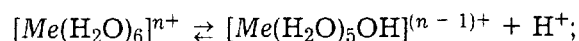
Катіони солі у водному розчині перебувають у вигляді аквакомплексів, в яких координаційний зв'язок найчастіше утворений за рахунок неподіленої електронної пари атома кисню води і вільних орбіталей позитивно зарядженого іона комплексоутворювача. Аквакомплекси, у свою чергу, гідратовані за рахунок водневих зв'язків. У таких аквакомплексах катіони солі чинять поляризаційний вплив на координовані молекули води, тобто зміщують електронну густину від атомів кисню води до іонів металу і від атомів водню води до атомів кисню:



Це спричинює зростання полярності зв'язку O-H у молекулах води і полегшує відщеплення іонів водню у вигляді H_3O^+ . Внаслідок цього утворюється гідроксоаквакомплекс. Це можна зобразити такою узагальненою схемою:



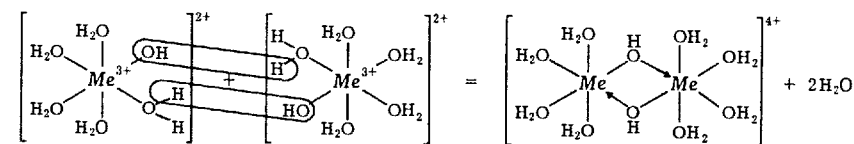
Природно, що чим більший заряд катіона комплексоутворювача і менший його розмір, тим сильніший вплив на молекули води, зв'язані у внутрішній координаційній сфері, внаслідок чого рівновага гідролізу сильніше зміщується у бік утворення продуктів реакції. У процесі гідролізу гідратовані катіони солі втрачають протони, послідовно утворюючи гідроксоаквакомплекси. Вплив природи катіона (його радіуса та заряду) на процес дисоціації координованих молекул води підтверджують значення констант кислотної дисоціації:



$$K_1 = \frac{[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{(n-1)+} [\text{H}^+]}{[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}};$$

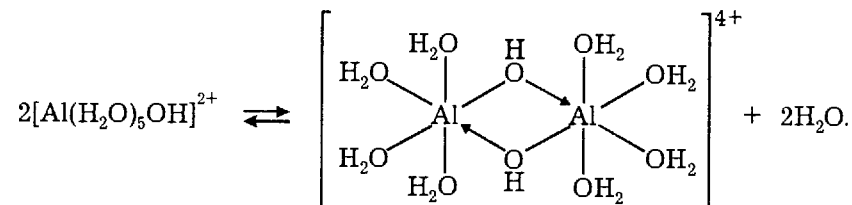
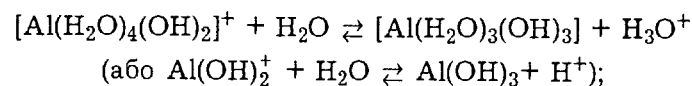
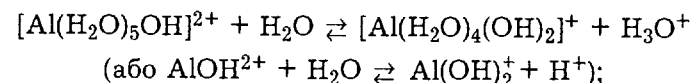
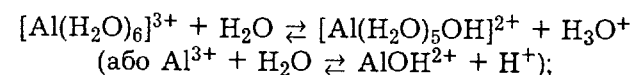
	$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
Радіус катіона Me^{n+} , r_i , пм	74	57
Константа дисоціації за першим ступенем, K_1	$4 \cdot 10^{-12}$	$1,12 \cdot 10^{-5}$

Гідроліз солей супроводжується складними процесами утворення дво- та багатоядерних комплексів. Часто вони виникають внаслідок взаємодії OH-груп одного комплексу з молекулою H_2O іншого, що супроводжується відщепленням молекули H_2O та утворенням OH-містка. Наприклад, для комплексних катіонів Me^{3+} :



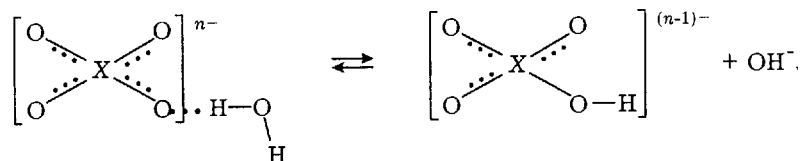
число OH-містків у димерах залежить від міцності зв'язку HO-H у координованій молекулі води, тому чим вищий заряд катіона, тим міцнішим є зв'язок $\text{Me}-\text{OH}_2$ і тим більше послаблюється зв'язок O-H у молекулі води. Це спричинює збільшення числа OH-містків і посилення гідролізу.

Оборотну дисоціацію координаційно зв'язаних молекул води з утворенням гідроксоаквакомплексів можна пояснити на прикладі гідролізу солей алюмінію, утворених катіонами алюмінію і аніонами слабких кислот:



Аніони солей A^{n-} у водному розчині гідратуються внаслідок утворення водневих зв'язків з молекулами води. При цьому

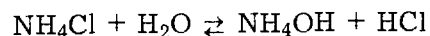
протон може відриватися від молекули води, а водневий зв'язок перетворюватися на ковалентний (HPO_4^{2-} , HCO_3^- , HS^- тощо):



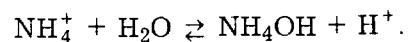
Взаємодія аніонів A^{n-} з атомами водню води тим сильніша, чим більший їхній негативний заряд і менші розміри: $\text{ClO}_4^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{PO}_3^{3-} < \text{SiO}_4^{4-}$.

Отже, велику здатність до взаємодії з власною гідратною оболонкою мають катіони, що відповідають слабким основам, та аніони, що відповідають слабким кислотам. У зв'язку з цим їхні солі зазнають гідролізу у водних розчинах, внаслідок чого рівновага дисоціації води зміщується вправо.

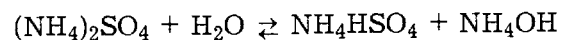
Гідроліз солей, утворених слабкими основами і сильними кислотами. До таких речовин належать солі амонію (NH_4Cl , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ тощо), дво- або багатозарядних катіонів, слабких основ (FeCl_2 , FeCl_3 , AlCl_3 , CuSO_4 , ZnCl_2 тощо). Такі солі гідролізують за катіоном. Наприклад, гідроліз хлориду амонію NH_4Cl відбувається за реакцією



або



Аналогічно гідролізують солі, утворені слабкими основами і багатоосновними сильними кислотами, наприклад:

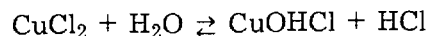


або

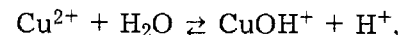


Реакція супроводжується збільшенням концентрації іонів водню в розчині, тому збільшується кислотність середовища і зменшується його pH.

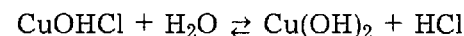
Гідроліз солей багатокислотних слабких основ відбувається ступінчасто з утворенням на проміжних стадіях основних солей. Наприклад, внаслідок гідролізу хлориду міді(II) за першим ступенем утворюється гідроксохлорид міді:



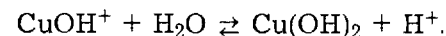
або



за другим ступенем — гідроксид міді(II):



або

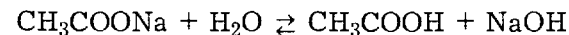


За першим ступенем гідроліз відбувається значно більшою мірою, ніж за подальшими. Це зумовлено тим, що CuOH^+ , який утворюється за першим ступенем, є слабкішою основою порівняно з $\text{Cu}(\text{OH})_2$, що утворюється за другим. Крім того, іони водню H^+ , які з'являються в розчині, зумовлюють зміщення рівноваги гідролізу вліво і сильно перешкоджають його перебігу, тому гідроліз солей слабких багатокислотних основ практично визначається першим ступенем.

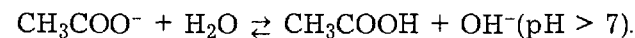
Чим більший заряд катіона металу солі і менший його радіус, тим міцніше він зв'язує гідроксильні іони води у слабкішу основу і тим більшою мірою відбувається гідроліз. Наприклад, солі заліза(II) (FeCl_2 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ тощо) гідролізують значно меншою мірою, ніж солі заліза(III) (FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ тощо).

Гідроліз солей, утворених слабкими кислотами і сильними основами. Прикладами солей такого типу можуть бути розчинні солі поширених слабких кислот, таких, як оцтова, фосфорна, сірчиста, вугільна, сірководнева, ціановоднева, хлорнуватиста (CH_3COONa , Na_3PO_4 , Na_2SO_3 , Na_2CO_3 , Na_2S , NaCN , NaOCl).

Гідроліз таких солей відбувається за аніоном, який здатний зв'язувати іони водню молекул води з утворенням слабкої кислоти, наприклад:



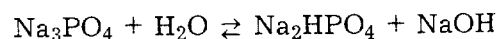
або



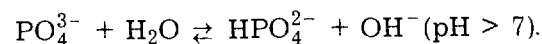
Реакція гідролізу є оборотною, що зумовлено наявністю слабких електролітів серед вихідних речовин (H_2O) та продуктів реакції (слабка кислота). Рівновага гідролізу також сильно зміщена вліво, оскільки вода є значно слабкішим електролітом, ніж утворена внаслідок гідролізу слабка кислота. Гідроліз відбувається тим більшою мірою, чим слабкішою є кислота, що утворюється внаслідок перебігу цього процесу.

За рахунок гідролізу солей слабких кислот зростає концентрація вільних гідроксид-іонів OH^- , що надають розчину лужної реакції.

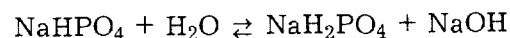
Солі багатоосновних слабких кислот гідролізують ступінчасто з утворенням кислих солей, наприклад:



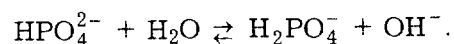
або



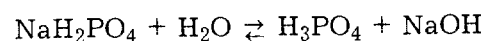
Сильно розбавлені розчини гідролізують далі (за другим ступенем):



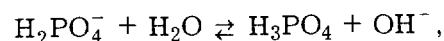
або



Гідроліз за третім ступенем, який описується рівнянням



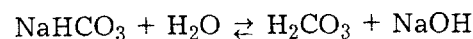
або



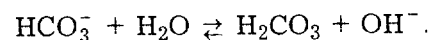
практично не відбувається, іон H_2PO_4^- зв'язує іони H^+ води набагато слабкіше, ніж іон PO_4^{3-} .

Справді, як і в разі солей слабких основ, гідроліз за першим ступенем завжди відбувається значно більшою мірою, ніж наступні, оскільки аніон кислоти (наприклад PO_4^{3-}) має більший негативний заряд, ніж її кислі аніони (наприклад HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-), і тому міцніше зв'язує іони водню води.

Кислі солі багатоосновних слабких кислот також гідролізують за аніоном. Наприклад, гідроліз гідрокарбонату натрію NaHCO_3 (питної соди) можна подати рівнянням

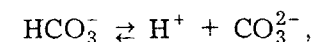


або



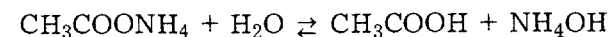
Особливість гідролізу солей такого типу полягає у тому, що поряд із зазначеною реакцією гідролізу відбувається також ре-

акція дисоціації аніона кислоти солі, яка приводить до утворення в розчині іонів H^+ :

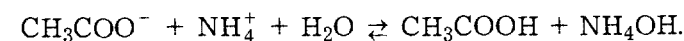


які нейтралізують певну кількість іонів OH^- . Тому реакція розчину кислоти солі може бути як лужною, якщо переважає гідроліз, так і слабкокислою, коли більшою мірою відбувається дисоціація кислотоного залишку.

Гідроліз солей, утворених слабкими основами і слабкими кислотами. Такі солі гідролізують одночасно за катіоном і аніоном, наприклад гідроліз ацетату амонію:



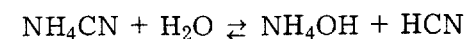
або



Гідроліз таких солей відбувається більшою мірою порівняно з двома попередніми типами солей. Це пояснюють тим, що в результаті реакції утворюються два слабкі електроліти.

Реакція розчинів таких солей визначається співвідношенням сили слабких електролітів, що утворюються. Вона може наближатися до нейтральної, якщо константи дисоціації слабкої кислоти і слабкої основи близькі між собою (наприклад, для ацетату амонію $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$, $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$, $\text{pH} \approx 7$), хоча гідроліз солі відбувається значною мірою.

Під час гідролізу ціаніду амонію



або

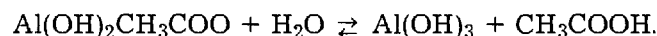
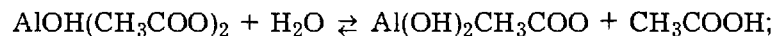
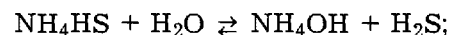
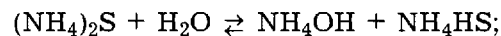


реакція середовища буде лужною, оскільки константа дисоціації гідроксиду амонію ($K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$) значно перевищує константу дисоціації ціановодневої кислоти ($K_{\text{HCN}} = 7,2 \cdot 10^{-10}$). Навпаки, гідроліз форміату амонію

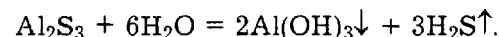


спричинює слабе підкислення розчину, оскільки мурашина кислота дисоціює більшою мірою ($K_{\text{HCOOH}} = 1,8 \cdot 10^{-4}$) порівняно з гідроксидом амонію.

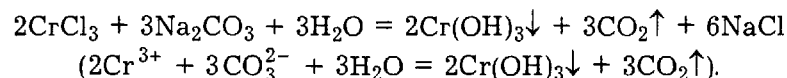
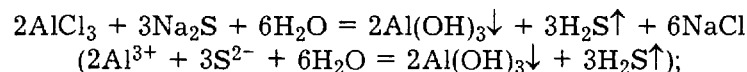
Солі багатоосновних слабких основ і багатоосновних слабких кислот зазнають дуже сильного гідролізу з утворенням на проміжних стадіях основних та кислих солей, наприклад:



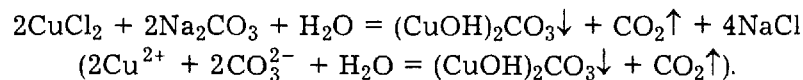
Гідроліз може бути повним і необоротним. Зокрема так гідролізують сульфідні та карбонатні багатозарядних катіонів (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} тощо) слабких основ:



Цей тип гідролізу ускладнює реакції обміну між солями. Солі, які не належать до важкорозчинних і утворені залишками дуже слабких основ і кислот, не можна добути з водних розчинів за реакціями обміну, оскільки в цьому разі утворюються продукти їх повного або часткового гідролізу, наприклад:



Із солей двокислотних слабких основ за таких умов утворюються основні солі, наприклад:

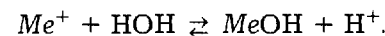


Солі, утворені сильними основами і сильними кислотами.

До таких солей належать насамперед солі з катіонами лужних і лужноземельних металів та аніонами сильних кислот (Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- тощо). Ці солі не зазнають гідролізу. Їхні іони мають невеликі заряди і значні радіуси, тому вони спричиняють дуже слабкий поляризаційний вплив на молекули води і не утворюють з іонами H^+ та OH^- слабких електролітів. Не змінюється також рН їхніх розчинів.

Константа гідролізу. Гідроліз є оборотним процесом. Його рівновагу кількісно характеризують константою гідролізу.

Гідроліз солей, утворених слабкими основами і сильними кислотами, відбувається за катіоном, його можна подати загальною схемою



Згідно із законом діючих мас константа рівноваги має вигляд:

$$K = \frac{[\text{MeOH}][\text{H}^+]}{[\text{Me}^+][\text{H}_2\text{O}]}.$$

Концентрація води в розбавлених розчинах є величиною сталою, і її можна перенести у ліву частину рівняння:

$$K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{MeOH}][\text{H}^+]}{[\text{Me}^+]},$$

тоді

$$K_r = \frac{[\text{MeOH}][\text{H}^+]}{[\text{Me}^]}.$$

Константа гідролізу визначає здатність даної солі до гідролізу у водному розчині — чим більша K_r , тим більша ця здатність і тим сильніше (за однакових умов) відбувається гідроліз.

Іонний добуток води $K_B = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ є величиною сталою як для води, так і для розбавлених розчинів електролітів. Тому значення концентрації іонів H^+ для K_r можна обчислити за співвідношенням

$$[\text{H}^+] = \frac{K_B}{[\text{OH}^-]}.$$

Після підстановки його в рівняння для обчислення константи гідролізу дістанемо

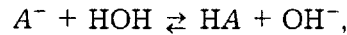
$$K_r = \frac{[\text{MeOH}]K_B}{[\text{Me}^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_B}{K_{\text{осн}}},$$

де $K_{\text{осн}}$ — константа дисоціації слабкої основи ($\text{MeOH} \rightleftharpoons \text{Me}^+ + \text{OH}^-$).

Це рівняння відбиває зв'язок константи гідролізу K_r з константою дисоціації слабкої основи $K_{\text{осн}}$ — чим слабкіша основа,

тим сильніше гідролізують її солі і тим більша константа гідролізу.

Загальне рівняння гідролізу солей, утворених слабкими кислотами і сильними основами, має вигляд



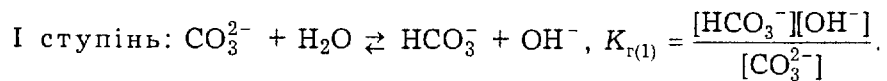
а константа гідролізу описується співвідношенням

$$K_r = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[A^-]}.$$

Після підстановки значення концентрації гідроксид-іонів з іонного добутку води $[\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}^+]$ отримаємо рівняння, яке пов'язує константу гідролізу солі з константою дисоціації слабкої кислоти:

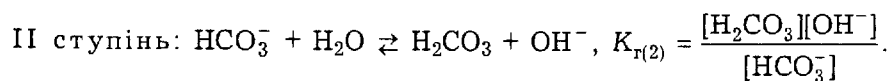
$$K_r = \frac{[\text{HA}]K_w}{[A^-][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_{\text{кисл}}}.$$

Гідроліз солей слабких багатоосновних кислот відбувається ступінчасто, і кожний ступінь характеризується власним значенням константи гідролізу. Для прикладу розглянемо гідроліз карбонату натрію:



Після підстановки значення концентрації гідроксильних іонів з іонного добутку води ($[\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}^+]$) отримаємо

$$K_{r(1)} = \frac{[\text{HCO}_3^-]K_w}{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_{(2)\text{кисл}}}.$$



Після аналогічного перетворення рівняння набуває вигляду

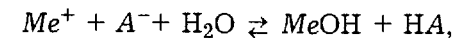
$$K_{r(2)} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]K_w}{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_{(1)\text{кисл}}}.$$

У разі підставлення значень констант ступінчастої дисоціації вугільної кислоти $K_{r(1)} \gg K_{r(2)}$:

$$K_{r(1)} = \frac{K_w}{K_{(2)\text{кисл}}} = \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-11}} = 2 \cdot 10^{-4};$$

$$K_{r(2)} = \frac{K_w}{K_{(1)\text{кисл}}} = \frac{10^{-14}}{4 \cdot 10^{-7}} = 2,5 \cdot 10^{-8}.$$

Гідроліз солей, утворених слабкими основами і слабкими кислотами, відбувається одночасно за катіоном і за аніоном:



константа гідролізу цього процесу

$$K_r = \frac{[\text{MeOH}][\text{HA}]}{[\text{Me}^+][\text{A}^-]}.$$

Перетворимо це рівняння, помноживши чисельник і знаменник на іонний добуток води ($[\text{H}^+][\text{OH}^-]$):

$$K_r = \frac{[\text{MeOH}][\text{HA}][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Me}^+][\text{A}^-][\text{H}^+][\text{OH}^-]} = \frac{[\text{MeOH}][\text{HA}]K_w}{[\text{Me}^+][\text{OH}^-][\text{H}^+][\text{A}^-]} = \frac{K_w}{K_{\text{кисл}}K_{\text{осн}}}.$$

Константа гідролізу залежить від природи солі та температури, але не залежить від концентрації солі в розчині. Чим слабкіша кислота чи основа, які утворюються внаслідок гідролізу солі, тим повніше він відбувається і тим більша константа гідролізу.

Ступінь гідролізу. Стан рівноваги оборотного процесу гідролізу кількісно визначають *ступенем гідролізу*. Він дорівнює відношенню числа молекул солі, які зазнали гідролізу $N_{\text{гідр}}$, до числа молекул розчиненої солі N :

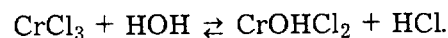
$$\beta = \frac{N_{\text{гідр}}}{N} \quad \text{або} \quad \beta = \frac{C_{\text{гідр}}}{C},$$

де $C_{\text{гідр}}$ і C — відповідно молярні концентрації гідролізованої та негідролізованої солі в розчині (в літературі також трапляються інші позначення ступеня гідролізу — h , α_r).

Стан рівноваги гідролізу залежить від природи солі, її концентрації у розчині та температури.

Природа солі значною мірою впливає на величину ступеня гідролізу. Чим слабкіші кислота та основа, які утворюють сіль, тим більший ступінь її гідролізу. У разі солей, утворених слабкою основою і сильною кислотою або слабкою кислотою і сильною основою, ступінь гідролізу зазвичай невеликий. Він різко зростає у солей, утворених слабкими кислотами і слабкими основами. Так, ступінь гідролізу децимолярних розчинів NH_4Cl і CH_3COONa за температури 25°C становить приблизно 0,01 %, розчину ацетату амонію $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ аналогічної концентрації — 0,5 %, а карбонату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ — зростає до 77 %.

Ступінь гідролізу збільшується з підвищенням температури. Це пояснюють зростанням іонного добутку води, тобто збільшенням концентрації іонів H^+ та OH^- у розчині, що сприяє утворенню малодисоційованих продуктів гідролізу — молекул слабкої кислоти або слабкої основи (ступінь їх дисоціації з підвищенням температури зростає меншою мірою, ніж ступінь дисоціації води). Наприклад, у міру нагрівання розчину ацетату амонію $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ від 25 до 100°C ступінь гідролізу зростає від 0,5 до 9 %, тобто майже у 20 разів. На рис. 14.8 наведено графічну залежність ступеня гідролізу солі хрому(III) від температури розчину, рівняння якого спрощено можна подати так:



Ступінь гідролізу зростає при розбавлянні розчину. Наприклад, якщо за температури 25°C концентрацію карбонату натрію зменшити від 0,1 до 0,001 моль/л, то ступінь його гідролізу зростає від 2,9 до 34,0 % (рис. 14.9):

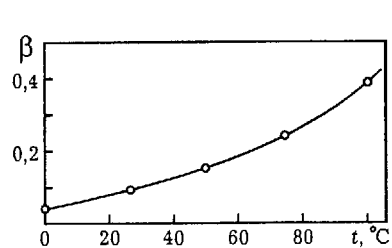
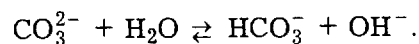


Рис. 14.8. Залежність повноти гідролізу CrCl_3 (за першим ступенем) від температури

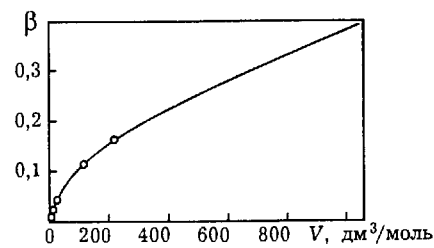


Рис. 14.9. Залежність повноти гідролізу Na_2CO_3 (за першим ступенем) від розбавлення за температури 25°C

Це узгоджується з принципом Ле Шательє, оскільки в разі розбавлення розчину число частинок розчиненої речовини в

одиниці об'єму зменшується, і рівновага зміщується в бік утворення більшого числа цих частинок.

Для рівноваг реакцій, в яких з однієї частинки розчиненої речовини утворюються дві частинки, виведено рівняння, подібне до рівняння закону розбавлення Оствальда:

$$K_r = \frac{\beta^2}{1 - \beta} C$$

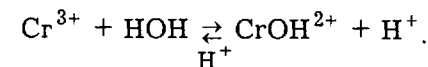
Якщо $\beta \ll 1$, то воно спрощується:

$$K_r \approx \beta^2 C, \quad \text{або} \quad \beta \approx \sqrt{\frac{K_r}{C}}$$

де C — молярна концентрація розчиненої солі.

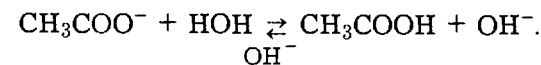
Це рівняння пояснює зростання ступеня гідролізу в разі розбавлення розчинів.

Оскільки під час оборотного гідролізу встановлюється динамічна рівновага, то її можна зміщувати в той чи інший бік додаванням до розчину кислоти або лугу. Наприклад, у разі додавання до розчину солі хрому(III) однойменно заряджених іонів H^+ у вигляді сильної кислоти (HCl) рівновага процесу гідролізу солі зміститься вліво, і ступінь гідролізу β зменшиться:



← Зміщення рівноваги гідролізу ($K_r = \text{const}$)

Аналогічного зміщення рівноваги гідролізу солей слабких кислот вліво та зменшення ступеня гідролізу β досягають додаванням лугів, наприклад:



← Зміщення рівноваги гідролізу ($K_r = \text{const}$)

Приклад. Обчислимо константу гідролізу, концентрацію іонів OH^- , H^+ , pH та ступінь гідролізу ацетату натрію в його розчині молярною концентрацією 0,1 моль/л.

Гідроліз солі відбувається за аніоном слабкої оцтової кислоти:



Константа гідролізу дорівнює:

$$K_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_b}{K_{\text{кисл}}} = 5,56 \cdot 10^{-10}.$$

Згідно з рівнянням гідролізу

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-].$$

Концентрація іонів CH_3COO^- дорівнює різниці між початковим значенням C солі та концентрацією гідролізованих іонів, яка дорівнює $[\text{OH}^-]$:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C - C_{\text{OH}^-},$$

$$K_r = \frac{C_{\text{OH}^-}^2}{C - C_{\text{OH}^-}} = 5,56 \cdot 10^{-10}.$$

Спростимо це рівняння, врахувавши, що $C_{\text{OH}^-} \ll C$:

$$\frac{C_{\text{OH}^-}^2}{0,1} = 5,56 \cdot 10^{-10};$$

$$C_{\text{OH}^-} = \sqrt{5,56 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-1}} = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль / л.}$$

Для визначення рН розчину обчислимо концентрацію іонів водню через іонний добуток води:

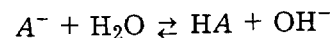
$$C_{\text{H}^+} = \frac{K_b}{C_{\text{OH}^-}} = \frac{10^{-14}}{7,5 \cdot 10^{-6}} = 1,33 \cdot 10^{-9} \text{ моль / л.};$$

$$\text{pH} = -\lg(1,33 \cdot 10^{-9}) = 8,88.$$

Ступінь гідролізу солі можна визначити за співвідношенням

$$\beta = \frac{C_{\text{OH}^-}}{C} = \frac{7,5 \cdot 10^{-6}}{10^{-1}} = 7,5 \cdot 10^{-5}.$$

Для визначення рН розчину, якого останній набуває внаслідок гідролізу солі слабкої кислоти, можна вивести загальні залежності рН від константи дисоціації кислоти та концентрації солі. Справді, для реакції



було доведено, що

$$K_r = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = \frac{K_b}{K_{\text{кисл}}}.$$

а оскільки $[\text{HA}] = [\text{OH}^-]$, то

$$\frac{[\text{OH}^-][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = \frac{K_b}{K_{\text{кисл}}}, \text{ або } [\text{OH}^-]^2 = \frac{K_b}{K_{\text{кисл}}}[\text{A}^-].$$

Рівноважну концентрацію аніонів $[\text{A}^-]$ для багатьох реакцій гідролізу можна вважати такою, що дорівнює вихідній концентрації солі в розчині, тобто C . Тоді

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_b}{K_{\text{кисл}}} C}.$$

Після логарифмування отриманого виразу і зміни знаків на протилежні маємо

$$\text{pOH} = \frac{1}{2}\text{p}K_b - \frac{1}{2}\text{p}K_{\text{кисл}} + \frac{1}{2}\text{p}C,$$

де $\text{p}C = -\lg C$.

Оскільки $\frac{1}{2}\text{p}K_b = 7$, а $\text{pOH} = 14 - \text{pH}$, то

$$\text{pH} = 14 - (7 - \frac{1}{2}\text{p}K_{\text{кисл}} + \frac{1}{2}\text{p}C) = 7 + \frac{1}{2}\text{p}K_{\text{кисл}} - \frac{1}{2}\text{p}C.$$

Це рівняння можна застосувати для оцінки рН у разі гідролізу солі слабкої кислоти за $K_{\text{кисл}} > 10^{-10}$.

Аналогічно можна знайти рН розчину, який установлюється під час гідролізу солі слабкої основи:

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2}\text{p}K_{\text{осн}} + \frac{1}{2}\text{p}C.$$

§ 12. Теорія кислот та основ

Уявлення про кислоти та основи як окремі класи речовин сформувалися давно і безперервно вдосконалювалися.

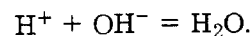
Французький хімік Л. А. Лавуазьє пояснив специфічні властивості кислот у 1780 р. наявністю в їхніх молекулах кисню. Після відкриття кислот, які не містили кисню, наприклад HCl , англійський хімік Г. Деві (1778–1829) у 1810 р. дійшов висновку, що носієм кислотних властивостей сполук є водень. Кислоти залежно від кількості основи, необхідної для повної їх нейтралізації, розділили на одно-, дво- та трьохосновні. Відповідно до цього в 1838 р. німецький хімік Ю. Лібіх (1803–1873) запропонував розглядати кислоти як речовини, які містять водень, здатний заміщуватися на метал.

Також дуже давно був виявлений інший клас сполук, хімічні властивості яких були протилежними властивостям кислот. Ці речовини спочатку добували із золи різних рослин і тому назвали їх *лугами* (від *alkali* — арабська назва рослинної золи). Як і кислоти, луги можна було розпізнати за специфічними властивостями: здатністю розчиняти сірку та олії, змінювати колір деяких рослинних барвників і, головне, нейтралізувати кислоти. Оскільки внаслідок взаємодії основ з кислотами утворюються солі, то французький хімік Г. Ф. Руел (1703–1770) назвав їх речовинами, здатними утворювати з кислотами солі. Згодом уявлення про луги були розширені до відомого нині класу основ.

Глибше розуміння властивостей кислот і основ прийшло після створення в 1887 р. шведським хіміком С. А. Арреніусом теорії електролітичної дисоціації. З часом були запропоновані ґрунтовніші теорії кислот та основ. З них найбільший розвиток і визнання отримали три теорії — теорія сольвосистем, започаткована в 1896–1905 рр. працями американських хіміків Д. Кеді (1863–1919) і С. Франкліна (1848–1907), протонна теорія кислот та основ, запропонована у 1923 р. незалежно датським хіміком Й. Н. Бренстедом (1879–1947) та англійським хіміком Т. М. Лоурі (1874–1936), електронна теорія кислот та основ, висунута в 1923 р. американським фізикохіміком Г. Н. Льюїсом. Усі ці теорії доповнюють одна одну і пояснюють основні закономірності кислотно-основної взаємодії.

Теорія Арреніуса. Шлях до пізнання кислот та основ було відкрито теорією електролітичної дисоціації Арреніуса. Нові уявлення про процес дисоціації електролітів дали йому змогу створити модель кислоти, яка була першим наближенням до сучасних поглядів на кислоти та основи. Відповідно до теорії Арреніуса кислоти — це електроліти, які в розчинах дисоціюють з утворенням іонів водню, основи — електроліти, які в розчинах дисоціюють з утворенням гідроксид-іонів.

Теорія Арреніуса зрозуміло тлумачила найважливіші властивості кислот та основ, створила умови для розробки кількісних співвідношень. Так, процес нейтралізації кислоти основою полягає у взаємодії іонів H^+ з іонами OH^- , що супроводжується утворенням молекул води:

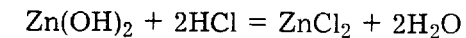


Термохімічними вимірюваннями доведено, що теплота, яка виділяється внаслідок нейтралізації розбавлених розчинів усіх сильних кислот та основ, практично однакова і становить 57,3 кДж/моль. У разі нейтралізації слабких кислот або слабких основ тепловий ефект нижчий, оскільки їх недисоційовані молекули у процесі реакції мають спочатку розкладатися на іони, що потребує деякої затрати енергії.

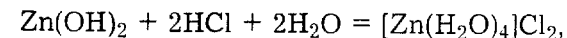
Отже, усі властивості, які є загальними для водних розчинів кислот, визначаються наявністю іонів водню, а для розчинів основ — гідроксид-іонів. Сильні кислоти та основи дисоціюють повністю, слабкі — частково й оборотно. Ґрунтуючись на теорії електролітичної дисоціації, можна кількісно схарактеризувати силу кислот та основ за допомогою їхніх констант електролітичної дисоціації — більша константа дисоціації відповідає сильнішим електролітам. Багатоосновні слабкі кислоти та багатокислотні слабкі основи дисоціюють ступінчасто, і кожний ступінь характеризується власною константою. Для неорганічних багатоосновних кисневмісних кислот перша, друга та третя константи дисоціації зазвичай співвідносяться між собою приблизно, як $1 : 10^{-5} : 10^{-10}$, тобто константа кожного наступного ступеня дисоціації менша за попередню приблизно в 10^5 разів.

У реакціях нейтралізації кислот та основ разом з водою утворюються солі — електроліти, що дисоціюють у розчинах на позитивно заряджені іони (катіони металів, іони амонію або його похідні), які відрізняються від іонів водню, і негативно заряджені іони (іони кислотних залишків). Іони, які були б загальними для водних розчинів усіх солей, невідомі, тому на відміну від кислот та основ солі не мають загальних властивостей. Як правило, солі добре дисоціюють у воді (тобто є сильними електролітами) і тим краще, чим менші заряди і більші розміри їхніх іонів.

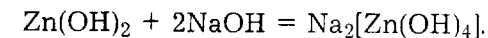
Гідроксиди багатьох металів здатні реагувати з утворенням води та солі не тільки з кислотами, а й з основами. Наприклад, гідроксид цинку в реакції із соляною кислотою виступає як основа, утворюючи воду та сіль — хлорид цинку (який у водному розчині існує у вигляді аквакомплексу):



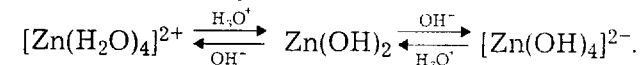
або



а під дією розчину гідроксиду натрію — комплексну сіль тетрагідроксоцинкат натрію:



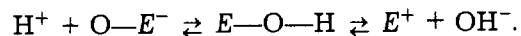
В іонній формі загальну схему реакції нейтралізації гідроксиду цинку кислотами і лугами можна записати так:



У кислому середовищі рівновага процесу зміщується у бік утворення аквакомплексу, в лужному — у бік утворення гідроксокомплексу.

Гідроксиди, які залежно від умов здатні виявляти кислотні та основні властивості, називають **амфотерними**, або **амфолітами**. До них, зокрема, належать $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Sc}(\text{OH})_3$. Амфотерні властивості мають також деякі гідроксидомісні сполуки неметалів, наприклад ортоарсеніста кислота H_3AsO_3 , йодуватиста кислота HOI .

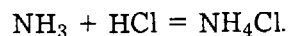
Явище амфотерності зумовлене тим, що в молекулах амфотерних елементів полярності зв'язків між цим елементом і киснем та між киснем і воднем близькі між собою. У розчинах таких електролітів установлюється складна рівновага, в якій беруть участь продукти їх дисоціації за типом кислоти та основи:



Основні і кислотні властивості амфотерних гідроксидів виражені незначною мірою.

Разом з очевидними успіхами теорії Арреніуса виявилися також істотні недоліки, пов'язані насамперед з її обмеженістю. Теорія повною мірою поширюється тільки на водні розчини, оскільки властивості кислот та основ можуть виявлятися лише в разі дисоціації їх на іони, а реакція нейтралізації полягає у сполученні іонів H^+ і OH^- з утворенням молекул води. Проте подібні взаємодії можуть відбуватися також і за відсутності розчинників, наприклад у газовій фазі. Так, кислоти й основи можуть взаємодіяти між собою, не будучи дисоційованими на іони. Наприклад, безводний хлороводень, який складається тільки з молекул, легко реагує з безводними основами.

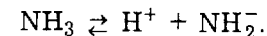
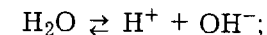
Недолік теорії електролітичної дисоціації полягає також в обмеженості поняття «основа» тільки електролітами, що містять групу OH . Водночас відомі речовини, які не містять гідроксильних груп, але виявляють властивості основ, зокрема аміак, аміни та деякі інші сполуки, які взаємодіють з кислотами з утворенням солей (солі амонію):



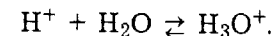
Вивчення реакцій подібного типу, а також реакцій, які відбуваються в неводних середовищах, сприяло узагальненню понять про кислоти та основи.

Теорія сольвосистем. Неправомірність обмеження кислотності основної взаємодії водними розчинами з'ясувалася під час вивчення реакцій між електролітами в інших розчинниках, насамперед у рідкому аміаку. Він здатний розчинити багато неорганічних сполук з утворенням електропровідних розчинів, що свідчить про перебіг процесу електролітичної дисоціації. Експериментально була доведена значна аналогія між реакціями електролітів у водних розчинах та в середовищі рідкого аміаку.

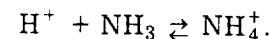
Щоб зрозуміти цю аналогію, порівняємо власну дисоціацію (самоіонізацію, або автоіонізацію) води та рідкого аміаку:



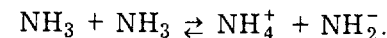
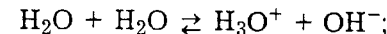
У водних розчинах іони H^+ та OH^- існують у гідратованому стані. Так, протон H^+ інтенсивно гідратується з утворенням іона гідроксонію:



Аналогічно іон водню сольватується в рідкому аміаку, тому він існує у вигляді іона амонію:



Отже, процеси власної дисоціації води та рідкого аміаку відповідають рівнянням

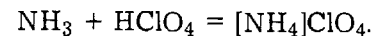


Поряд з іонним добутком води існують іонні добутки інших рідких речовин, наприклад аміаку:

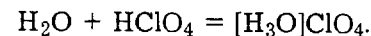
$$K_s = [\text{NH}_4^+][\text{NH}_2^-], \quad K_s = 10^{-22} (t = -33,4 \text{ }^\circ\text{C}).$$

Константу K_s називають **константою автоіонізації**.

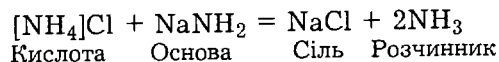
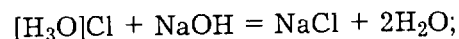
У наведених рівняннях автоіонізації різних речовин простежується аналогія, яка виявляється у багатьох їхніх властивостях. Це стає очевидним, якщо розглядати іон амонію NH_4^+ та іон гідроксонію H_3O^+ як сольватовані протони. Справді, в разі додавання до рідкого аміаку кислоти, наприклад хлорної, відбувається реакція утворення солі амонію:



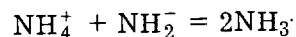
Аналогічна реакція відбувається у водному розчині:



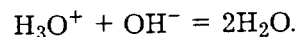
Подібно до похідних H_3O^+ у воді похідні іона NH_4^+ у рідкому аміаку поведуться як кислоти (*амоніокислоти*), а похідні іона NH_2^- (аналогічно іону OH^- у воді) — як основи (*амінооснови*). Наприклад, сильними кислотами в рідкому аміаку є NH_4Cl , NH_4NO_3 , а основами — KNH_2 , $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$. Похідні іона NH_2^- називають також *амідами*. Звичайна реакція нейтралізації сильної кислоти сильною основою так само відбувається у водному розчині і в рідкому аміаку:



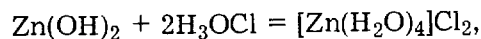
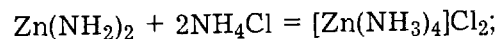
і супроводжується утворенням недисоційованих молекул розчинника:



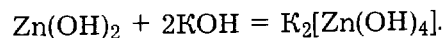
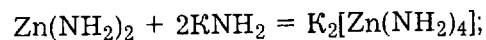
Це аналогічно процесу нейтралізації сильних кислот і основ у воді, що передається рівнянням



Сполуки типу $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$ та $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$, подібно до $\text{Zn}(\text{OH})_2$ та $\text{Al}(\text{OH})_3$, мають іонно-ковалентний зв'язок і поведуться як амфотерні речовини — з амоніокислотами вони утворюють аміачні комплекси, які можна розглядати як аналоги аквакомплексів:

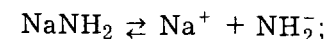


а в разі взаємодії з іонними аміноосновами (амідами активних металів) утворюють амідні комплекси подібно до гідроксокомплексів:

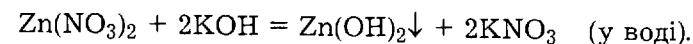
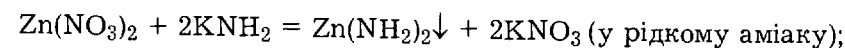


Рідкий аміак, як і вода, є сильним іонізуючим розчинником. Так, аналогічно водним розчинам лугів, розчини амідів металів (загальна формула MeNH_2) у рідкому аміаку проводять елек-

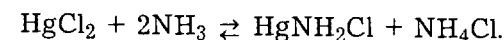
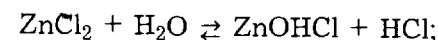
тричний струм, що зумовлено дисоціацією, яка подібна до дисоціації лугів у воді:



У рідкому аміаку розчинними є тільки амідні найактивніших металів (KNH_2 , RbNH_2 , CsNH_2), тому важкорозчинні амідні, як і важкорозчинні гідроксиди більшості металів, можна добувати за реакціями обміну, наприклад:

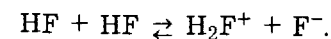


Гідролізу у водних розчинах відповідає *аміноліз*, який відбувається в середовищі рідкого аміаку:

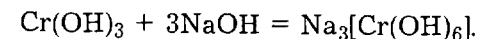
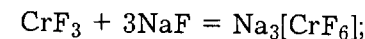


На основі вищевикладеного можна дійти висновку, що амідні металів у середовищі рідкого аміаку поведуться як основи, незважаючи на те, що вони не містять у своєму складі гідроксильних груп OH^- .

Погляди, аналогічні розглянутим, можна застосувати також і для інших рідких безводних розчинників, таких, як фтороводень, хлорид стибію(V) тощо. Наприклад, власна дисоціація рідкого HF відповідає реакції



Відповідно до теорії сольвосистем, основами у безводному фтороводні є іонні фториди лужних та лужноземельних металів, які з іонно-ковалентними (амфотерними) і ковалентними (кислотними) фторидами утворюють фторидні комплекси (аналогічно гідроксокомплексам у водних розчинах), наприклад:



Розглянуті позиції теорії сольвосистем дають змогу розширити поняття кислоти та основи: *кислотою* є сполука, яка утворює в розчині ті позитивно заряджені іони, які виникають внаслідок власної дисоціації розчинника (наприклад, H_3O^+ — для води, NH_4^+ — для рідкого аміаку, H_2F^+ — для рідкого фтороводню); *основою* є сполука, яка в розчині утворює ті негативно заряджені іони, які виникають внаслідок власної дисоціації розчинника (наприклад, OH^- — для води, NH_2^- — для рідкого аміаку, F^- — для рідкого безводного фтороводню).

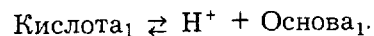
Теорія сольвосистем також є досить обмеженою. Справді, для більшості розчинників процеси автоіонізації не вивчені або взагалі не відбуваються. Крім того, теорія сольвосистем не розглядає кислотно-основних властивостей тих речовин, які не утворюють під час дисоціації іонів, однойменних з тими, які виникають внаслідок автоіонізації розчинника (наприклад, гідроксиду натрію, розчиненого в спирті або рідкому аміаку). Цю теорію не можна застосовувати для кислотно-основних реакцій, які відбуваються не в розчинах.

Протонна теорія належить до найважливіших сучасних теорій кислот та основ.

Згідно з цією теорією кислотою є речовина (молекула або іон), яка здатна віддавати іон водню (протон). Цю здатність кислота виявляє як у вільному стані, так і за наявності розчинника.

Найбільша відмінність протонної теорії від теорії Арреніуса полягає в означенні поняття основи. *Основа* — це речовина (молекула або іон), яка в заданій реакції приєднує іон водню (протон). Основами можуть бути як сполуки, що містять групи OH , так і інші молекули або іони, які здатні приєднувати протон.

Коли від молекули кислоти відщеплюється іон водню, то утворюється її аніон. У свою чергу, такий аніон виступає як основа, він може знову приєднати протон й утворити кислоту, тому згідно з протонною теорією будь-яку реакцію відщеплення протона від кислоти зображують схемою:

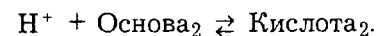


Кислоту й основу, які зв'язані між собою таким чином, називають **спряженими**. Наприклад, ацетат-іон CH_3COO^- — основа, спряжена з оцтовою кислотою CH_3COOH , іон H_3O^+ — кислота, спряжена з основою H_2O . Нижче наведено приклади дисоціації, що супроводжується утворенням систем спряжених кислоти та основи.

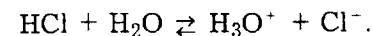
Кислота ₁		Протон		Основа ₁
CH_3COOH	\rightleftharpoons	H^+	+	CH_3COO^-
HCl	\rightleftharpoons	H^+	+	Cl^-
H_3O^+	\rightleftharpoons	H^+	+	H_2O
H_2O	\rightleftharpoons	H^+	+	OH^-
NH_4^+	\rightleftharpoons	H^+	+	NH_3
HPO_4^{2-}	\rightleftharpoons	H^+	+	PO_4^{3-}
H_2PO_4^-	\rightleftharpoons	H^+	+	HPO_4^{2-}

Іон HPO_4^{2-} може виступати як кислота та як основа, отже, частинки такого типу виявляють амфотерний характер.

Молекула кислоти сама по собі не може розщепитися на протон і аніон. Цей процес потребує затрати енергії, яку можна отримати внаслідок хімічної реакції приєднання протона до основи, тобто за рахунок сольватації протона основою. Отже, для того щоб кислота змогла віддати протон, необхідна наявність основи, в ролі якої може виступати також і розчинник. Згідно з протонною теорією кислота віддає протон тільки під дією основи, яка його приймає:

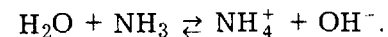


Наприклад, дисоціація хлороводню у воді описується рівнянням



У цій реакції хлороводень як кислота віддає протон, а молекула H_2O як основа його приєднує.

У тому разі, коли розчинена речовина є сильнішою основою, ніж вода, вода сама віддає власний протон і виступає як кислота. Прикладом є взаємодія аміаку з водою:

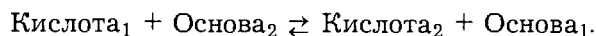


Вода є амфотерним розчинником, у реакціях з кислотами вона виступає як основа, а в реакціях з основами — як кислота.

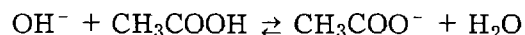
Перехід протона від кислоти до основи відбувається за реакціями:



У загальному вигляді кислотно-основну взаємодію можна подати схемою



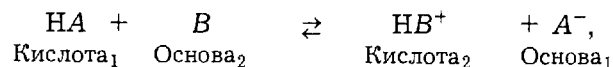
Наприклад, у реакції



іон OH^- є основою₁, яка спряжена з кислотою₁ H_2O , а CH_3COOH — кислотою₂, яка спряжена з основою₂ CH_3COO^- (дужками позначено спряжені пари).

Загальне рівняння кислотно-основної взаємодії підтверджує, що здатність кислоти віддавати протон (дисоціювати на іони) залежить від сили розчинника як основи. Тобто тут відображається такий важливий факт, як вплив розчинника на силу кислоти: чим сильнішим є розчинник як основа, тим більша сила кислоти. За однакових концентрацій кислоти її дисоціація може бути повною в одному розчиннику, наприклад у рідкому аміаку чи воді, і незначною — в інших, наприклад в оцтовій кислоті чи бензолі. Так, у воді хлороводень дисоціює практично повністю, тому є дуже сильною кислотою. Водночас у середовищі неполярного бензолу хлороводень практично не розщеплюється на іони, тобто поводить себе як дуже слабка кислота.

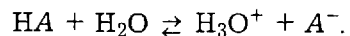
Протонна теорія дає змогу кількісно визначати силу кислот та основ за допомогою констант дисоціації. Якщо кислотно-основну реакцію в загальному вигляді записати рівнянням



то константа рівноваги матиме вигляд

$$K' = \frac{[\text{HB}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{B}]}$$

Це рівняння визначає силу кислоти₁ (HA) відносно основи₂ (B). Найчастіше роль основи B відіграє розчинник. Для водних розчинів рівняння рівноваги матиме такий вигляд:



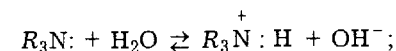
Враховуючи те, що для розбавлених розчинів концентрація води є величиною сталою, константа дисоціації кислоти дорівнюватиме

$$K_a = K'[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]},$$

тобто вираз для константи дисоціації має такий самий вигляд, як і за теорією електролітичної дисоціації Арреніуса.

У літературі частіше наводять не значення констант дисоціації кислот, а їхні від'ємні десяткові логарифми $\text{p}K_a = -\lg K_a$ (індекс «а» походить від лат. слова *acidum* — кислота).

У водному розчині сила таких основ, як аміак та його похідні (NH_3 , R-NH_2 , R_2NH , R_3N) визначається рівновагою їх взаємодії з водою, яку для амінів R_3N можна подати рівнянням

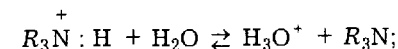


$$K_b = \frac{[\overset{+}{\text{R}_3\text{N}} : \text{H}][\text{OH}^-]}{[\text{R}_3\text{N}]}$$

(індекс «b» походить від англ. слова *base* — основа).

Зазвичай використовують від'ємний логарифм констант основності K_b : $\text{p}K_b = -\lg K_b$. Основа тим сильніша, чим менше значення $\text{p}K_b$.

Силу основи визначають також за константою кислотної дисоціації її протонної форми K_a :



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{R}_3\text{N}]}{[\overset{+}{\text{R}_3\text{N}} : \text{H}]}$$

Якщо перемножити вирази K_b і K_a , то отримаємо вираз іонного добутку води K_b , тому сума $\text{p}K_a$ і $\text{p}K_b$ дорівнює від'ємному логарифму іонного добутку води, який за температури 25 °C становить 14:

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14.$$

Співвідношення, аналогічні наведеним, справедливі також для неводних розчинів.

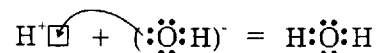
Успіх протонної теорії полягає в тому, що вона розширила поняття кислоти та основи і на ґрунті уявлень про кислотно-основну взаємодію пояснила механізм перебігу значно більшого числа реакцій, ніж теорія електролітичної дисоціації.

Проте цю теорію не можна застосовувати для кислотно-основної взаємодії за участю речовин, які не містять рухомих атомів водню.

Електронна теорія. Ця теорія розглядає кислотно-основну взаємодію, виходячи з електронної будови речовин та їх здатності до утворення координаційного (донорно-акцепторного) ковалентного зв'язку.

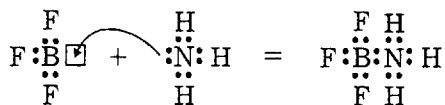
Згідно з електронною теорією основою є сполука, здатна надавати електронну пару для утворення зв'язку, а кислотою — сполука, здатна приймати електронну пару. Сполуки, які є донорами електронних пар, називають *основами Льюїса*, а сполуки, які є акцепторами електронних пар, — *кислотами Льюїса*.

Розглянемо реакцію нейтралізації сильної кислоти сильною основою:

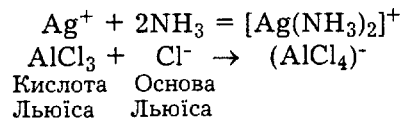
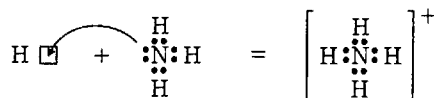
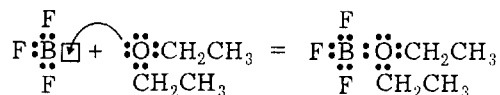


Згідно з уявленнями про донорно-акцепторний механізм кислотно-основної взаємодії іон водню H^{\oplus} має кислотні властивості, оскільки в нього є вільна $1s$ -орбіталь, за рахунок якої він здатний приєднуватися до іона OH^{-} . Останній надає електронну пару для утворення ковалентного зв'язку і тому є основою.

Наведений приклад підтверджує, що для речовин, які можуть відщеплювати або приєднувати протон, поняття кислоти та основи за теоріями Бренстеда і Льюїса збігаються. Водночас електронна теорія здатна пояснити кислотно-основні властивості також апротонних сполук, тобто сполук, до складу яких водень не входить. Такий підхід дав змогу значно розширити коло реакцій, які можна віднести до кислотно-основної взаємодії. Наприклад, під час взаємодії аміаку зі фторидом бору електронна пара :NH_3 (основа Льюїса) взаємодіє з вільною $2p$ -орбітальною бору у BF_3 з утворенням ковалентного зв'язку:



Нижче наведено приклади реакцій, які згідно з електронною теорією належать до кислотно-основної взаємодії:

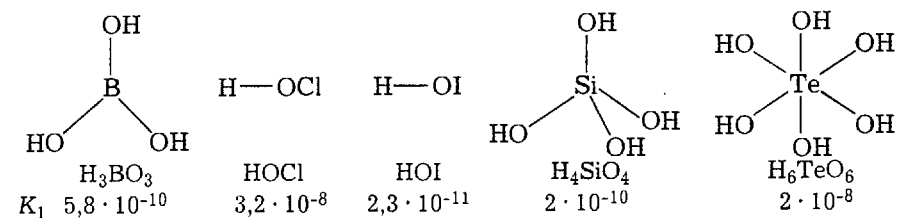


Недоліками теорії Льюїса можна вважати те, що вона не спроможна оцінити силу кислот та основ, а також вплив розчинника на кислотно-основні рівноваги.

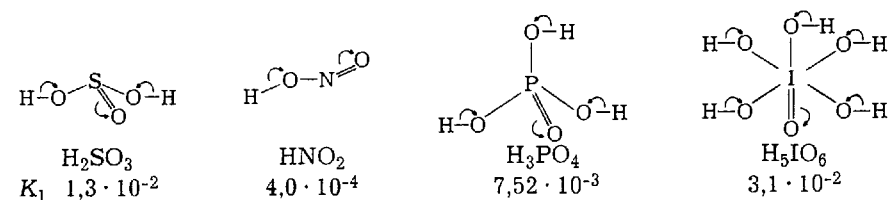
Сила кисневмісних кислот. Для характеристики сили протонівмісних кислот скористаємось значеннями констант дисоціації у водних розчинах.

Загалом склад кисневмісних кислот можна подати формулою $(\text{H}-\text{O})_m\text{XO}_n$. У водному розчині сила таких кислот визначається природою кислотоутворювача та значеннями m і n . Їх сила зростає зі збільшенням числа n дуже електронегативних атомів кисню порівняно з числом гідроксильних груп m . Це зумовлено збільшенням зміщення електронів зв'язку $\text{H}-\text{O}$ до кисню, підвищенням полярності цього зв'язку та його здатності до дисоціації під дією полярних молекул води. До факторів, які впливають на силу кислот, належить стабілізація в розчині їх аніонів, які утворюються при дисоціації. Стабілізації аніонів сприяє делокалізація їх негативного заряду між периферійними атомами кисню, що зменшує енергію притягання протонів. Наприклад, в аніоні $(\text{ClO}_4)^{-}$ хлорної кислоти (HClO_4), яка є найсильнішою з кисневмісних кислот, негативний заряд рівномірно розподіляється (делокалізується) між чотирма атомами кисню (на кожному з них локалізується лише $1/4$ одиниці заряду). Це можна проілюструвати на прикладі кисневмісних кислот різних типів.

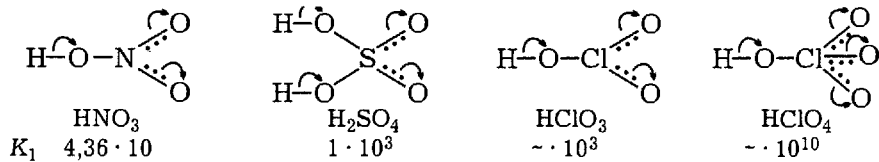
Слабкі кислоти, тип кислоти $(\text{H}-\text{O})_m\text{X}$ ($n = 0$):



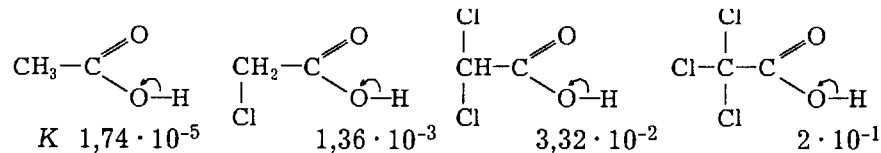
Кислоти середньої сили, тип кислоти $(\text{H}-\text{O})_m\text{XO}$ ($n = 1$):



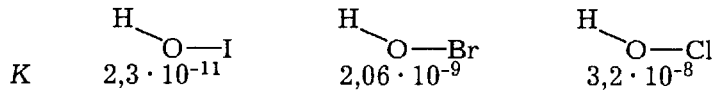
Сильні кислоти, тип кислоти $(\text{H-O})_m\text{XO}_2$ ($n = 2$):



Збільшенням полярності зв'язку Н-О у карбоксильній групі оцтової кислоти за рахунок відтягування його електронів електронегативними замісниками (атомами хлору) пояснюють зростання сили органічних кислот у послідовності



Природно, що в рядах однотипних кисневмісних кислот їх сила зростає зі зменшенням радіуса атома кислотоутворювача і збільшенням його електронегативності (зростання полярності та послаблення зв'язку Н-О):



Сила безкисневих кислот. До таких кислот належать насамперед водневі сполуки р-елементів VI та VII груп періодичної системи:

Властивість	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
Перша константа дисоціації K_1	$1,8 \cdot 10^{-16}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Довжина зв'язку Х-Н, пм	96	133	146	169
Енергія зв'язку Х-Н, кДж/моль	463	347	276	238
Коефіцієнт здатності до поляризації α , м ³	$1,444 \cdot 10^{-30}$	$3,642 \cdot 10^{-30}$		

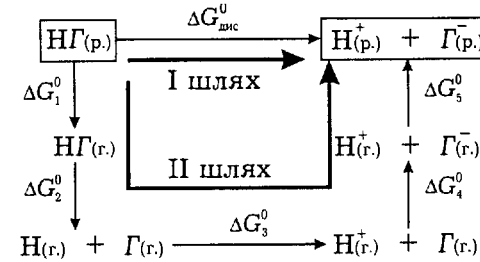
Властивість	HF	HCl	HBr	HI
Перша константа дисоціації K_1	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^9$	$1,6 \cdot 10^{11}$
Довжина зв'язку Х-Н, пм	92	128	141	160
Енергія зв'язку Х-Н, кДж/моль	565	431	364	297
Коефіцієнт здатності до поляризації α , м ³		$2,561 \cdot 10^{-30}$	$3,492 \cdot 10^{-30}$	$5,199 \cdot 10^{-30}$

З наведених порівняльних даних видно, що в рядах кислот з аналогічною будовою молекул кислотні властивості закономірно посилюються в міру збільшення розмірів атома неметалу, зв'язаного з атомом водню. Таку залежність пояснюють зростанням довжини зв'язку Х-Н та значним зменшенням його міцності, внаслідок чого від молекул речовин полегшується відщеплення атомів водню під дією полярних молекул води.

Зрозуміти вплив різних чинників будови молекул кислот на їхню силу допомагає розгляд стадій, які визначають енергію Гіббса їх дисоціації у водному розчині.

Для термодинамічних розрахунків енергії Гіббса дисоціації галогеноводневих кислот (НГ) у розчині використовують термохімічний цикл, який включає утворення з гідратованих вихідних молекул НГ(р.)

гідратованих іонів Н(р.) та Г(р.) двома можливими шляхами:



Необхідні дані для цих розрахунків наведено в табл. 14.6.

Таблиця 14.6. Дані для розрахунку енергії Гіббса $\Delta G_{\text{дис}}^0$ дисоціації галогеноводневих кислот у водному розчині

Стадія процесу	ΔG^0 , кДж/моль			
	HF	HCl	HBr	HI
Дегідратація молекул НГ $\text{HГ(р.)} = \text{HГ(г.)}$	24	-4	-4	-4
Розклад молекул НГ на атоми $\text{HГ(г.)} = \text{H(г.)} + \text{Г(г.)}$	537	405	340	269
Перетворення атомів Н на іони Н ⁺ $\text{H(г.)} - 1e^- = \text{H}^+(\text{г.})$	1324	1324	1324	1324
Перетворення атомів Г на іони Г ⁻ $\text{Г(г.)} + 1e^- = \text{Г}^-(\text{г.})$	-349	-368	-344	-316
Гідратація іонів Н ⁺ та Г ⁻ $\text{H}^+(\text{г.}) + \text{Г}^-(\text{г.}) = \text{H}^+(\text{р.}) + \text{Г}^-(\text{р.})$	-1518	-1398	-1368	-1334
Значення $\Delta G_{\text{дис}}^0$ для процесу $\text{HГ(р.)} = \text{H}^+(\text{р.}) + \text{Г}^-(\text{р.})$ (сума стадій 1-5):	18	-41	-52	-61
$\Delta G_{\text{дис}}^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 + \Delta G_3^0 + \Delta G_4^0 + \Delta G_5^0$				

Отже, зміщення $\Delta G_{\text{дис}}^0$ у бік від'ємних значень пов'язане переважно зі зменшенням енергії зв'язків у ряду молекул HF, HCl, HBr, HI (ΔG_2^0).

На основі обчислених значень енергії Гіббса дисоціації галогеноводневих кислот можна кількісно оцінити величини їхніх констант дисоціації у воді за рівнянням $\Delta G_{\text{дис}}^0 = -RT \ln K$:

	HF	HCl	HBr	HI
$pK = -\lg K$	3,1	-7,1	-9,1	-10,7

Розділ 15 ПРОЦЕСИ ОКИСНЕННЯ—ВІДНОВЛЕННЯ

§ 1. Окиснення та відновлення

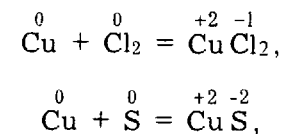
Першою науковою теорією окисно-відновних процесів була *киснева*, за якою окисненням називали процес сполучення речовин з киснем, а відновленням — процес відщеплення від них кисню, наприклад:



Киснева теорія не пояснювала іншого механізму окисно-відновних процесів, які відбувалися без участі кисню, наприклад виділення металів з їхніх солей, електроосадження металів під час електролізу, взаємодію металів з галогенами, сіркою тощо. Водночас деякі реакції, наприклад взаємодія міді з неметалами (сіркою, галогенами), аналогічна її окисненню киснем, а відновити мідь до вільного стану можна не лише з її оксидів, а й з інших сполук.

На початку XX ст. у зв'язку з розвитком учення про будову атома киснева теорія поступилася більш загальній електронній теорії окиснення—відновлення.

Згідно з наведеним вище прикладом мідь у реакції з киснем, а також з іншими неметалічними елементами, наприклад із хлором та сіркою:



відає електрони і збільшує свій ступінь окиснення від 0 до +2. Отже,

окиснення — це процес віддавання електронів частинками речовини.

У той самий час у реакції відновлення міді воднем її ступінь окиснення зменшується від +2 до 0, тобто мідь(II) приєднує електрони і відновлюється. Отже,

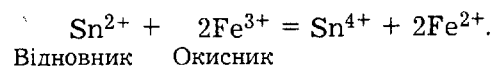
відновлення — це процес приєднання електронів частинками речовини.

Усі хімічні реакції можна розділити на дві групи. У реакціях першої групи ступені окиснення елементів залишаються незмінними (реакції обміну, гідролізу, дисоціації тощо). Реакції другої групи супроводжуються зміною ступенів окиснення елементів. Звідси процеси окиснення—відновлення — це реакції, внаслідок перебігу яких відбувається зміна ступенів окиснення елементів.

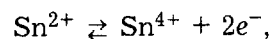
Процеси окиснення та відновлення споріднені між собою. Коли одна речовина віддає електрони й окиснюється, то обов'язково має бути інша речовина, яка приєднує ці електрони і відновлюється. Обидва процеси відбуваються сумісно, тобто не може відбуватися окиснення без одночасного відновлення.

У процесах окиснення—відновлення можуть брати участь молекули, атоми або іони реагуючих речовин. Частинки, які приєднують електрони, називають **окисниками**, а частинки, які віддають електрони — **відновниками**. Так, у реакції міді з киснем, хлором чи сіркою мідь є відновником, а зазначені неметали — окисниками. У реакції оксиду міді з воднем мідь є окисником, а водень — відновником.

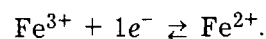
Якщо до розчину, який містить іони Sn^{2+} , додати розчин, що містить іони Fe^{3+} , то відбудеться реакція, внаслідок якої утворяться іони Sn^{4+} і Fe^{2+} :



Процес окиснення іонів Sn^{2+} супроводжується відщепленням електронів:

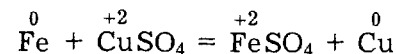


а процес відновлення іонів Fe^{3+} — приєднанням електронів:



Іони Fe^{3+} , які приєднують електрони від іонів Sn^{2+} , є окисниками і відновлюються до іонів Fe^{2+} . Одночасно іони Sn^{2+} віддають електрони іонам Fe^{3+} і є відновниками, а самі окиснюються до іонів Sn^{4+} .

У разі занурення металічного заліза в розчин солі міді (рис. 15.1) мимовільно відбувається реакція розчинення заліза і виділення металічної міді:



або

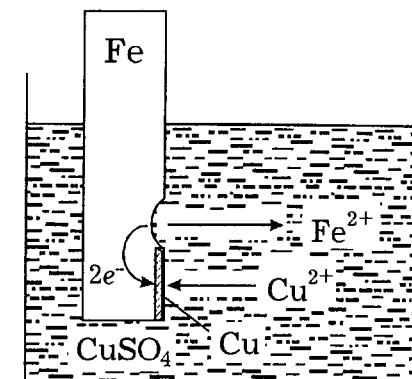
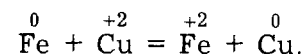


Рис. 15.1. Контактне витіснення міді залізом

У цій реакції відновниками є атоми заліза, які віддають електрони окисникам — іонам міді(II).

Явища окиснення і відновлення загалом можна розглядати як перенесення електронів від відновника до окисника. У кожній реакції число електронів, відданих молекулами (атомами, іонами) відновника, дорівнює числу електронів, приєднаних молекулами (атомами, іонами) окисника.

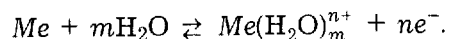
Мимовільний перебіг окисно-відновних реакцій у наведених вище прикладах підтверджує те, що речовини, які використовувалися, є досить активними відновниками, а їхні партнери у реакції — досить сильними окисниками. Водночас якщо у реакції з іонами Sn^{2+} іони заліза Fe^{3+} замінити на іони деяких інших металів, наприклад Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , то процес окиснення іонів Sn^{2+} не відбуватиметься. Це свідчить про те, що іони Sn^{2+} не достатньо сильні відновники відносно зазначених іонів, а останні, у свою чергу, — недостатньо сильні окисники порівняно з іонами Fe^{3+} . Аналогічно якщо в розчин солі міді(II) вмістити замість металічного заліза або цинку срібло, золото чи ртуть, то реакція також не відбуватиметься. З цього випливає, що напрямок окисно-відновних реакцій і сама можливість їх перебігу залежать від «сили» окисників і відновників. Це, у свою чергу, потребує визначення природи таких властивостей реагентів, а також пошуку їх кількісного вираження.

Для кількісної характеристики окисної та відновної здатності речовин використовують електродні потенціали.

§ 2. Електродні потенціали

Якщо метал Me занурити у воду, то полярні молекули води внаслідок гідратації поверхні спричинять перехід гідрато-

ваних іонів металу в розчин. Металічна поверхня набуває негативного заряду, який створюється залишеними на ній електронами. Внаслідок цього виникне електростатичне притягання між іонами, які перейшли в розчин, і поверхнею металу, що має протилежний заряд. Це перешкоджає подальшому перебігу процесу розчинення металу і викликає зворотний процес — відновлення іонів металу на поверхні до вільного металу. Коли швидкості іонного обміну в обох напрямках стають однаковими, в системі встановлюється стан рівноваги між окисненою та відновленою формами металу:



Стан рівноваги залежить насамперед від співвідношення між кількістю енергії, потрібної для відщеплення іона від поверхні металу (робота виходу іона) та кількістю енергії, яка виділяється внаслідок гідратації іона. Подібна взаємодія відбувається також у разі занурення металу в розчин його солі.

Частина іонів металу, що перейшли в розчин, не розподіляються по всьому об'єму, а притягуються до протилежно зарядженої поверхні металу і розміщуються біля неї. За рахунок електричних зарядів металу та іонів електроліту з боку розчину на межі поділу метал—розчин утворюється подвійний електричний шар, який характеризується розвитком будовою. Певна частина іонів утримується поблизу поверхні металу й утворює конденсовану (щільну) обкладку подвійного електричного шару, товщина якої відповідає середньому радіусу іонів електроліту. Всі інші іони, що входять до складу подвійного шару, жорстко не утримуються поверхнею поділу і розподіляються дифузно з поступовим зменшенням густини заряду (рис. 15.2).

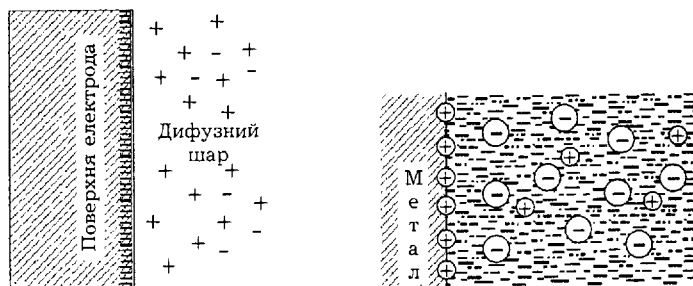


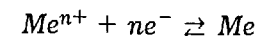
Рис. 15.2. Схема будови подвійного електричного шару

Отже, у разі занурення металу у воду або в розчин, який містить його іони, на межі поділу метал—розчин утворюється подвійний електричний шар.

Іонні окисно-відновні системи, які реалізуються на металічному провіднику, називають *електродами*.

Різниця електричних потенціалів між металом і розчином визначає *потенціал електрода* (електродний потенціал). В електродному потенціалі закладена окисно-відновна здатність системи.

Заряд поверхні металу в подвійному електричному шарі може бути як негативним, так і позитивним. Негативний заряд поверхні характерний для металів, іони яких мають високу здатність до переходу в розчин. З підвищенням у розчині концентрації однойменних іонів металу Me^{n+} , згідно з принципом Ле Шательє, рівновага іонного обміну



зміщується у бік твердої фази металу. Якщо концентрація іонів Me^{n+} велика, а метал — малоактивний, то його іони починають переходити з розчину в метал. Заряд поверхні металу стає позитивним, а шар розчину, що межує з ним і містить надлишок аніонів, — негативним (див. рис. 15.2). Отже, за рахунок зміщення положення електродної рівноваги може змінитися не тільки значення, а й знак потенціалу.

У даному розчиннику електродний потенціал залежить від природи металу, активності (концентрації) його іонів у розчині та температури. Перша кількісна теорія електродного потенціалу була запропонована в 1888 р. В. Нернстом.



Вальтер Фрідріх Герман Нернст

Вальтер Фрідріх Герман Нернст (1864–1941) — німецький фізик і фізикохімік. Основні праці присвячені теорії розчинів та хімічній кінетиці. Розвинув (1888) теорію дифузії, установив кількісну залежність між швидкістю дифузії розчинених речовин, електричною провідністю та осмотичним тиском, яку було покладено в основу розробленої ним теорії гальванічного елемента. Сформулював (1890) закон розподілу розчинюваної речовини між двома розчинниками. Встановив (1894) залежність електродлітичної дисоціації від діелектричної проникності розчинника. Сконструював (1897) електричну лампу розжарювання (лампа Нернста). Найбільше визнання здобув завдяки відкриттю (1906) нового теплового закону («третього начала термодинаміки») та роботам з низькими температурами. Досліджував реакції утворення оксиду азоту з елементів (1906). Розвинув дифузійну теорію кінетики гетерогенних хімічних процесів на межі поділу фаз. Лауреат Нобелівської премії (1920).

Залежність електродного потенціалу металу від активності його катіонів у розчині за даних температур і тиску описується рівнянням Нернста:

$$E_{Me^{n+}/Me} = E_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}$$

або

$$E = E^0 + \frac{2,303 RT}{nF} \lg a_{Me^{n+}},$$

де $a_{Me^{n+}}$ — активність іонів металу в розчині, моль/л; R — універсальна газова стала; T — абсолютна температура, К; F — число Фарадея, що дорівнює 96 485 Кл/моль; n — заряд іона.

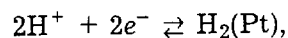
Для стандартної температури 298,15 К множник $\frac{2,303 RT}{F}$ дорівнює 0,0592, тому рівняння Нернста можна записати так:

$$E = E^0 + \frac{0,0592}{n} \lg a_{Me^{n+}}.$$

(Для розбавлених розчинів $a \approx c$.)

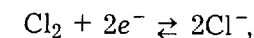
За $T = 298,15$ К, тиску газоподібних речовин, які можуть брати участь в електродній рівновазі, 101 325 Па (1 атм), активної концентрації іонів 1 моль/л потенціал електрода називають **стандартним електродним потенціалом** E^0 . Він залежить тільки від властивостей металу і розчинника. Стандартний потенціал є константою, властивою кожному електроду, тоді як активність (концентрація) речовин, які беруть участь в електродній реакції, можуть бути різними залежно від кількісного складу реакційного середовища. Згідно з наведеним вище рівнянням потенціал будь-якого електрода визначається за заданих температури і тиску значенням стандартного потенціалу E^0 та активностями речовин, які беруть участь в електродній рівновазі.

На розглянутому металічному електроді, який належить до електродів першого роду, встановлюється рівновага між окисненою (Me^{n+}) та відновленою (Me) формами металу. Проте не обов'язково, щоб сам метал брав участь у процесі окиснення—відновлення, тобто він може не віддавати свої іони для електродної реакції. Рівновага між окисненою та відновленою формами речовини в розчині може встановлюватись і на інертному металі (найчастіше на платині). Отже, є електроди, в яких метал не обмінюється власними іонами з розчином, а лише забезпечує підведення та відведення електронів для окисно-відновної реакції, яка відбувається в розчині. Прикладом є водневий електрод, в якому на платині встановлюється рівновага

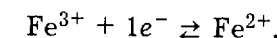


що характеризується певним значенням електродного потенціалу.

Є також електроди, в яких рівновага встановлюється між металом та його іонами, наприклад:



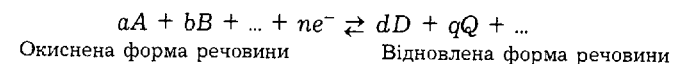
або між іонами одного й того самого елемента з різними ступенями окиснення. У цьому разі електроди називають **окисно-відновними**, або **редокс-електродами**. Прикладом таких електродів може бути платина, вміщена в розчин, який містить солі заліза(II) та заліза(III), і в якому встановлюється рівновага:



Одиницею вимірювання електродних потенціалів є вольт.

Абсолютні величини електродних потенціалів обчислити теоретично або визначити експериментально неможливо, тому вимірюють їхні значення відносно потенціалу порівняльного електрода. Таким електродом є *водневий електрод*, стандартний потенціал якого умовно прийнято за нуль.

Загалом для електродної рівноваги між окисненою і відновленою формами речовини



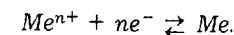
рівняння Нернста має вигляд

$$E = E^0 + \frac{2,303 RT}{nF} \lg \frac{a_A^a a_B^b \dots}{a_D^d a_Q^q \dots}$$

За стандартної температури 298,15 К воно спрощується:

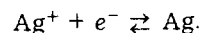
$$E = E^0 + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{a_A^a a_B^b \dots}{a_D^d a_Q^q \dots}$$

Електроди першого роду. Найпоширенішими є металічні електроди, електродна рівновага яких описується загальним рівнянням



Їх потенціал залежить від активності лише одного виду іонів. Стан електродної рівноваги за сталої температури визначається тільки природою металу та активністю (концентрацією) його іонів у розчині.

Потенціал визначальні іони для електродів першого роду мають таку саму природу, що й проста речовина. Типовим прикладом металічних електродів є срібло, занурене в розчин нітрату срібла. На ньому встановлюється рівновага між окисненою (Ag^+) та відновленою (Ag) формами срібла:



Його електродний потенціал дорівнює

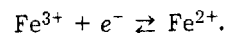
$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 2,303 \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}}}.$$

Оскільки $n = 1$, а активність твердого металу є величиною сталою, то для стандартної температури 298,15 К рівняння набуває вигляду

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,0592 \lg a_{\text{Ag}^+}.$$

Окисно-відновні електроди (редокс-електроди). На будь-якому електроді відбуваються процеси окиснення та відновлення. Водночас термін «окисно-відновний електрод» або «редокс-електрод» використовують тоді, коли на інертному металі (найчастіше платині чи золоті) відбуваються електродні реакції між іонами металів з різними ступенями окиснення або між окисненим та відновленим станами інших речовин у розчині, тобто в електродній реакції не беруть участі безпосередньо метали або гази. Метал окисно-відновного електрода, обмінюючись електронами з учасниками окисно-відновної реакції, набуває потенціалу, який відповідає редокс-рівновазі, що встановилася.

Прикладом такого електрода є платинова пластина, занурена в розчин, що містить іони Fe^{3+} і Fe^{2+} , між якими відбувається реакція



Його потенціал за стандартної температури (298,15 К) описується рівнянням

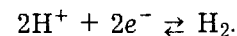
$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,0592 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}.$$

Згідно з рівнянням цього електродного процесу воно не включає водневих або гідроксильних іонів, тому електродний потенціал не залежить від рН, а визначається відношенням активностей (концентрацій) іонів у двох різних ступенях окиснення металу.

Водневий електрод. Водневий електрод складається з платинової пластини, на поверхню якої нанесено електролітичний осад губчастої платини (*платинова чорна*). Ця пластина занурена

на в розчин сірчаної кислоти. В електродну посудину пропускають чистий водень (рис. 15.3).

Газовий водневий електрод можна подати схемою $\text{H}^+|\text{H}_2|\text{Pt}$, якій відповідає загальна електродна реакція



Положення рівноваги цієї реакції визначають два фактори: активність іонів водню в розчині та парціальний тиск газоподібного водню, який насичує розчин. Потенціал водневого електрода описується рівнянням:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + 2,303 \frac{RT}{2F} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{P_{\text{H}_2}},$$

а за температури $T = 298,15 \text{ К}$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + 0,0592 \lg a_{\text{H}^+} - 0,0296 \lg P_{\text{H}_2}.$$

Зазвичай парціальний тиск водню P_{H_2} підтримується таким, що дорівнює нормальному атмосферному тиску (1 атм). За цих умов електродний потенціал дорівнює

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + 0,0592 \lg a_{\text{H}^+}.$$

Як уже зазначалось, умовно прийнято, що стандартний потенціал водневого електрода $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$ за будь-якої температури дорівнює нулю. Тобто коли $a_{\text{H}^+} = 1$ моль/л, а $P_{\text{H}_2} = 1$ атм, то $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,00 \text{ В}$. За інших концентрацій іонів водню в розчині електродний потенціал водневого електрода відрізняється від нуля:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,0592 \lg a_{\text{H}^+}$$

або, враховуючи, що $\lg a_{\text{H}^+} = -\text{pH}$, маємо

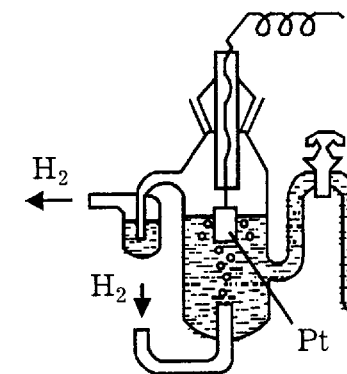


Рис. 15.3. Водневий електрод

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,0592\text{pH}.$$

Отже, графік залежності потенціалу водневого електрода від рН є прямою лінією. За значенням цього потенціалу можна обчислити рН розчину в досить широкому діапазоні. Наприклад, за рН = 7 (нейтральне середовище) $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,414$ В, а за рН = 14 $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,83$ В. У разі зміни рН від 0 до 14 потенціал водневого електрода змінюється від 0 до $-0,83$ В.

§ 3. Гальванічні елементи

Будь-яка окисно-відновна реакція пов'язана з переходом електронів від відновника до окисника. В разі звичайного перебігу таких реакцій перехід електронів відбувається в момент безпосереднього зіткнення реагуючих частинок між собою. Такі зіткнення мають хаотичний характер і відбуваються в будь-яких точках реакційного об'єму. Тому електричний струм при цьому не виникає, а енергетичні ефекти виявляються у формі теплоти. За таким механізмом відбуваються реакції окиснення—відновлення в розчинах речовин. Наприклад, у наведеній вище реакції окиснення іонів Sn^{2+} іонами Fe^{3+} у розчинах їхніх солей.

Проте процеси окиснення та відновлення, які завжди відбуваються одночасно, можна провести і за відсутності безпосереднього контакту між відновником і окисником, тобто в умовах просторового їх розділення. При цьому електрони переходять від відновника до окисника не безпосередньо, а через металічний провідник, створюючи електричний струм. У цьому разі енергію окисно-відновної реакції можна перетворити на електричну.

Пристрої, призначені для безпосереднього перетворення енергії хімічної реакції на електричну енергію, називають *гальванічними елементами*. Прикладом може бути *гальванічний елемент Даниеля-Якобі*. Він складається з цинкової пластини, зануреної у розчин сульфату цинку, та мідної пластини, вміщеної у розчин сульфату міді. Розчини електролітів розділяють електролітичним ключем, який перешкоджає їхньому змішуванню, але забезпечує можливість переходу іонів з одного розчину в інший. У зображеному на рис. 15.4 гальванічному елементі електролітичним ключем є пориста перетинка.

Якщо зовнішнє коло розімкнене, цинковий і мідний електроди перебувають у стані рівноваги:

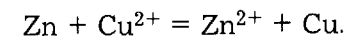


Внаслідок цього на них виникають подвійні електричні шари і певні електродні потенціали. Ці потенціали різні, оскільки здатність віддавати електрони і переходити в розчин цинку та міді не однакова. Більш здатний до віддавання електронів цинк. Хоча обидва ці процеси відбуваються одночасно, їх зручніше розглядати нарізно. Рівняння, які окремо одне від одного описують тільки процес окиснення або тільки процес відновлення, називають *напівреакціями*.

Якщо електроди з'єднати металічним провідником, електрони почнуть переходити з більш негативного цинкового електрода на мідний. Це спричинює зміщення рівноваги на цинковому електроді у бік утворення іонів Zn^{2+} , а на мідному — у бік виділення металічної міді:



Отже, при замкненому зовнішньому колі в гальванічному елементі мимовільно окиснюється металічний цинк. При цьому атоми цинку перетворюються на іони, які в гідратованому вигляді переходять у розчин. Електрони, які вивільнюються, рухаються по зовнішньому колу до мідного електрода. На мідному електроді відбувається відновлення іонів міді. Іони міді приєднують електрони, які надходять з цинкового електрода, й осаджуються у вигляді металу. Додавши рівняння напівреакцій електродних процесів, отримаємо сумарне рівняння окисно-відновної реакції, яка є джерелом електричного струму в мідно-цинковому гальванічному елементі:



Мимовільність її перебігу саме в зазначеному напрямку, тобто коли цинк є відновником, а іони міді — окисником, підтверджує від'ємне значення зміни енергії Гіббса реакції:

$$\Delta G_{(\text{реакції})}^0 = \Delta G_{f(\text{Zn}^{2+}(\text{р.}))}^0 - \Delta G_{f(\text{Cu}^{2+}(\text{р.}))}^0 = -147,26 - 65,61 = -212,87 \text{кДж}.$$

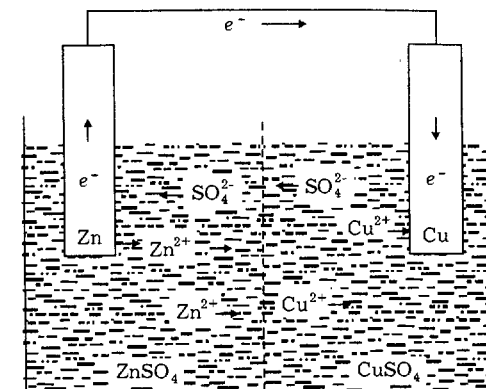


Рис. 15.4. Схема руху електронів та іонів при роботі мідно-цинкового гальванічного елемента

Внаслідок перебігу процесів на електродах на цинковому електроді катіони Zn^{2+} переходять у розчин і створюють у ньому надлишковий позитивний заряд, а біля мідного електрода розчин, навпаки, збіднюється на катіони міді Cu^{2+} і заряджається негативно. Електричне поле, що виникає, спричинює рух катіонів розчину (Cu^{2+} і Zn^{2+}) до мідного електрода, а сульфат-іонів (SO_4^{2-}) — навпаки, від мідного електрода до цинкового. Внаслідок такого переміщення зарядів розчини біля обох електродів залишаються електронейтральними.

Під час роботи гальванічного елемента електричний струм у зовнішньому колі створюється спрямованим рухом електронів, а у внутрішньому — іонів. Усі стадії процесів, які відбуваються у гальванічному елементі, спряжені між собою і йдуть з однаковими швидкостями, що пропорційні силі створюваного струму в його колі. Число електронів, які за одиницю часу віддає відновник, завжди дорівнює числу електронів, приєднаних за той самий час окисником.

У будь-якій електрохімічній системі назви електродів визначають за характером окисно-відновних процесів, які на них відбуваються.

Електрод, на якому відбувається процес окиснення і який надсилає електрони в зовнішнє коло елемента, називають анодом.

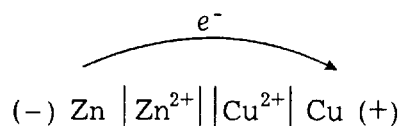
У гальванічному елементі він має негативний заряд.

Електрод, на якому відбувається процес відновлення, і який приєднує електрони, називають катодом.

У гальванічному елементі він має позитивний заряд.

Схему роботи гальванічного елемента і напрямку руху в ньому електронів та іонів наведено на рис. 15.4.

Гальванічні елементи зображують двома розділеними електродними напівреакціями. Їх записують у такій послідовності: зліва — негативно заряджений електрод, справа — позитивно заряджений електрод. Потім зазначають склад усіх фаз елемента та позначають поверхні поділу між ними. Наприклад, гальванічному елементу Даніеля—Якобі відповідає електрохімічний ланцюг



Вертикальна лінія між окисненою і відновленою формами кожної електродної напівреакції означає, що рівновага між ними гетерогенна, а дві лінії — що розчини з'єднані електролітичним ключем.

«Рушійну силу», завдяки якій відбувається переміщення електронів у зовнішньому колі елемента, називають **електро-рушійною силою** (ЕРС). Вона вимірюється в одиницях електричної напруги — вольтах. Для точного вимірювання ЕРС гальванічного елемента потрібні спеціальні прилади і такі умови, щоб у ньому практично не створювався електричний струм. Корисна робота, яку можна виконати за рахунок енергії хімічної реакції, залежить від її швидкості; вона максимальна в разі нескінченно повільного, тобто оборотного перебігу реакції. Отже, корисна робота гальванічного елемента залежить від сили струму, який від нього відбирають. Цього досягають збільшенням опору вимірювального приладу. Тоді силу струму можна зменшити до мінімуму, швидкість реакції стане нескінченно малою, а корисна робота — максимальною. На практиці ЕРС вимірюють компенсаційним методом, зрівноважуючи її за допомогою зовнішнього джерела постійного електричного струму.

Роботу електричного струму виражають добутком кількості електрики на напругу. В разі окиснення 1 моль еквівалентів цинку або відновлення 1 моль еквівалентів міді в мідно-цинковому гальванічному елементі по колу елемента пройде 96 485 кулонів ($\sim 96\,500$ Кл) або 1 фарадей (1F) електрики. Цій кількості електрики відповідає сумарний заряд числа Авогадро електронів ($F_1 = eN_A = 1,6022 \cdot 10^{-19}$ Кл $\cdot 6,022 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1} = 96\,485$ Кл·моль), оскільки для окиснення або відновлення 1 моль еквівалентів будь-яких частинок потрібно віддати або приєднати 1 моль електронів.

Саме гранична напруга, яку може створити гальванічний елемент за умови оборотності перебігу в ньому електродних окисно-відновних хімічних процесів, є його ЕРС.

Оскільки 1 моль атомів міді і цинку відповідає по 2 моль еквівалентів цих елементів, то максимальна робота визначається виразом

$$A_{\max} = 2FE_{\text{ЕРС}},$$

де F — число Фарадея; $E_{\text{ЕРС}}$ — ЕРС гальванічного елемента.

Якщо в елементарному акті окиснення або відновлення в гальванічному елементі використовується n електронів, то цей вираз набуває вигляду

$$A_{\max} = nFE_{\text{ЕРС}}.$$

За сталих температури і тиску максимальна корисна робота будь-якої реакції дорівнює взятому з протилежним знаком значенню зміни енергії Гіббса:

$$A_{\max} = -\Delta G.$$

Комбінацією двох останніх рівнянь одержимо

$$A_{\max} = -\Delta G = nFE_{\text{ЕРС}}.$$

Отже, ЕРС гальванічного елемента характеризує максимальну корисну роботу, яку може виконати система в разі оборотного перебігу в ній даної хімічної реакції.

Згідно з останнім рівнянням за додатних значень ЕРС гальванічного елемента величина $\Delta G < 0$, тобто справджується загальний термодинамічний критерій мимовільності перебігу реакцій.

Якщо концентрації (активності) речовин, які беруть участь у реакції за стандартних умов дорівнюють 1 моль/л, то ЕРС елемента називають його **стандартною електрорушійною силою** $E_{\text{ЕРС}}^0$:

$$\Delta G^0 = -nFE_{\text{ЕРС}}^0.$$

Оскільки стандартна зміна енергії Гіббса реакції пов'язана з константою рівноваги співвідношенням

$$\Delta G^0 = -RT \ln K,$$

можна записати рівняння, яке відображає зв'язок стандартної електрорушійної сили гальванічного елемента з константою рівноваги його окисно-відновної реакції:

$$RT \ln K = nFE_{\text{ЕРС}}^0,$$

$$\ln K = \frac{nF}{RT} E_{\text{ЕРС}}^0 \quad \text{або} \quad E_{\text{ЕРС}}^0 = \frac{RT}{nF} \ln K.$$

Отже, вимірявши ЕРС гальванічного елемента, можна визначити стандартні енергії Гіббса та константи рівноваг окисно-відновних реакцій.

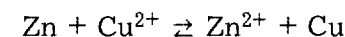
Наприклад, стандартна ЕРС гальванічного елемента Данієля—Якобі становить $E_{\text{ЕРС}}^0 = 1,103$ В, тоді

$$\Delta G^0 = nFE_{\text{ЕРС}}^0; \quad \Delta G^0 = -2,96 \cdot 485 \cdot 1,103 = -212 \cdot 846 \text{ Дж},$$

$$\lg K = \frac{nF}{2,303 RT} \quad \text{або} \quad \lg K = \frac{-\Delta G^0}{2,303 RT} = \frac{212 \cdot 846}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298,15} = 37,18;$$

$$K = \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = 2 \cdot 10^{37}.$$

Відношення активностей іонів у стані рівноваги приблизно дорівнює відношенню їхніх концентрацій, тому дуже великі значення константи свідчать про майже повне зміщення рівноваги окисно-відновної реакції



вправо і про те, що цинк здатний практично повністю витіснити мідь з розчину її солі.

Робоча напруга гальванічного елемента U під час відбирання від нього електричного струму завжди менша за $E_{\text{ЕРС}}$, яка дорівнює різниці потенціалів електродів, що перебувають у стані рівноваги (коли сила струму дорівнює нулю): $U < E_{\text{ЕРС}}$.

Відхилення різниці потенціалів між електродами U під час роботи джерела струму від $E_{\text{ЕРС}}$ зумовлене, по-перше, спадом напруги за рахунок внутрішнього опору гальванічного елемента $IR_{\text{внутр}}$, тобто частина ЕРС витрачається на подолання опору всередині самого елемента (омічні втрати), і, по-друге, явищем поляризації електродів $E_{\text{п}}$, яке розглядатиметься нижче:

$$U = E_{\text{ЕРС}} - E_{\text{ом}} - E_{\text{п}}$$

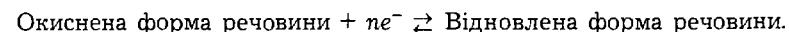
або

$$U = E_{\text{ЕРС}} - IR_{\text{внутр}} - |\Delta E_{\text{к}}| - |\Delta E_{\text{а}}|,$$

де $\Delta E_{\text{к}}$ і $\Delta E_{\text{а}}$ — відповідно поляризація катода й анода; I — сила струму гальванічного елемента; $R_{\text{внутр}}$ — опір внутрішнього кола.

Із зазначених причин справжня потужність джерела струму, яка дорівнює добутку IU , виявляється меншою за його теоретичну максимальну потужність $IE_{\text{т=0}}$, тому коефіцієнт корисної дії електрохімічних систем завжди менший за 100 %.

Поляризація електродів. При розімкненому зовнішньому колі гальванічного елемента на кожному електроді встановлюється електрохімічна рівновага, яку загалом можна подати рівнянням



Стан рівноваги електрода характеризується певним значенням рівноважного потенціалу. Наприклад, у цинко-магнієвому елементі за активних концентрацій солей ZnSO_4 і MgSO_4 0,1 моль/л рівноважні потенціали цинкового та магнієвого електродів, обчислені за рівнянням Нернста

$$E_{\text{Me}^{2+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{2+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,0592}{2} \lg a_{\text{Me}^{2+}},$$

дорівнюють:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 + 0,0296 \lg 10^{-1} = -0,79 \text{ В};$$

$$E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,36 + 0,0296 \lg 10^{-1} = -2,39 \text{ В}.$$

Під час роботи гальванічних елементів як джерел струму, тобто в разі замикання їх зовнішнього кола на будь-який споживач електричної енергії, електрони починають переходити від негативно зарядженого до позитивно зарядженого електрода, що спричинює порушення стану рівноваги електродних реакцій. На електродах відбуваються процеси: окиснення на негативно зарядженому електроді (у наведеному прикладі $\text{Mg} = \text{Mg}^{2+} + 2e^-$) та відновлення на позитивно зарядженому електроді (у прикладі — $\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$). Внаслідок цього потенціали електродів відхиляються від своїх значень за умов рівноваги.

Відхилення потенціалу від рівноважного значення, спричинене проходженням електричного струму, називають **електродною поляризацією**. Її визначають як різницю між потенціалом електрода під струмом E_i і рівноважним потенціалом E :

$$\Delta E = E_i - E.$$

Негативно заряджений електрод (магній), надсилаючи електрони по зовнішньому колу до позитивно зарядженого (цинк), зміщує його потенціал у бік зростання негативно заряду (катодна поляризація), а потенціал магнієвого електрода зміщується у протилежний бік (анодна поляризація). Отже, в разі замикання зовнішнього кола обидва електроди чинять поляризаційний вплив один на одного, що зумовлює порушення електрохімічної рівноваги та перебіг відповідних процесів. Поляризація електрода є необхідною умовою перебігу на ньому електрохімічних процесів.

Значення поляризації, потрібної для забезпечення перебігу окисно-відновних процесів на електродах, різне для різних систем. Іншими словами, однакова швидкість проходження процесів на різних електродах забезпечується різними значеннями електродної поляризації.

Явище електрохімічної поляризації електродів зумовлене обмеженнями швидкостей перебігу процесів на електродах. Є дві основні причини гальмування електродних процесів, що спричинюють електродну поляризацію: по-перше, сповільненість переміщення реагентів до поверхні електрода або відведення продуктів від нього і, по-друге, обмеженість швидкості самих електрохімічних актів (стадій передавання електронів). Стадія, що визначає швидкість усього електродного процесу, є лімітуючою. Якщо відома природа лімітуючої стадії, що зумовлює поляризацію, то замість терміна «поляризація» та позначення ΔE вживають термін «електродна перенапряга» або просто «перенапряга» і позначення η . Це може бути дифузійна перенапряга (η_d) —

коли усі стадії електродного процесу, крім стадії транспортування, відбуваються оборотно; електрохімічна перенапряга (η_e) — коли лімітуючою є стадія передавання електронів тощо.

ЕРС гальванічного елемента визначають як різницю електродних потенціалів. Для елементів, які працюють мимовільно, вона завжди позитивна. ЕРС обчислюють, віднімаючи від потенціалу позитивно зарядженого електрода (більше значення) потенціал негативно зарядженого (менше значення) або від потенціалу електрода-окисника потенціал електрода-відновника:

$$E_{\text{ЕРС}} = E_{\text{поз}} - E_{\text{нег}} = E_{\text{ок}} - E_{\text{відн}}.$$

Якщо ЕРС гальванічного елемента виміряна за стандартних умов, то в цьому разі її називають **стандартною електро-рушійною силою**. Наприклад, стандартна $E_{\text{ЕРС}}^0$ гальванічного елемента Даніеля—Якобі, як уже зазначалося, дорівнює

$$E_{\text{ЕРС}}^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В}.$$

За інших концентрацій іонів Cu^{2+} та Zn^{2+} у розчині, які відрізняються від $a_{\text{Me}^{2+}} = 1$ моль/л, ЕРС відрізнятиметься від стандартної $E_{\text{ЕРС}}^0$. Електродні потенціали кожного з електродів обчислюють за рівнянням Нернста:

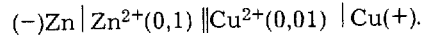
$$E_{\text{ЕРС}} = (E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + 2,303 \frac{RT}{nF} \lg a_{\text{Cu}^{2+}}) - (E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + 2,303 \frac{RT}{nF} \lg a_{\text{Zn}^{2+}}),$$

$$E_{\text{ЕРС}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + 2,303 \frac{RT}{nF} (\lg a_{\text{Cu}^{2+}} - \lg a_{\text{Zn}^{2+}}).$$

Оскільки $n = 2$, то для $T = 298,15 \text{ К}$ отримаємо:

$$E_{\text{ЕРС}} = E_{\text{ЕРС}}^0 + 0,0296 \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}.$$

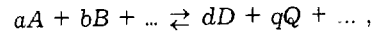
Сталою складовою ЕРС є її стандартне значення, яке для елемента Даніеля—Якобі становить $E_{\text{ЕРС}}^0 = 1,1 \text{ В}$. Друга складова рівняння відбиває вплив відхилення активності іонів від 1 моль/л. Для розбавлених розчинів співвідношення активностей іонів часто замінюють на співвідношення їхніх концентрацій. Наприклад, для мідно-цинкового гальванічного елемента з концентраціями сульфатів міді і цинку відповідно 0,01 і 0,1 моль/л схему елемента записують так:



Для цієї системи

$$E_{\text{ЕРС}} = 1,1 + 0,0296 \lg \frac{10^{-2}}{10^{-1}} = 1,1 - 0,0296 = 1,07 \text{ В.}$$

Якщо загальну окисно-відновну реакцію гальванічного елемента подати як

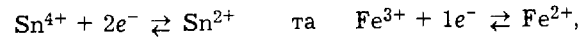


то його ЕРС дорівнюватиме

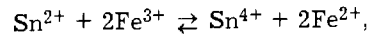
$$E_{\text{ЕРС}} = E_{\text{ЕРС}}^0 + 2,303 \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_A^a a_B^b \dots}{a_D^d a_Q^q \dots},$$

де a — справжні (а не рівноважні) активності частинок, що беруть участь в електрохімічному процесі.

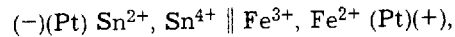
Наприклад, для елемента, який складається з двох редокс-електродів (рівновага на інертному металі — платині):



загальна окисно-відновна реакція має вигляд



електрохімічний ланцюг записують як



а ЕРС обчислюють за рівнянням

$$E_{\text{ЕРС}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + 2,303 \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^2 a_{\text{Sn}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}^2 a_{\text{Sn}^{4+}}}.$$

Оскільки число електронів, які беруть участь у загальній окисно-відновній реакції гальванічного елемента, дорівнює двом, а різниця стандартних електродних потенціалів визначає стандартне значення ЕРС $E_{\text{ЕРС}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0$, то за температури 298,15 К рівняння набуде вигляду:

$$E_{\text{ЕРС}} = E_{\text{ЕРС}}^0 + 0,0296 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^2 a_{\text{Sn}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}^2 a_{\text{Sn}^{4+}}}.$$

§ 4. Вимірювання електродних потенціалів

Як уже зазначалось, абсолютні значення електродних потенціалів визначити неможливо, тому їх вимірюють відносно стандартного водневого електрода, потенціал якого умовно прийнято за нуль ($E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,00 \text{ В}$).

Для експериментального визначення електродних потенціалів вимірюють ЕРС гальванічного елемента, одним електродом якого є досліджуваний, а другим — стандартний водневий електрод. ЕРС, яка при цьому виникає, дорівнює потенціалу досліджуваного електрода.

Так, для визначення стандартного потенціалу цинкового електрода слід виміряти ЕРС гальванічного елемента, який складається з цинкового і водневого електродів (рис. 15.5):

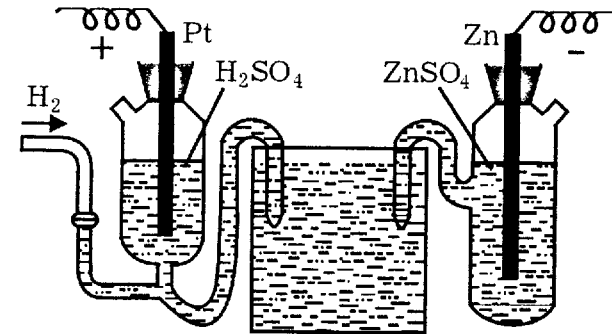
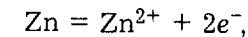


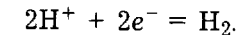
Рис. 15.5. Схема гальванічного елемента для вимірювання потенціалу цинкового електрода

У цьому елементі цинк окиснюється, а водень відновлюється. Цинковий електрод є анодом, він заряджається негативно:

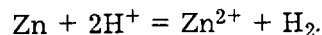


надсилаючи свої електрони в зовнішнє коло.

По зовнішньому колу електрони переміщуються до позитивно зарядженого водневого електрода і відновлюють іони водню, які є окисниками:



Джерелом електричної енергії у цьому гальванічному елементі є така загальна реакція:

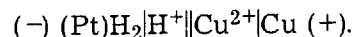


ЕРС такого елемента, виміряна за стандартних умов, становить:

$$E_{\text{ЕРС}}^0 = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 0,76 \text{ В.}$$

Оскільки $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,00 \text{ В}$, то стандартний потенціал цинкового електрода дорівнює $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$.

У гальванічному елементі з водневим і мідним електродами джерелом електронів, які надходять у зовнішнє коло є водневий електрод, на якому відбувається процес окиснення, тому водневий електрод є анодом, а мідний — катодом:



На водневому і мідному електродах відбуваються процеси

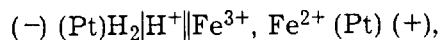


Експериментально виміряна ЕРС цього елемента за стандартних умов становить $E_{\text{ЕРС}}^0 = 0,34 \text{ В}$. Відновником є водневий, а окисником — мідний електрод, тому

$$E_{\text{ЕРС}}^0 = E_{\text{ок}}^0 - E_{\text{відн}}^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,34 \text{ В.}$$

Оскільки $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,00 \text{ В}$, то $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В}$.

Аналогічно можна вимірювати і потенціали інших електродів. Так, для гальванічного елемента, якому відповідає електрохімічний ланцюг



електродні реакції передаються рівняннями



ЕРС за стандартних умов чисельно дорівнює потенціалу цього редокс-електрода:

$$E_{\text{ЕРС}}^0 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,77 \text{ В}, \quad E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77 \text{ В}$$

Практично для вимірювання потенціалів як електрод порівняння частіше використовують не стандартний водневий електрод, а деякі інші електроди, які є більш стабільними і зручними у виготовленні та застосуванні. Їх потенціали відносно стандартного водневого електрода відомі. До таких електродів порівняння належать каломельний, хлоросрібний та деякі інші (рис. 15.6).

Потенціали, які визначають з використанням цих електродів, переводять у водневу шкалу. Для цього обчислюють ЕРС утвореного гальванічного елемента за рівнянням

$$E_{\text{ЕРС}} = |E_{\text{пор}} - E_x|,$$

де $E_{\text{ЕРС}}$ — електрорушійна сила гальванічного елемента; $E_{\text{пор}}$ — відомий потенціал електрода порівняння відносно стандартного водневого електрода; E_x — потенціал електрода, який визначають. Розв'язавши це рівняння відносно E_x , отримаємо:

$$\text{для } E_{\text{пор}} > E_x \\ E_x = E_{\text{пор}} - E_{\text{ЕРС}}$$

$$\text{для } E_{\text{пор}} < E_x \\ E_x = E_{\text{пор}} + E_{\text{ЕРС}}$$

У табл. 15.1 наведено значення стандартних потенціалів деяких електродів для водних розчинів за водневою шкалою в послідовності зростання їхніх значень.

Таблиця 15.1. Стандартні електродні потенціали за температури 298,15 К

Електродна рівновага	$E^0, \text{В}$	Електродна рівновага	$E^0, \text{В}$
$\text{Li}^+ + 1e^- = \text{Li}$	-3,045	$\text{MnO}_4^- + 1e^- = \text{MnO}_4^{2-}$	0,564
$\text{K}^+ + 1e^- = \text{K}$	-2,925	$\text{Fe}^{3+} + 1e^- = \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{Rb}^+ + 1e^- = \text{Rb}$	-2,925	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = 2\text{Hg}$	0,788
$\text{Cs}^+ + 1e^- = \text{Cs}$	-2,923	$\text{Ag}^+ + 1e^- = \text{Ag}$	0,799
$\text{Ra}^{2+} + 2e^- = \text{Ra}$	-2,916	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}$	0,854
$\text{Ba}^{2+} + 2e^- = \text{Ba}$	-2,906	$2\text{Hg}^{2+} + 1e^- = \text{Hg}_2^{2+}$	0,92

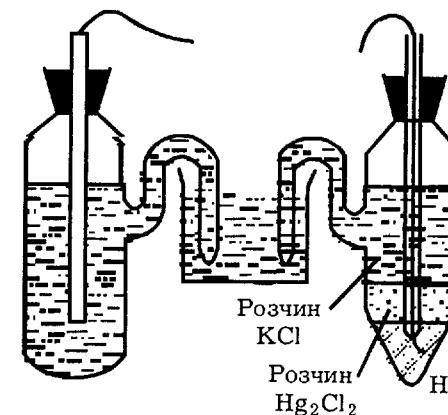


Рис. 15.6. Схема гальванічного елемента для вимірювання потенціалу електрода порівняння (ліва) відносно каломельного електрода порівняння (права)

Продовження табл. 15.1

Електродна рівновага	E^0 , В	Електродна рівновага	E^0 , В
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	-2,866	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,94
$\text{Na}^+ + 1e^- = \text{Na}$	-2,714	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,96
$\text{La}^{3+} + 3e^- = \text{La}$	-2,522	$\text{Pd}^{2+} + 2e^- = \text{Pd}$	0,987
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2,363	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + 1e^- = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	1,00
$\text{H}_2 + 2e^- = 2\text{H}^-$	-2,250	$\text{Br}_2 + 2e^- = 2\text{Br}^-$	1,065
$\text{Be}^{2+} + 2e^- = \text{Be}$	-1,847	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,189
$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1,662	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,19
$\text{Ti}^{2+} + 2e^- = \text{Ti}$	-1,628	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- = \text{Pt}$	1,20
$\text{Zr}^{4+} + 4e^- = \text{Zr}$	-1,529	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$ (pH = 0)	1,23
$\text{V}^{2+} + 2e^- = \text{V}$	-1,186	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$	-1,180	$\text{Tl}^{3+} + 2e^- = \text{Tl}^+$	1,25
$\text{Se} + 2e^- = \text{Se}^{2-}$	-0,92	$\text{HOBr} + \text{H}^+ + 2e^- = \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,33
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (pH = 14)	-0,828	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0,763	$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	1,359
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$	-0,744	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8e^- = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,39
$\text{S} + 2e^- = \text{S}^{2-}$	-0,447	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0,440	$2\text{HOI} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,45
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (pH = 7)	-0,414	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,45
$\text{Cr}^{3+} + 1e^- = \text{Cr}^{2+}$	-0,408	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,455
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	-0,403	$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,47
$\text{Ti}^{3+} + 1e^- = \text{Ti}^{2+}$	-0,369	$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	1,498
$\text{Tl}^+ + 1e^- = \text{Tl}$	-0,336	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,52
$\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$	-0,277	$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,52
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0,250	$2\text{HOBr} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,59

Продовження табл. 15.1

Електродна рівновага	E^0 , В	Електродна рівновага	E^0 , В
$\text{Mo}^{3+} + 3e^- = \text{Mo}$	-0,20	$\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+ + 2e^- = \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,60
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	-0,136	$\text{Ce}^{4+} + 1e^- = \text{Ce}^{3+}$	1,61
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0,126	$2\text{HOCl} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,63
$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	0,000	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,682
$\text{Ge}^{2+} + 2e^- = \text{Ge}$	0,001	$\text{Au}^+ + e^- = \text{Au}$	1,691
$\text{S} + 2e^- + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{S}$	0,14	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,695
$\text{Sn}^{4+} + 2e^- = \text{Sn}^{2+}$	0,15	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e^- = \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,70
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,172	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,776
$\text{Bi}^{3+} + 3e^- = \text{Bi}$	0,215	$\text{BrO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{BrO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,88
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	0,337	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	2,05
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$ (pH = 14)	0,401	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
$\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{I}^-$	0,535	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{HSO}_4^-$	2,12
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,56	$\text{F}_2 + 2e^- = 2\text{F}^-$	2,87

§ 5. Використання стандартних електродних потенціалів. Напрямок перебігу окисно-відновних реакцій

Кожний з потенціалів відповідає певній рівновазі між окисненою та відновленою формами речовини, тому будь-яка з цих пар може бути як окисником, так і відновником.

На негативно зарядженому електроді гальванічного елемента атоми віддають електрони і є відновниками, тому

відновна здатність відновленої форми елемента тим вища, чим менше значення має електродний потенціал відповідної напівреакції,

і, навпаки,

окиснювальна здатність окисненої форми елемента тим вища, чим більше значення має електродний потенціал відповідної напівреакції.

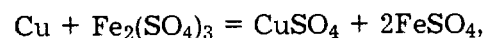
Якщо гальванічний елемент скласти з двох електродів, то на електроді, якому відповідає менше значення стандартного потенціалу, відбуватиметься реакція окиснення, а на електроді з вищим його значенням — реакція відновлення.

Розміщенням тієї чи іншої електрохімічної напівреакції у ряду стандартних електродних потенціалів характеризують її окисно-відновну здатність. Це дає змогу вирішувати питання про принципову (термодинамічну) можливість та напрямок мимовільного перебігу окисно-відновних процесів. Визначальним чинником перебігу будь-якого хімічного перетворення є знак та значення зміни енергії Гіббса. Як уже зазначалося, $\Delta G < 0$, коли $E_{\text{ЕРС}}^0 > 0$. Отже, в гальванічному елементі загальна окисно-відновна реакція може мимовільно відбуватися в тому напрямку, в якому електрохімічна напівреакція з вищим значенням електродного потенціалу є окисною, тобто $E_{\text{ок}}^0 > E_{\text{відн}}^0$ і $E_{\text{ЕРС}}^0 > 0$.

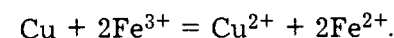
Процес відбувається в тому самому напрямку і тоді, коли речовини обох електродів перебувають у безпосередньому контакті одна з одною, а реакція здійснюється хімічним шляхом у розчині. Тому при безпосередній взаємодії речовин напрямок реакції буде таким самим, як і під час її перебігу в гальванічному елементі. Чим більшим є стандартний потенціал напівреакції, тим сильнішим окисником є окиснена форма речовини, і, навпаки, чим менший її стандартний потенціал, тим сильнішим відновником є відновлена форма речовини. Так, з усіх наведених у табл. 15.1 речовин найсильнішим окисником є фтор, який є окисненою формою рівноважного процесу $F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$ з найвищим електродним потенціалом $E_{F_2/F^-}^0 = 2,87$ В, а найсильнішим відновником є літій, для якого електродна рівновага $Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$ має найнижчий електродний потенціал: $E_{Li^+/Li}^0 = -3,045$ В. Відповідно до значень стандартних електродних потенціалів, наприклад, цинк ($E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76$ В) є сильнішим відновником, ніж залізо ($E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44$ В) і ще сильнішим, ніж мідь ($E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,34$ В). Навпаки, іони міді Cu^{2+} значно сильніші окисники, ніж йони заліза Fe^{2+} , і ще сильніші, ніж іони цинку Zn^{2+} .

Отже, за табличними значеннями величин окисно-відновних потенціалів можна передбачити напрямок окисно-відновних реакцій у водних розчинах, тобто з'ясувати, чи відбуватиметься реакція між конкретними речовинами.

Наприклад, потрібно визначити, чи можна іонами Fe^{3+} окиснити металічну мідь за реакцією

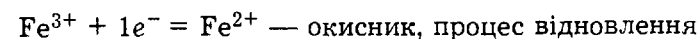


або в іонній формі

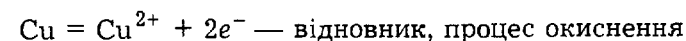


Для цього, використовуючи схему процесу, що передбачається, треба:

- записати загальну окисно-відновну реакцію у вигляді двох електронно-іонних напівреакцій, які відповідають окисненню відновника і відновленню окисника, та схарактеризувати їх відповідними потенціалами:



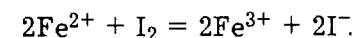
$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,77 \text{ В};$$



$$E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,34 \text{ В};$$

- порівняти між собою потенціали напівреакцій, пам'ятаючи, що реакція можлива, коли потенціал окисника (Fe^{3+}) більший за потенціал відновника. У наведеному прикладі $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 > E_{Cu^{2+}/Cu}^0$, тоді $E_{\text{ЕРС}}^0 = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 - E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,77 - 0,34 = 0,43$ В > 0 ; звідси $\Delta G = -nFE_{\text{ЕРС}}^0 = -2 \cdot 96\,485 \cdot 0,43 = -82\,977,1$ Дж < 0 . Оскільки $\Delta G < 0$, то наведена реакція принципово можлива.

Розглянемо ще один приклад. Потрібно визначити можливість мимовільного перебігу окисно-відновної реакції у напрямку



Оскільки в наведеній схемі реакції двовалентне залізо окиснюється, а йод відновлюється, то електронно-іонні напівреакції мають такий вигляд:



$$E_{I_2/I^-}^0 = 0,53 \text{ В};$$



$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,77 \text{ В}.$$

Потенціал, який відповідає відновленню окисника, тут менший за потенціал, що відповідає окисненню відновника: $E_{I_2/I^-}^0 < E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0$, а $E_{ЕРС}^0 = E_{ок}^0 - E_{відн}^0 = 0,53 - 0,77 = -0,24$ В, $\Delta G > 0$, тому можна дійти висновку, що за стандартних умов реакція в зазначеному напрямку не відбуватиметься, і йод не окиснюватиме іони заліза(II).

Проте якщо замість йоду взяти бром, то мимовільний перебіг реакції стає можливим, оскільки потенціал напівреакції відновлення бром у



більший, ніж окиснення заліза(II):

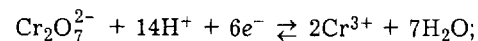


У цьому разі $E_{ок}^0 > E_{відн}^0$, тому

$$E_{ЕРС}^0 = E_{Br_2/Br^-}^0 - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 1,06 - 0,77 = 0,29 \text{ В} > 0.$$

Розглянуті приклади визначення напрямку перебігу окисно-відновних реакцій ґрунтувалися на використанні стандартних електродних потенціалів. Якщо окисник і відновник розміщені досить далеко один від одного, то напрямок реакції їхньої взаємодії практично повністю визначається відповідними електродними потенціалами, які значно різняться між собою. У разі близьких значень стандартних потенціалів речовин напрямок перебігу реакції залежатиме також і від концентрацій сполук, які впливають на значення електродних потенціалів. Змінюючи концентрації реагентів у розчині, можна впливати на напрямок перебігу окисно-відновних реакцій через зміну електродних потенціалів окисника і відновника. Їхні величини вже відрізнятимуться від стандартних і їх потрібно обчислювати за рівнянням Нернста. Якщо окисно-відновна реакція відбувається за участю іонів H^+ і OH^- , то слід враховувати також і рН середовища.

Так, окиснювальна здатність дихромату калію та інших кисневмісних окисників, наприклад $KMnO_4$, PbO_2 , великою мірою залежить від рН розчину. Оскільки іони H^+ у цьому разі належать до числа потенціалвизначальних, то їхня активність враховується в рівнянні Нернста для електродного потенціалу:



$$E = E^0 + \frac{0,0592}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}.$$

За стандартних умов, коли концентрація потенціалвизначальних іонів становить 1 моль/л, маємо $E = E^0 = 1,33$ В. Однак якщо дихромат перебуває в менш кислому середовищі (наприклад, з рН = 5, тобто $[H^+] \approx 10^{-5}$ моль/л), то

$$E = 1,33 + \frac{0,0592}{6} \lg \frac{1,0 \cdot (10^{-5})^{14}}{1,0^2} = 1,33 + 0,00987 \cdot 14(-5) = 0,64 \text{ В.}$$

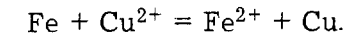
Залежність окиснювальної здатності дихромату калію від кислотності середовища зумовлена впливом іонів H^+ на стан електродної рівноваги, яка і визначає окисно-відновну здатність системи. Так, зі зниженням концентрації іонів H^+ електродна рівновага (за принципом Ле Шательє) зміщується вліво й електродний потенціал зменшується. Це свідчить про послаблення окиснювальної здатності системи. Навпаки, з підвищенням кислотності розчину окиснювальна здатність дихромату збільшується, на що вказує зростання електродного потенціалу.

Ряд електрохімічних потенціалів металів. Якщо метали розмістити в послідовності зростання їхніх стандартних електродних потенціалів, то утворюється **ряд електрохімічних потенціалів** (див. табл. 15.1).

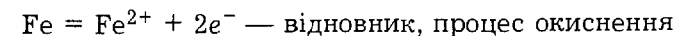
Положення того чи іншого металу в цьому ряду характеризує відновну здатність його у вигляді простої речовини та окиснювальну здатність його іонів у водних розчинах за стандартних умов.

Ряд електрохімічних потенціалів дає змогу дійти важливих висновків.

Чим ближче розміщений метал до початку ряду, тим сильнішим відновником він є і тим слабкішими окисниками є його іони. В міру віддалення від початку ряду відновна здатність металів зменшується, а окиснювальні властивості їхніх іонів зростають. Наприклад, метали, які розміщені ближче до початку ряду, здатні витіснити всі наступні метали з розчинів їхніх солей. Так, у разі занурення металічного заліза в розчин солі міді(II) на його поверхні швидко виділяється червоний осад міді:



Напрямок перебігу таких реакцій визначають порівнянням стандартних електродних потенціалів відповідних напівреакцій:



$$E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,440 \text{ В;}$$



$$E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,34 \text{ В.}$$

Тоді $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 > E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0$, $E_{\text{EPC}}^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = 0,78 \text{ В} > 0$, а $\Delta G < 0$.

Реакції витіснення металів з водних розчинів їх солей іншими металами відбуваються, коли метали-відновники розміщені в ряду електрохімічних потенціалів після магнію, оскільки попередні дуже активні метали реагують також з водою з витісненням водню.

Вперше дослідження витіснення одних металів іншими з їхніх сполук у 1865 р. провів російський хімік М. М. Бекетов. Він розмістив метали за їх хімічною активністю в «ряд витіснення», який є прототипом ряду електрохімічних потенціалів металів.

Метали, які в ряду електрохімічних потенціалів розміщені до водню, здатні витіснити водень з розчинів тих кислот, які окиснюють метали катіонами водню (наприклад, HCl, розбавлений розчин H_2SO_4 , CH_3COOH).

Метали, розміщені в ряду електрохімічних потенціалів після водню, не розчиняються в розчинах кислот-неокисників. Наприклад, металічна мідь за відсутності інших окисників термодинамічно стійка в розбавлених розчинах кислот, оскільки її іони Cu^{2+} — сильніші окисники, ніж іони H^+ .



Микола Миколайович Бекетов

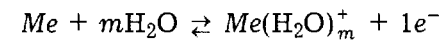
Микола Миколайович Бекетов (1826–1911) — російський фізикохімік. Найвідомішою його працею є «Дослідження над явищами витіснення одних елементів іншими» (1865). Висунув (1865) низку теоретичних положень про залежність напрямку перебігу реакцій від енергетичного стану реагентів і зовнішніх умов, створив термохімічні лабораторії, в яких разом з учнями досліджував хімічну спорідненість. Визначав теплоти утворення оксидів і хлоридів лужних металів, уперше одержав (1870) безводні оксиди лужних металів. Вивчав властивості алюмінію в реакціях витіснення металів з їхніх оксидів за високої температури, що в подальшому було покладено в основу металотермії. Вважав фізичну хімію самостійною наукою, прочитав перший курс лекцій з цієї дисципліни, організував практикум (1865).

З води швидко витісняють водень тільки активні метали, розміщені на початку ряду електрохімічних потенціалів. Всі вони мають значно менший потенціал, ніж потенціал водневого електрода в нейтральному середовищі ($E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ (pH=7) = -0,41 В).

Магній витісняє водень тільки з гарячої води, оскільки його поверхня покривається захисною оксидною плівкою. Ще більшою мірою цей чинник виявляється у металів, розміщених у цьому ряду між магнієм та кадмієм. На їхніх поверхнях утворюються щільні оксидні плівки, які мають захисні властивості і перешкоджають подальшому окисненню металів водою.

Розміщення металів у ряду електрохімічних потенціалів не завжди легко можна узгодити з їхнім положенням у періодичній системі. Наприклад, літій у цьому ряду є найактивнішим металом, а калій займає місце між літієм та натрієм. Водночас, з огляду на розміщення літію в періодичній системі, його хімічна активність мала б бути меншою, ніж натрію.

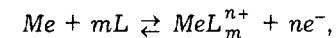
Цю неузгодженість пояснюють тим, що в електродній рівновазі метал—іони металу важливу роль відіграє екзотермічний процес гідратації утворених іонів. Іони лужних металів Me^+ мають однакові заряди, але різні радіуси, які значно зростають у послідовності $\text{Li}^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Rb}^+ - \text{Cs}^+$. Найменші за розміром іони Li^+ створюють навколо себе найсильніше за напруженістю електричне поле, тому вони чинять сильніший поляризаційний вплив на молекули води і гідратуються з виділенням більшої кількості енергії, ніж іони натрію та калію. З цієї причини рівновага для малого за розміром іона літію



зміщується вправо, що спричинює відповідне зменшення електродного потенціалу.

Важливу роль явища сольватації в електродній рівновазі можна простежити на прикладах різних сольватуючих реагентів. У розглянутих вище системах сольватуючим реагентом була вода. Енергію сольватації можна істотно змінити, використавши інші речовини.

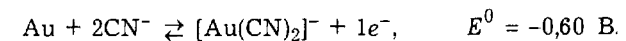
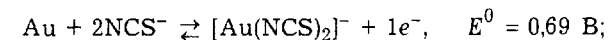
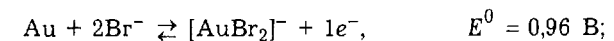
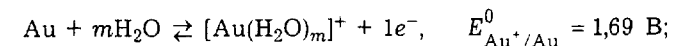
Загалом електродну рівновагу можна подати рівнянням



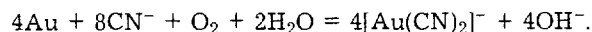
де L — сольватуючий реагент (ліганд).

Чим міцнішим є утворений сольват MeL_m^{n+} , тим більше виділяється енергії (енергія сольватації) і тим сильніше вправо зміщується рівновага. Це полегшує іонізацію (окиснення) металу та, у свою чергу, спричинює зниження стандартного електродного потенціалу.

Вплив оточення центрального іона металу на електродну рівновагу можна проілюструвати порівнянням потенціалів золотого електрода за наявності різних лігандів:



Звідси видно, що відновна здатність золота значно зростає в міру збільшення стійкості комплексних іонів Au^+ . Це підтверджується зменшенням значення стандартного електродного потенціалу. Саме на зростанні відновної здатності (тобто здатності до окиснення) металічного золота ґрунтується метод кількісного вилучення цього металу з природних золотоносних порід розчинами ціанідів. За наявності CN^- -іонів у водному розчині золото легко окиснюється киснем:



§ 6. Корозія та захист металів

Корозія — це процес мимовільного руйнування металів та їхніх сплавів під впливом навколишнього середовища. Внаслідок корозії відбувається перехід атомів металу з його кристалічної ґратки у сполуки з компонентами середовища. Це призводить до зменшення маси металу та погіршення багатьох його властивостей, зокрема міцності. Корозія найхарактерніша для металів, які трапляються в природі не в самородному стані, а у вигляді хімічних сполук, що входять до складу мінералів та руд. Добування металів із стійких природних речовин зазвичай потребує затрат великої кількості енергії. Навпаки, внаслідок корозійного руйнування метали знову переходять в оксиди, сульфід, карбонати та інші сполуки, які термодинамічно стійкіші, ніж чисті метали, тому процеси корозії супроводжуються зменшенням енергії Гіббса, їх перебіг відбувається мимовільно.

Втрати від корозії надзвичайно великі. Вони визначаються не лише прямими втратами металу, які досягають майже 10 % обсягів його добування, а ще більшою мірою виходом з ладу внаслідок корозії дорогого металевого обладнання, апаратів та інших виробів. Загальні втрати від корозії у промислово розвинутих країнах становлять 10 % їхнього національного доходу, тому розробка методів і засобів боротьби з корозією металів є одним з найважливіших науково-технічних завдань.

Корозія металів відбувається на межі поділу фаз метал—середовище і належить до окисно-відновних гетерогенних процесів. Вона може відбуватися в газах, в атмосфері, у воді (річковій, морській, ґрунтовій), органічних розчинниках, розчинах електролітів тощо за хімічним та електрохімічним механізмами, тобто внаслідок хімічної або електрохімічної взаємодії металів із зовнішнім середовищем. Хімічна корозія зазвичай реалізується в неелектролітах та сухих газах. За змістом вона пов'язана з прямою взаємодією металу з агресивним середовищем. Електрохімічна корозія відбувається під час контакту металів з розчинами електролітів.

Принципова відмінність між двома механізмами перебігу корозії полягає в тому, що в разі хімічної корозії окиснення мета-

лу та відновлення окиснювального компонента корозійного середовища відбуваються в одному акті з утворенням продуктів корозії. Електрохімічна корозія металів пов'язана з мимовільним руйнуванням металічних матеріалів внаслідок їх електрохімічної взаємодії з навколишнім електропровідним середовищем. У цьому випадку окиснення атомів металу і відновлення окиснювального компонента корозійного середовища відбувається не в одному акті, а як два процеси, що супроводжується виникненням електричного струму в системі, тому швидкість електрохімічної корозії залежить також від електродного потенціалу металу.

Відповідно до характеру руйнування металів розрізняють **суцільну корозію**, яка поширюється на всю поверхню металу, та **місцеву корозію**, яка локалізується на окремих ділянках. Місцева корозія може мати вигляд плям (*плямиста корозія*), точок (*пітингова корозія*), локалізуватися між зернами (*міжкристалітна корозія*), уражати зерна тільки одного з компонентів металевого сплаву (*селективна корозія*) тощо. Основні види корозії наведено на рис. 15.7.

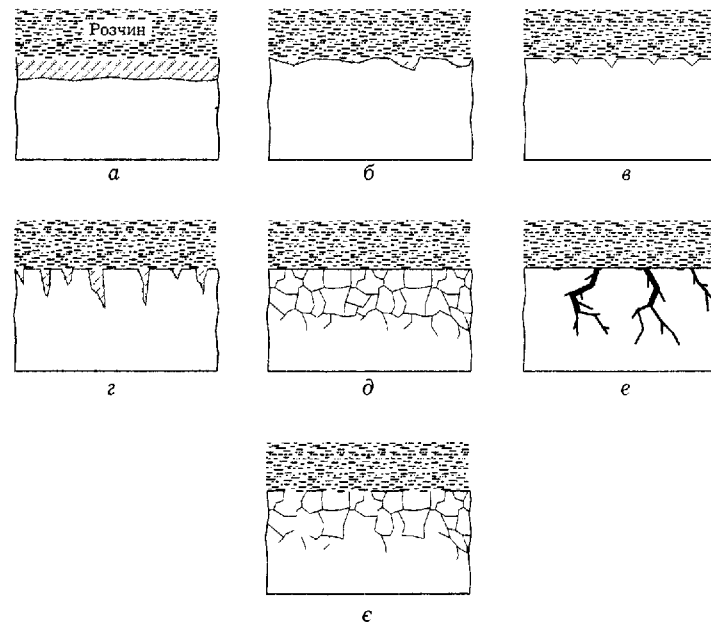


Рис. 15.7. Види корозії металів:

а — суцільна; б — плямиста; в — точкова; г — пітингова;
 д — міжкристалітна; е — розтріскувальна; є — селективна

Хімічна корозія. Хімічна корозія відбувається за законами звичайних гетерогенних хімічних реакцій. До хімічної корозії

належать процеси окиснення металів агресивними газами за високих температур, що усуває конденсацію вологи на металічній поверхні, а також в умовах контакту з органічними середовищами, які не проводять електричного струму. При цьому електродні процеси на межі поділу фаз не виникають, а передача електронів від відновника до окисника, як і в разі звичайних хімічних окисно-відновних реакцій, відбувається безпосередньо під час зіткнення учасників взаємодії. Отже, цей вид корозії відбувається внаслідок взаємодії металів з агресивним неструмопроводним середовищем і не супроводжується виникненням у системі електричного струму.

У разі хімічної корозії метал руйнується під дією кисню, сірководню, сірчистого газу, галогенів або інших газів за відсутності на поверхні вологи. Тому хімічну корозію іноді називають газовою. Газової корозії зазнають метали під час термічної обробки, арматура печей, деталі двигунів внутрішнього згорання та інша апаратура, яка працює в умовах високих температур. На поверхні металів утворюються плівки продуктів корозії — оксидів, сульфідів, галогенідів чи інших сполук.

Найчастіше хімічна корозія металів відбувається в разі їх окиснення киснем. На поверхні утворюється шар оксидів, що гальмує подальший доступ кисню до металу і зменшує швидкість процесу. Товщина оксидної плівки може зростати не тільки за рахунок дифузії кисню до металу, а й внаслідок зустрічного руху його атомів до зовнішньої поверхні плівки. Швидкість корозії залежить від суцільності оксидної плівки, її кристалохімічної відповідності структурі металу та швидкості дифузії крізь неї реагуючих компонентів — металу й окисника. Суцільність оксидного шару наближено можна оцінити відношенням об'єму оксиду $V_{Me_xO_y}$ до об'єму металу, витраченого на утворення цього оксиду V_{Me} :

$$\alpha = \frac{V_{Me_xO_y}}{V_{Me}}$$

Метали, в яких $\alpha < 1$, не мають суцільної плівки. Для суцільних і стійких плівок значення фактора α перебувають у межах $1,2 \leq \alpha \leq 1,6$. За більших значень α внаслідок напруг оксидні плівки починають відокремлюватись від поверхні металу (наприклад, залізна окалина).

За помірних температур метали зазвичай окиснюються до утворення оксидної плівки певної товщини, після чого дифузія кисню крізь неї стає незначною або припиняється зовсім (наприклад, на алюмінії, титані). За високих температур спостері-

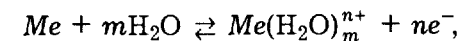
гається більш глибоке окиснення металів. Іноді за цих умов оксидні плівки руйнуються внаслідок їх переходу в парову фазу. Прикладом можуть бути реній, молібден, вольфрам, вищі оксиди яких є леткими.

Дослідженнями процесів утворення оксидних плівок на різних металах доведено, що їх товщина залежно від умов становить від 1,0—1,5 до 20—40 нм. Плівки завтовшки понад 20—40 нм змінюють зовнішній вигляд металу і в разі подальшого потовщення надають йому свій колір.

Плівки на поверхні металу можуть бути не тільки оксидними. Наприклад, під дією на срібло галогенів (газоподібних або розчинених в органічних розчинниках) його поверхня покривається шаром відповідного галогеніду срібла.

Електрохімічна корозія. Цей тип корозії є найпоширенішим і найнебезпечнішим видом корозійного руйнування металів, які перебувають у контакті з розчинами електrolітів (на повітрі, у ґрунті, в розчинах тощо).

Як зазначалось вище, між металом та його іонами в розчині встановлюється рівновага:



яка визначає електродний потенціал напівреакції. Стан рівноваги може зберігатися нескінченно довго за умови, що у процесі обміну, який зумовлює потенціал металічного електрода, беруть участь тільки іони даного металу, тобто коли метал перебуває у стані рівноваги з власними іонами в розчині. При цьому швидкості прямої та зворотної реакції однакові, і втрати металу відсутні. Гідратовані металічні іони тут є єдиним окисником, здатним приєднувати електрони і відновлюватися до металу.

Картина змінюється, коли в розчині крім власних іонів металу $Me(H_2O)_m^{n+}$ наявні також інші окисники, здатні за даних умов відновлюватись на поверхні металу з поглинанням електронів. Тобто в розчині разом з металічними іонами, які в електродній рівновазі виконують функцію окисників, перебувають інші частинки (іони або молекули), які також здатні бути окисниками. Природно, що приєднання електронів у першу чергу здійснюватиметься тими частинками розчину, які є сильнішими окисниками. З наведеного вище рівняння електродної рівноваги видно, що додатковий окисник, забираючи електрони, які вивільнились внаслідок іонізації металу, зміщуватимуть електродний процес у бік утворення іонів металу і спричинятимуть корозію.

Отже, перебіг процесу електрохімічної корозії відбувається, якщо у корозійному середовищі є інші окисники, здатні за

даних умов відновлюватися на поверхні металу, відбираючи від нього електрони, і тим самим забезпечувати його окиснення. Так, у разі контакту заліза з розчинами розбавлених кислот (HCl, H₂SO₄ тощо) такими частинками є іони водню. Для перебігу зазначених реакцій потрібно, щоб рівноважний потенціал водневого електрода був більшим за потенціал металічного, наприклад:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} > E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$$

Термодинамічний критерій можливості перебігу електрохімічної корозії металів за наявності іонів водню можна подати так:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} > E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$$

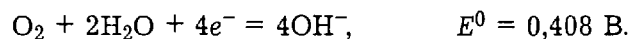
або для стандартних умов

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 > E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$$

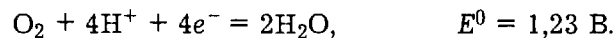
Якщо окисником є розчинений у воді кисень, то анодний процес полягає в іонізації металу, наприклад:



а катодний — у відновленні молекул кисню:



У кислому середовищі (pH < 7) кисень відновлюється за реакцією



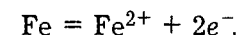
Наведені реакції — найпоширеніші процеси електрохімічної корозії. Окисниками можуть бути також інші частинки з потенціалами більшими, ніж потенціал металу.

Отже, необхідною умовою електрохімічної корозії є поєднання на поверхні металу, що кородує, реакцій іонізації металу та відновлення окисників (H⁺, O₂ тощо).

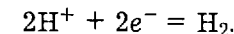
У реальних умовах використовуються і піддаються корозії технічні метали, що містять домішки інших металів та їхніх сполук. Порівняно з чистими металами вони кородують значно швидше, що зумовлено роботою гальванічних пар. Корозійні

гальванічні пари виникають у разі контакту двох різних металів з розчином електроліту або контакту металу з його сполукою, яка має металічну провідність. Електричний струм у металах зумовлений рухом електронів, а в розчині — рухом катіонів від анодних ділянок до катодних та аніонів від катодних ділянок до анодних. При цьому корозії піддаються анодні ділянки, а катодні не руйнуються. Гальванічні елементи, внаслідок роботи яких відбувається корозія металу, називають *корозійними елементами* (рис. 15.8).

Розглянемо схему корозії на прикладі сталі, в якій залізо контактує з цементитом — карбідом заліза Fe₃C. Під час корозії залізо поводить себе як активніший партнер контактної гальванічної пари і переходить у розчин у вигляді катіонів з утворенням анодної ділянки:



Електрони рухаються в бік цементиту (катодна ділянка), де при pH < 7 відновлюються іони водню:



Рівновага між іонами Fe²⁺ та металічним залізом зміщується в бік утворення іонів Fe²⁺, які нагромаджуються в розчині.

Електрохімічну схему цього корозійного елемента можна подати так:



За pH > 7 на цементиті відновлюються не іони водню, а розчинений у воді кисень:

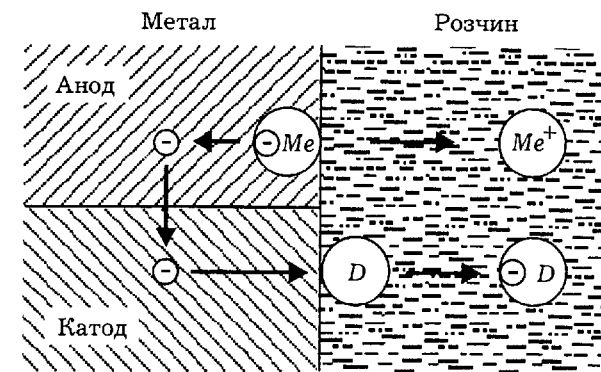
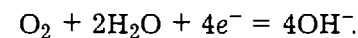
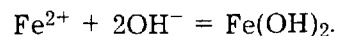
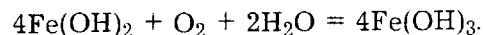


Рис. 15.8. Принципова схема роботи корозійного елемента (D — окисник)

Іони заліза Fe^{2+} , які утворюються на анодних ділянках внаслідок розчинення заліза ($Fe = Fe^{2+} + 2e^-$), сполучаються з гідроксид-іонами:



Гідроксид заліза(II), що утворився, окиснюється киснем до гідроксиду заліза(III):



Роботу корозійного елемента, який складається з різних металів, з'ясуємо на прикладі заліза з краплями міді (рис. 15.9).

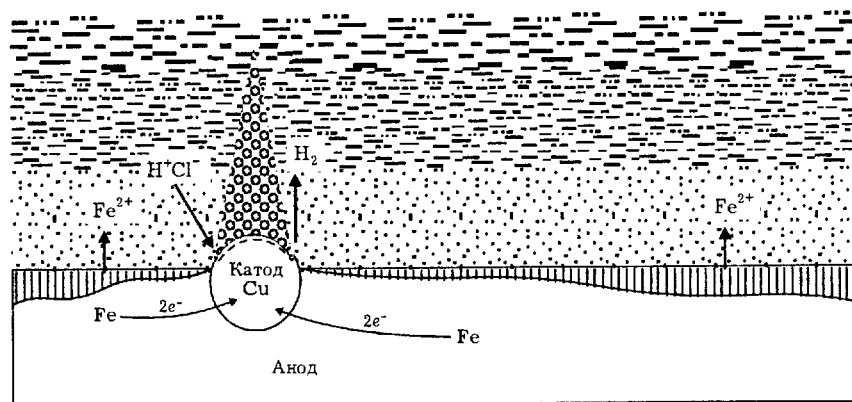


Рис. 15.9. Схема корозії заліза з краплями міді

У розчині електроліту (HCl) цю систему можна уявити як короткозамкнений гальванічний елемент, у якому залізо є анодом, що розчиняється з утворенням іонів Fe^{2+} ($Fe = Fe^{2+} + 2e^-$). Катодом є мідні домішки, на яких відновлюється деполяризатор — іони водню ($2H^+ + 2e^- = H_2$) за рахунок придання електронів, відданих залізом під час іонізації. Електрохімічний ланцюг такого корозійного елемента:



Можливість мимовільного перебігу корозійного процесу, внаслідок якого руйнується (розчиняється) основний метал — залізо, визначається нерівністю

$$E_{H^+/H_2} > E_{Fe^{2+}/Fe}.$$

У теорії локальних гальванічних елементів спочатку припускали, що катодні та анодні реакції корозійного процесу мають бути обов'язково розділені просторово і відбуватися на окремих ділянках поверхні металу. З цього випливало, що ідеально чисті метали, які характеризуються однорідністю поверхні, не мають називатися корозії. Однак такий висновок нині вважають помилковим. З погляду термодинаміки перебіг корозії можливий, коли оборотні потенціали металу та окисника відрізняються: $E_{ок} > E_{Me^{n+}/Me}$ (наприклад, $E_{H^+/H_2} > E_{Zn^{2+}/Zn}$

або $E_{H^+/H_2} > E_{Fe^{2+}/Fe}$). Анодні і катодні реакції корозії залежно від однорідності поверхні металу можуть відбуватися на одній і тій самій поверхні або на різних її ділянках.

Для корозії чистих металів характерне подання катодних та анодних реакцій, а для технічних металів — їх просторовий поділ. Роботою гальванічних мікроелементів метал — включення зумовлене значне прискорення корозії технічних металів порівняно з чистими.

Швидкість корозії залежить як від складу кородуючого металу, наявності в ньому домішок, механічних напруг, стану його поверхні тощо, так і від складу електроліту. Підвищення концентрації окисника (наприклад, H^+ або O_2), а також іонів Cl^- , Br^- , CN^- та інших, які зв'язують іони металу в комплекси і підвищують електропровідність електроліту, сприяє перебігу електрохімічної корозії.

Методи захисту металів від корозії. Перебіг корозійних процесів (їх швидкість, характер тощо) визначається конкретними умовами і залежить від багатьох чинників. Це ставить розробку методів та заходів антикорозійного захисту металів у повну залежність від специфічних форм окремих варіантів її виявлення та зумовлює їх численність.

Заходів щодо запобігання корозії вживають ще до початку виготовлення металічних виробів — на стадії їх раціонального антикорозійного конструювання, що дає змогу в міру можливості виключати неоднорідність конструкцій і враховувати особливості впливу середовища на метали.

Методи захисту від корозії можна поділити на три групи. До першої належать методи, пов'язані з необхідністю зміни властивостей металів, до другої — зміни властивостей корозійного середовища, до третьої — електричні методи.

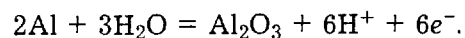
Методи захисту від корозії за допомогою зміни властивостей металів ґрунтуються на спрямованому модифікуванні хімічного складу конструкційних металів і нанесенні на їхню поверхню ізолювальних плівок.

За першим варіантом до металу додають домішки, які підвищують його корозійну стійкість в агресивному середовищі. Прикладом може бути легування сталей, на якому засноване виробництво нержавіючих сталей. Вони містять хром, здатний утво-

ривати пасивуючі оксидні плівки. Так, нержавіюча сталь марки 1X13 містить 12–14 % хрому, X17 — 16–18 %, X17T — 16–18 % хрому та близько 0,8 % титану і т. д. Однак хромисті сталі здатні до пітингової корозії. Для запобігання цьому небезпечному виду корозійного руйнування до складу сталей додають також молібден.

Ізолювальні неметалічні покриття можуть бути неорганічними та органічними. До органічних захисних плівок належать мастила (різні мінеральні масла, вазелін, парафін, бітуми тощо), які використовують для тимчасового захисту металів від корозії. Для тривалішого захисту застосовують високов'язкі композиції — пластичні (консистентні) мастила. Для захисту зовнішньої поверхні конструкцій у процесі їх експлуатації в атмосфері або інших агресивних середовищах, наприклад у річковій та морській воді, широко використовують лакофарбові покриття. Різні місткості та сховища, наприклад електролітичні ванни та кислотозбірники, захищають від корозії покриттям їхньої поверхні гумою або ебонітом, які мають високу стійкість у багатьох агресивних середовищах (процеси футерування). Нарівні з органічними покриттями для облицювання металів застосовують неорганічні — емалі, кислототривкі плитки, цемента тощо.

Захисні плівки на поверхні металів можна створювати перетворенням їхнього поверхневого шару на хімічні сполуки, які ефективно перешкоджають контакту металу з агресивними середовищами, шляхом обробки металів хімічними реагентами чи електричним струмом. Захисні плівки складаються з важкорозчинних сполук металу (оксидні, фосфатні, боратні, змішані та ін.). Прикладом утворення пасивуючих плівок під впливом хімічних реагентів може бути хімічне оксидування сталі, яке широко використовують на практиці для захисту металовиробів від атмосферної корозії. Прикладом електрохімічного утворення поверхневих оксидних плівок є анодне оксидування алюмінію та його сплавів. Електрохімічний процес проводять у кислотному розчині, де металічні вироби є анодами. Тому цей метод іноді називають *анодуванням*. Зростання корозійної стійкості металу зумовлене виникненням на його поверхні щільної плівки оксиду алюмінію завтовшки 5–15 мкм, а в окремих випадках до 100–200 мкм внаслідок перебігу анодної реакції



Ефективного захисту металів від корозійного руйнування досягають нанесенням на їхню поверхню металічних плівок. Для цього використовують гальванічні процеси, гарячі методи нанесення покриттів, методи наповнення у вакуумі, термодифузійні методи тощо. Відносно основного металу розрізняють катодні та

анодні покриття, тобто покриття, які є відповідно менші і більш активними ніж метал, який захищається.

До перших з них належать металічні покриття, потенціали яких у даному середовищі більші за потенціал металу, який захищають від корозії (наприклад, олово, мідь, нікель, срібло на вуглецевих або низьколегованих сталях). Їх дія зумовлена механічною ізоляцією металовиробів від впливу середовища. Тому порушення їх суцільності створює небезпеку відновлення корозійного процесу, який посилюється за рахунок роботи гальванічних пар (анодом є більш активний основний метал) і може навіть призвести до відокремлення захисної металічної плівки (рис. 15.10, а), що часто можна спостерігати на прикладі корозії луджених (покритих оловом) консервних банок.

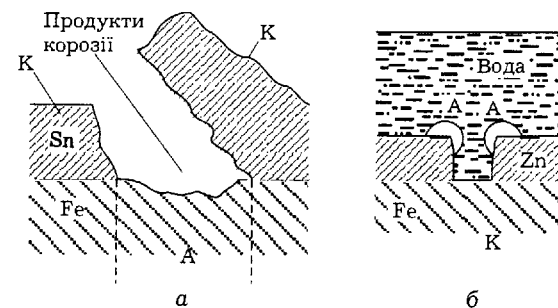


Рис. 15.10. Схема корозії заліза з пористим покриттям

До другої групи належать металічні покриття, потенціал яких менший за потенціал основного металу (цинк, кадмій). Їх дія зумовлена не тільки механічним екрануванням, а й можливістю протекторного захисту оголених ділянок поверхні. Для прикладу розглянемо процеси, які відбуваються в разі порушення суцільності цинкового покриття на залізі. Під час потрапляння вологи на місце зруйнованого цинкового шару виникає гальванічна пара цинк—залізо. Цинк, як більш активний метал, у гальванічному елементі із залізом має більший від'ємний електродний потенціал і тому виконує роль анода. Він окиснюється і переходить у розчин у вигляді іонів: $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$. Електрони переходять на залізо, що перебуває у безпосередньому контакті з цинком. Внаслідок цього рівновага залізного електрода $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$ повністю зміщується у бік металу, і корозія заліза не відбувається (див. рис. 15.10, б).

Методи захисту за допомогою зміни властивостей середовища. Досягається вилученням чи зменшенням вмісту в корозійному середовищі агресивних компонентів або за допомогою спеціальних речовин — інгібіторів корозії.

До найпоширеніших агресивних компонентів корозійних середовищ належать кисень та іони водню. Концентрацію розчиненого кисню, який є основною корозійноактивною складовою в нейтральних та близьких до них середовищах, знижують за допомогою деаерації розчинів їх нагріванням, барботуванням інертного газу, додаванням відновлювальних агентів (сульфіту натрію, сірчистого газу, дитіоніту натрію, гідразину тощо). Ефективно впливають на корозійні властивості середовища заходи щодо його нейтралізації, оскільки часто найбільша швидкість корозії спостерігається в кислих або лужних середовищах (рис. 15.11).

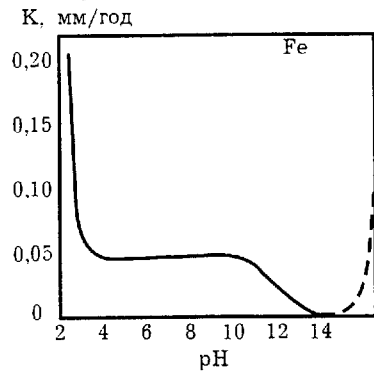


Рис. 15.11. Залежність швидкості корозії K заліза від pH розчину

Захищають метали використанням інгібіторів корозії — спеціальних хімічних речовин, які додають у малих кількостях до агресивного середовища і в десятки та сотні разів знижують швидкість корозійного процесу. Вони здатні гальмувати корозію металів у кислих, нейтральних та лужних розчинах, атмосфері, гетерогенних системах вода-вуглеводні під час добування та переробки нафти і газу тощо. Їх поділяють на неорганічні та органічні, оскільки механізм дії та галузі застосування різні. Гальмівна дія неорганічних інгібіторів зумовлена окисненням поверхні металу з

переведенням її у пасивний стан (нітрити, хромати та ін.) або утворенням плівки важкорозчинних сполук з металом (фосфати, борати, силкати тощо). Органічні інгібітори — це поверхнево-активні речовини, які адсорбуються на поверхні металів і значно гальмують електрохімічні корозійні процеси. До них належать органічні сполуки, що містять азот, сірку, кисень у вигляді аміно-, іміно-, карбоксильних та інших функціональних груп.

Електричні методи захисту металів. До них належать катодний, анодний, а також протекторний захист металів від корозійного руйнування. Зміст катодного захисту полягає в тому, що металокоплекції приєднують до негативного полюса зовнішнього джерела струму (тобто їх перетворюють на катод). До позитивного полюса приєднують електрод з малоцінного металу, який виконує функцію анода (рис. 15.12). Внаслідок цього для металу, що захищається, рівновага $Me^{n+} + ne^- \rightleftharpoons Me$ зміщується у бік металу (катодна поляризація), і його корозія припиняється.

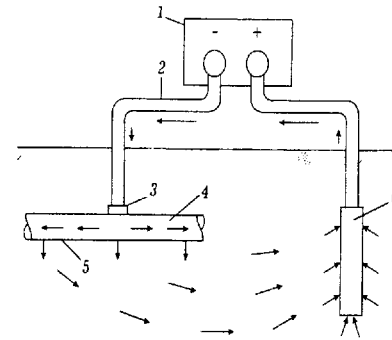


Рис. 15.12. Схема катодного захисту трубопроводу від ґрунтової корозії: 1 — джерело постійного струму; 2 — ізолюваний провідник; 3 — ділянка дренажу; 4 — трубопровід, який захищають; 5 — ізолювальне захисне покриття; 6 — анод

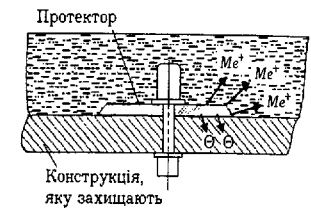


Рис. 15.13. Схема протекторного захисту

Протекторний захист відрізняється від розглянутого катодного тим, що негативний потенціал на металічну конструкцію подається не від джерела постійного струму, а за рахунок використання більш активного металу як анода (цинку, магнію, алюмінію, сплавів). Останній під час корозійного розчинення створює в системі електричний струм потрібної сили. Отже, тут джерелом електронів для металу, який захищають, є активніший метал (рис. 15.13).

Катодний та протекторний захист використовують для боротьби з корозією металічних споруд (труб, газопроводів, кабелів, корпусів суден тощо) у ґрунті, морській та річковій воді.

Високоєфективні характеристики має анодний захист. Він полягає в накладанні на метал анодної поляризації, тобто позитивного потенціалу від джерела струму. За рахунок цього метал, який захищають, окиснюється і на його поверхні утворюється захисна плівка. Зрозуміло, що цей метод захисту можна застосовувати лише для металів і сплавів, які здатні за даних умов до пасивації.

§ 7. Електроліз

Під час пропускання постійного електричного струму крізь розчин або розплав електроліту на електродах відбуваються окисно-відновні процеси перетворення складових електрохімічної системи на продукти їх окиснення та відновлення. Тому електролізом називають сукупність процесів, які відбуваються на електродах під час проходження постійного електричного струму крізь провідники II роду — розчини або розплави електролітів.

Електроліз складається з катодного та анодного процесів.

1. Катодний процес відбувається на катоді — негативно зарядженому електроді. На катоді зосереджуються електрони, які він легко віддає на відновлення частинок (катионів або молекул) розчину чи розплаву електроліту.

2. Анодний процес відбувається на аноді — позитивно зарядженому електроді. На аноді окиснюються аніони або молекули розчину чи розплаву електроліту, віддаючи йому свої електрони.

Обидва процеси пов'язані між собою — скільки електронів приймають частинки на катоді під час відновлення, стільки само електронів віддають інші частинки під час окиснення на аноді.

Електроліз проводять у спеціальних апаратах — електролізерах.

Розглянемо електроліз розплаву хлориду натрію (рис. 15.14, 15.15). Під час проходження електричного струму крізь розплав солі під дією електричного поля катиони натрію переміщуються до катода, де вони приєднують електрони, які надходять від зовнішнього джерела, і відновлюються до металічного стану:

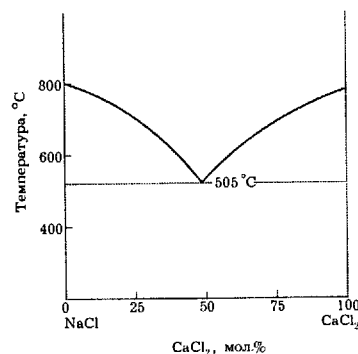
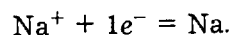


Рис. 15.14. Діаграма плавкості системи NaCl—CaCl₂

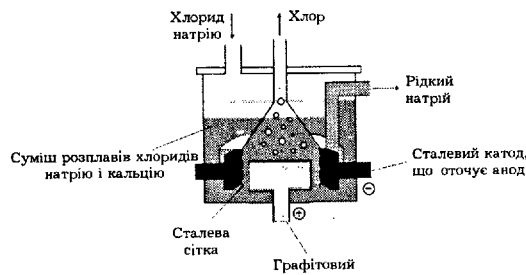
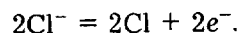
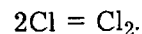


Рис. 15.15. Принципова схема електролізера для електролізу розплаву NaCl

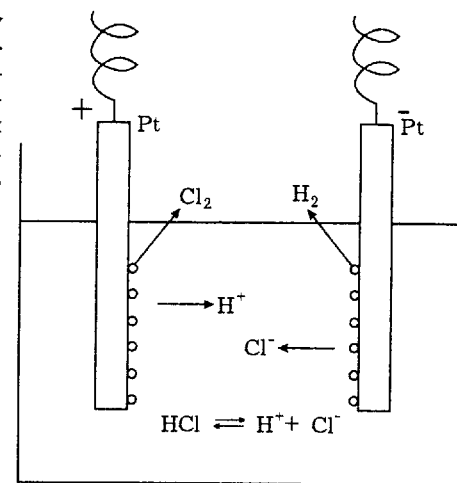
Одночасно аніони хлору переміщуються до позитивно зарядженого електрода — анода, де віддають електрони в зовнішнє коло й окиснюються:



Після цього атоми хлору сполучаються між собою з утворенням молекули:



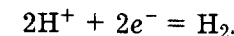
Електроліз розплаву NaCl — основний метод добування натрію. Оскільки чистий хлорид натрію має високу температуру плавлення (801°C), яка близька до температури кипіння натрію (883°C), для зниження температури електролізу додають домішки інших солей (CaCl₂, BaCl₂, NaF, KCl), які утворюють з NaCl відносно низькоплавкі суміші, і не впливають на електродні процеси (див. рис. 15.15).



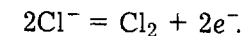
Прикладом електролізу водного розчину електроліту може бути електроліз соляної кислоти (рис. 15.16).

Рис. 15.16. Схема електролізу розчину HCl

Іони H⁺ переміщуються до катода і відновлюються до газоподібного водню:



Іони Cl⁻ переміщуються до анода, на якому відбувається їх окиснення з утворенням газоподібного Cl₂:



Ця електрохімічна система складається з двох напівреакцій: водневого та хлорного електродних процесів. Рівновага кожного з них характеризується стандартними електродними потенціалами:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,00 \text{ В}, \quad E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 = 1,36 \text{ В}.$$

Для перебігу електролізу необхідно прикласти до електродів електролізера від зовнішнього джерела струму певну різницю потенціалів. Найменшу різницю потенціалів, необхідну для початку перебігу цього процесу, називають *напругою розкладу*, або *потенціалом розкладу*. Природно, що напруга розкладу не може бути меншою за ЕРС (E_{ЕРС}) гальванічного елемента, яка відповідає реакціям електролізу. У цьому прикладі ЕРС «внутрішнього гальванічного елемента» становить:

$$E_{\text{ЕРС}}^0 = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 1,36 - 0,00 = 1,36 \text{ В}.$$

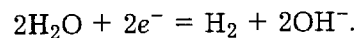
Очевидно, що цю ЕРС потрібно подолати за допомогою спрямованої у протилежному напрямку різниці потенціалів від зовнішнього джерела.

Послідовність реакцій на електродах. Для розчинів або розплавів електролітів, до складу яких входять декілька катіонів та аніонів виникає потреба визначення послідовності перебігу процесів на електродах. Насамперед має відбуватися той процес, який супроводжується мінімальною затратою енергії.

Коли в розчині міститься декілька здатних до відновлення частинок, то **на катоді** передусім відновлюватимуться ті з них, які є сильнішими окисниками і мають більші значення потенціалів. Наприклад, з розчину, який містить іони міді та нікелю, спочатку відновлюватиметься мідь, оскільки стандартний потенціал напівреакції $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$ ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В}$) більший за потенціал напівреакції $\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$ ($E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ В}$).

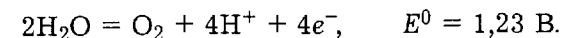
Під час використання водних розчинів слід враховувати можливість катодного відновлення іонів водню. Потенціал цього процесу залежить від концентрації іонів H^+ , його можна розрахувати за рівнянням Нернста. Як зазначалося вище, потенціал напівреакції відновлення водню у нейтральному середовищі дорівнює $-0,41 \text{ В}$, у кислому — нулю, а в лужному зменшується до $-0,83 \text{ В}$. Тому в нейтральному середовищі метали, яким відповідають потенціали більші, ніж потенціал водневого електрода за даних умов $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} > E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$, легше ніж водень відновлюються на катоді. Навпаки, якщо катіоном електроліту є метал з меншим значенням потенціалу, то на катоді виділятиметься водень.

З кислих розчинів водень виділяється внаслідок розрядження його іонів, з нейтральних та лужних — внаслідок електрохімічного відновлення з молекул води, які притягуються до катода і розряджаються на ньому:

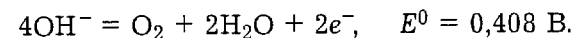


На аноді окиснюються аніони чи інші частинки розчину в послідовності, яка визначається насамперед їхніми відновними властивостями. Спочатку окиснюється речовина (аніон або молекула), яка є найсильнішим відновником і якій відповідає найменше значення електродного потенціалу. Під час електролізу водних розчинів можливе анодне окиснення води з виділенням кисню. Залежно від рН середовища цей процес відбувається по-різному. У кислому або нейтральному середовищі на аноді окис-

нюється вода з виділенням кисню, а в анодному просторі збільшується концентрація водневих іонів:



У лужному середовищі окиснюються гідроксид-іони:



Під час електролізу водних розчинів сполук з безкисневими аніонами Br^- , I^- , S^{2-} , яким відповідають стандартні потенціали $1,07$, $0,54$ та $-0,45 \text{ В}$, анодне окиснення ($2\text{Br}^- = \text{Br}_2 + 2e^-$; $2\text{I}^- = \text{I}_2 + 2e^-$; $\text{S}^{2-} = \text{S} + 2e^-$) полегшується. У нейтральному середовищі усі вони окиснюються на аноді легше, ніж молекули води. Навпаки, під час електролізу водних розчинів кисневмісних кислот та їхніх солей (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} тощо), а також фтороводню і фторидів, які характеризуються дуже високими потенціалами, відбувається електрохімічне окиснення води з утворенням газоподібного кисню.

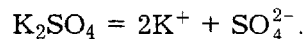
Окиснення на аноді можуть зазнавати не лише речовини (аніони чи молекули), які перебувають у розчині, а й речовина, з якої складається анод. Тому розрізняють процеси електролізу з інертним і з активним (розчинним) анодом. *Інертними* називають аноди, матеріал яких не зазнає окиснення під час електролізу. До них належать графіт, вугілля, платина, а також метали, здатні до пасивації, що забезпечує їхню стійкість в умовах електролізу. *Активними* є аноди, здатні окиснюватися під час електролізу. У цьому разі число можливих процесів на аноді збільшується внаслідок перебігу реакції його окиснення (так зване анодне розчинення металу). При цьому зберігаються основні закономірності послідовності перебігу електродних реакцій. Так, якщо потенціал металевого анода менший від електродних потенціалів інших частинок, здатних до окиснення, то відбуватиметься його анодне розчинення.

Аналізуючи процеси, які можуть відбуватися на катоді та аноді, спочатку потрібно визначити, які частинки електроліту нагромаджуються в катодному та анодному просторі, потім записати всі напівреакції, які могли б відбуватися на цих електродах, і зазначити величини відповідних потенціалів, і, нарешті, порівнюючи потенціали, визначити, які процеси є найімовірнішими.

На катоді першими мають розряджатися (відновлюватись) частинки з найвищою окиснювальною здатністю, тобто з найвищим значенням потенціалу.

На аноді насамперед окиснюються ті відновники, відновна здатність яких виражена найсильніше, а потенціал найнижчий.

Для прикладу розглянемо електроліз водного розчину сульфату калію з інертним анодом у кислому, нейтральному та лужному середовищах. У водних розчинах сульфат калію перебуває в дисоційованому стані:

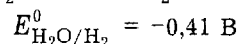
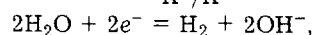
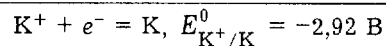
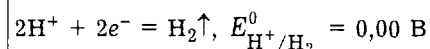
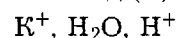


Під час електролізу іони K^+ переміщуються до катода, а аніони SO_4^{2-} — до анода.

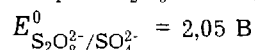
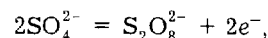
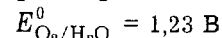
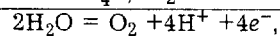
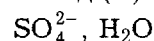
Сформуємо катодний та анодний простір, тобто зазначимо, які частки нагромаджуються біля катода і здатні на ньому розряджатися, а які — зосереджуються біля анода. Складемо послідовні електронно-іонні рівняння напівреакцій, які можуть відбуватися на електродах, і зазначимо відповідні їм електродні потенціали. Порівняємо окремо потенціали в кожному просторі між собою і виберемо найімовірніший процес:

а) кисле середовище;

Катод (-)



Анод (+)



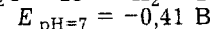
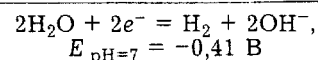
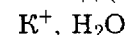
Очевидно, що на катоді в кислому середовищі відновлюватимуться іони водню, оскільки напівреакція їх розрядження характеризується найвищим серед можливих катодних процесів значенням електродного потенціалу. Отже, катіони водню в цьому разі є найсильнішими окисниками і відновлюються найлегше.

В анодному просторі є дві частинки — сульфат-іони та молекули води. Потенціал напівреакції окиснення води ($E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,23 \text{ В}$) значно менший від потенціалу окиснення сульфат-іона ($E_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}}^0 = 2,05 \text{ В}$). Тому сильніші відновні властивості має вода, і її молекули на аноді окиснюватимуться легше, ніж іони SO_4^{2-} .

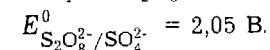
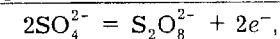
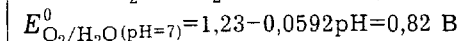
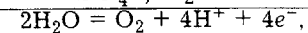
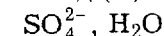
Аналогічно проаналізуємо ймовірність перебігу електродних процесів у нейтральному та лужному середовищах:

б) нейтральне середовище;

Катод (-)

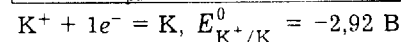
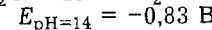
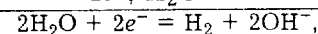
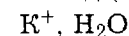


Анод (+)

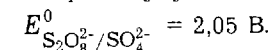
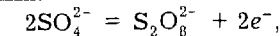
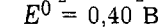
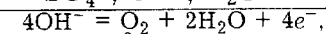
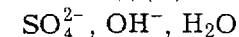


в) лужне середовище.

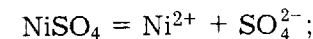
Катод (-):



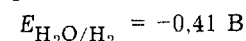
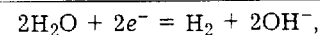
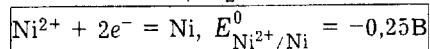
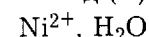
Анод (+):



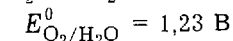
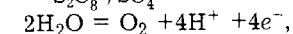
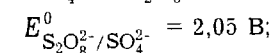
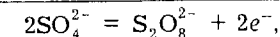
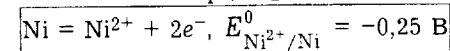
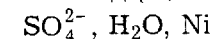
Розглянемо ще один приклад — електроліз розчину сульфату нікелю з нікелевим анодом. Стандартний потенціал нікелевого електрода становить $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ В}$, і він більший за потенціал відновлення води в нейтральному середовищі ($E_{\text{pH}=7} = -0,41 \text{ В}$). Тому під час електролізу розчину на катоді відновлюватиметься найсильніший окисник — іони Ni^{2+} з виділенням металу. На аноді відбуватиметься процес окиснення металічного нікелю (матеріалу електрода), оскільки йому відповідає найменший електродний потенціал порівняно з потенціалами води та іонів SO_4^{2-} . Схему процесу електролізу можна подати так:



Катод (-)



Анод (+)



Отже, електроліз розчину NiSO_4 з нікелевим анодом полягає в розчиненні матеріалу анода та відновленні іонів нікелю на катоді.

Розглянуті приклади визначення послідовності перебігу окисно-відновних процесів під час електролізу ґрунтуються на порівнянні

стандартних або рівноважних потенціалів можливих електродних реакцій. Однак при цьому не враховуються особливості кінетики перебігу того чи іншого процесу в нерівноважних умовах, тобто в разі проходження електричного струму крізь електрохімічну систему. Водночас останній чинник дає змогу істотно впливати на переважний перебіг бажаного електродного процесу. Нижче наведено приклад такої організації процесу електролізу.

Під час електролізу водних розчинів HCl та його солей на інертному аноді зазвичай виділяється хлор. На цьому, зокрема, ґрунтується технологічний процес добування хлору електролізом розчину NaCl. Однак можливість отримання хлору не узгоджується зі значеннями потенціалів процесів окиснення води та іонів хлору на інертному аноді в нейтральному середовищі:



Порівняння потенціалів наведених реакцій підтверджує, що вода є сильнішим відновником, ніж іони Cl^- , і на аноді насамперед має виділятися кисень.

Розглянемо причини цієї невідповідності на прикладі електролізу розчину NaCl. Якщо крізь електролізер не пропускати електричний струм, то в анодному просторі встановляться наведені вище рівноваги, які характеризуються відповідними потенціалами. У разі подачі до електролізера напруги від зовнішнього джерела на електродах розпочинаються реакції утворення продуктів, і потенціали відхиляються від своїх рівноважних значень (поляризація електродів). Швидкість електрохімічних процесів крім звичайних чинників, які впливають на швидкість хімічних реакцій, залежить також від потенціалу електрода. Чим більша напруга подається в електролізер, тим вищим стає потенціал анода (і нижчим катода) і тим швидше відбуваються реакції на електродах.

Швидкість реакцій на електродах характеризується значенням густини струму (i), яке є відношенням сили електричного струму (I) до площі (S), на якій відбувається реакція:

$$i = \frac{I}{S}, \text{ А/м}^2$$

Зобразимо графічно взаємозв'язок між швидкістю перебігу реакцій на аноді під час електролізу розчину NaCl та потенціалом електрода. Для цього на осі абсцис відкладемо значення потенціалу електрода, а на осі ординат — густину постійного струму, що проходить крізь систему. Отримані криві називають *поляризаційними*. Для двох можливих процесів на аноді ці залежності наведено на рис. 15.17.

З рисунка видно, що в інтервалі потенціалів від 0,82 до 1,36 В на графітовому аноді виділятиметься кисень. З подальшим збільшенням потенціалу анода (підвищенням напруги від зовнішнього джерела) досягається рівноважний потенціал окиснення іонів Cl^- , після чого починається сумісне виділення кисню та хлору. Обидві реакції на аноді прискорюються з ростом потенціалу, але неоднаково: швидкість

реакції окиснення води збільшується незначною мірою, а окиснення іонів хлору — дуже сильно.

У промисловості електроліз проводять за відносно високих анодних потенціалів та густини струму близько 1000 А/м^2 , що забезпечує утворення практично тільки Cl_2 , а вміст домішок O_2 не перевищує 1 %.

Кількісні закони електролізу.

Проходження електричного струму через електрохімічні системи зумовлює перебіг у них хімічних реакцій. Тому має існувати залежність між кількістю пропущеної електрики і кількістю речовини, що утворилася. Ці залежності були відкриті в 1833–1836 рр.

М. Фарадеем. Їх можна звести до двох основних законів.

Перший закон Фарадея:

маса речовини, що утворилася внаслідок електролізу, прямо пропорційна кількості пропущеного крізь систему електричного струму:

$$m = k_e q,$$

де m — маса речовини, що виділилася на електроді; q — кількість електрики (дорівнює добутку сили струму I на час τ : $q = I\tau$); k_e — коефіцієнт пропорційності, який називають електрохімічним еквівалентом.



Майкл Фарадей

Майкл Фарадей (1791–1867) — видатний англійський фізик і хімік, один із засновників кількісної електрохімії. Вперше одержав (1824) у рідкому стані хлор, сірководень, діоксид вуглецю, аміак і діоксид азоту. Добув у рідкому стані також арсин, фосфін, йодоводень, бромоводень та етилен. Синтезував (1826) α - та β -сульфокислоти нафталіну та 15 їхніх солей. Відкрив бензол та ізобутилен (1825), започаткував вивчення натурального каучуку (1826), одним із перших почав досліджувати каталітичні реакції. Відкрив (1833–1836) кількісні закони електролізу. Працював над поліпшенням якості оптичного скла. Запропонував важке свинцеве скло, за допомогою якого відкрив явище магнітного обертання площини поляризації.

Вагомим є його внесок у розвиток фізики (створення вчення про електромагнітне поле, запровадження поняття про діелектричну проникність тощо).

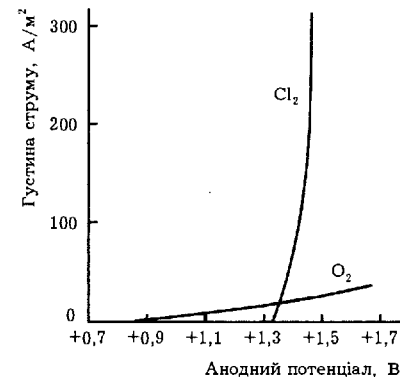


Рис. 15.17. Схематичне розміщення анодних поляризаційних кривих хлору і кисню (електроліз розчину NaCl)

Якщо $q = 1$ Кл або 1 А·с, то $m = k_e$. Отже, електрохімічний еквівалент — це маса речовини, яка виділяється внаслідок проходження 1 Кл електрики, його розмірність — г/Кл, або г/(А·с).

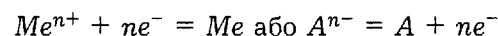
Другий закон Фарадея:

маси різних речовин, які утворюються внаслідок пропускання однієї й тієї самої кількості електричного струму, відносяться між собою, як еквівалентні маси цих речовин:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_r(1)}{E_r(2)}$$

Ці закони є вираженням того факту, що електричний струм у металах є потоком електронів. Тому кількість пропущеного електричного струму можна передати числом пропущених електронів, а число електронів визначає кількість речовини, що утворилася внаслідок реакції на електроді.

Обидва закони пов'язані між собою, їх можна пояснити з позицій атомно-молекулярного вчення. Справді, якщо для виділення на електроді одного атома елемента за реакцією



потрібно n електронів, то зі збільшенням числа електронів пропущеного зростає число утворених на електроді атомів (перший закон Фарадея).

Для виділення 1 моль атомів ($6,022 \cdot 10^{23}$ атомів) потрібно $6,022 \cdot 10^{23} \cdot n$ електронів. Тоді $6,022 \cdot 10^{23}$ електронів мають виділити $1/n$ моль речовини, тобто 1 моль її еквівалентів. М. Фарадей експериментально визначив, що для утворення 1 моль еквівалентів будь-якої речовини потрібно 96 485 Кл електрики. Отже, 96 485 Кл електричного струму відповідає сумарному заряду $6,022 \cdot 10^{23}$ електронів. Це можна довести прямим обчисленням:

$$F = N_A e^- = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} = 96\,485 \text{ Кл/моль},$$

де N_A — число Авогадро; e^- — абсолютний заряд електрона.

У цьому полягає фізичний зміст числа Фарадея F .

Оскільки для виділення 1 моль еквівалентів речовини крізь електрохімічну систему потрібно пропустити 96 485 Кл електрики, то електрохімічний еквівалент дорівнює відношенню молочної маси еквівалентів речовини $M(1/nX)$ до числа Фарадея:

$$k = \frac{M(1/nX)}{F}, \text{ або } k = \frac{M(X)}{nF}$$

Наприклад, електрохімічний еквівалент срібла ($n = 1$) дорівнює

$$k_{Ag} = \frac{107,868}{96\,485} = 0,001128 \text{ г/Кл},$$

а цинку ($n = 2$)

$$k_{Zn} = \frac{65,38}{2 \cdot 96\,485} = 0,000328 \text{ г/Кл}.$$

Враховуючи зазначене, закони Фарадея можна подати у загальному вигляді:

$$m = \frac{M(1/nX)It}{F} \text{ або } m = \frac{M(X)It}{nF}$$

Вихід речовини за струмом. Найчастіше на електродах крім основної реакції відбуваються також одна або декілька побічних, які потребують певної кількості електричного струму. Для врахування впливу таких паралельних реакцій запроваджене поняття *виходу за струмом* V_c . Вихід за струмом визначає, яка частина пропущеної електрики припадає на дану електродну реакцію:

$$V_c = \frac{q_i}{\sum q_i} \cdot 100 \%,$$

де q_i — кількість електрики, затрачена на дану реакцію; $\sum q_i$ — загальна кількість електричного струму, пропущеного крізь систему.

Вихід за струмом можна обчислити також за співвідношенням

$$V_c = \frac{m}{m_{\text{теор}}} \cdot 100 \%,$$

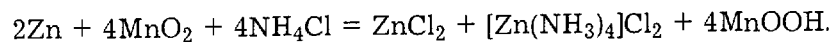
де m — маса утвореної речовини, визначена експериментально; $m_{\text{теор}}$ — маса речовини, обчислена за законами Фарадея за припущення, що вся електрика використана для її утворення.

§ 8. Використання електрохімічних процесів

Хімічні джерела струму (ХДС). До ХДС належать пристрої, за допомогою яких хімічна енергія просторово розділених окисно-відновних процесів перетворюється на електричну.

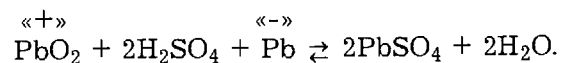
За характером роботи ХДС поділяють на дві групи: гальванічні елементи, або первинні джерела струму, та електричні акумулятори, або вторинні джерела струму.

До групи первинних ХДС належать пристрої з одноразовим використанням своїх активних матеріалів (в один або кілька приймів). Повністю розряджений гальванічний елемент до подальшого використання непридатний. Прикладом первинного елемента є манган-цинковий елемент Лекланше (МЦЕ). Активним матеріалом його позитивно зарядженого електрода є оксид мангану(IV) — піролюзит, а негативно зарядженого електрода — металічний цинк. Середовищем є водний розчин NH_4Cl з домішками інших солей і борошна або крохмалю для згущення. Електрохімічне коло цього елемента таке: $(-)\text{Zn}|\text{NH}_4\text{Cl}(\text{MnO}_2)|\text{C}(+)$, а його ЕРС дорівнює 1,5 В. Сумарне рівняння електродних процесів:



Елементи та батареї МЦ-системи належать до найпоширеніших гальванічних елементів. Їх виробляють у зарядженому стані і використовують для живлення ліхтарів, пересувної апаратури зв'язку, радіозондових пристроїв тощо.

Вторинними ХДС, або акумуляторами, називають такі джерела постійного струму, які можна відновлювати після розрядження пропусканням постійного струму в напрямку, протилежному до напрямку струму під час його розрядження. Отже, розрядження акумулятора супроводжується перетворенням хімічної енергії на електричну, причому активні речовини переходять у продукти розрядження; під час зарядження акумулятора, навпаки, електрична енергія перетворюється на хімічну, а продукти розрядження — на початкові активні речовини. Знаки електродів та прийняті для них назви «анод» і «катод» відповідають окисно-відновним процесам, які відбуваються на електроді у гальванічних елементах. Нагадаємо, що анодом є той електрод, на якому відбувається процес окиснення, а катодом — електрод, на якому відбувається процес відновлення. Наприклад, під час розрядження дуже поширеного свинцевого акумулятора негативно зарядженим електродом (анодом) є губчастий свинець, а позитивно зарядженим (катодом) — електрод, який складається з діоксиду свинцю PbO_2 . Такому свинцево-кислотному акумулятору відповідає сумарне рівняння електродних процесів (розрядження \rightleftharpoons зарядження):



ЕРС зарядженого свинцевого акумулятора приблизно дорівнює 2 В.

Електроліз. Електроліз забезпечує виконання реакцій окиснення і відновлення з високими виходами та високою ефек-

тивністю, що створює умови для широкого його застосування практично в усіх галузях народного господарства.

У металургійній промисловості електролізом розплавів та розчинів добувають та очищують значний асортимент металів. Електролізом розплавів зазвичай добувають найактивніші метали з великими негативними електродними потенціалами — алюміній, магній, натрій, літій, берилій, кальцій тощо, а також деякі тугоплавкі метали і сплави.

Гідроелектрометалургійні процеси поділяють на дві категорії: електролітичне рафінування та електроекстракцію.

Електролітичне рафінування використовують для очищення металів, отриманих пірометалургійними методами, та вилучення з них шкідливих домішок і корисних компонентів. За цим методом з технічного металу виготовляють розчинні аноди. Під час проходження постійного електричного струму аноди розчиняються, катіони металу переходять у розчин і виділяються у вигляді очищеного металу на катоді. Домішки залишаються нерозчинними (анодний шлам) або переходять у розчин, з якого періодично чи безперервно вилучаються. За такою технологією виконують, наприклад, електрорафінування міді. З технічної («чорної») міді виливають розчинні аноди і проводять електроліз у розчині чистого сульфату міді, в який з метою підвищення електропровідності та запобігання утворенню основних солей додають сірчану кислоту. Частина металургійних домішок металів (Fe, Zn, Ni, Co), які мають нижчі електродні потенціали, ніж мідь, анодно розчиняються разом з міддю, але не осаджуються на катоді, а нагромаджуються в розчині. Домішки благородних металів (Au, Ag) не зазнають анодного розчинення і в ході процесу осаджуються з утворенням анодного шламу. Інші метали (Pb, Sn) розчиняються разом з міддю й утворюють у розчині важкорозчинні сполуки, які випадають в осад.

Гідрометалургійні методи використовують для очищення міді, нікелю, цинку, золота, срібла, кадмію, олова, свинцю, мангану та інших кольорових і рідкісних металів.

Процеси *електроекстракції* використовують для виділення металів з розчинів. Руду або концентрат обробляють реагентами і переводять у розчин. Останній після очищення від домішок піддають електролізу з нерозчинними анодами. Чистий метал виділяється на катоді, а відпрацьований розчин знову використовують.

До *гальваностегії* належать технологічні процеси електроосадження (шляхом електролізу) одних металів на поверхні інших металів та металовиробів з метою їх захисту від корозії, збільшення твердості, а також з декоративними цілями. Найважливішими з них є цинкування, хромування, нікелювання, міднення тощо.

Гальванопластика включає процеси виготовлення точних металічних копій з рельєфних предметів шляхом електролітичного нанесення на їхню поверхню металів. Найчастіше використовують неметалічні катоди (наприклад, з гіпсу) з поверхневою провідністю, яку створюють нанесенням плівки струмопровідного матеріалу, наприклад графіту.

Електрохімічні методи використовують для добування великого числа неорганічних речовин — водню, пероксокислот, хлору та лугів, кисню, гіпохлоритів, хлоратів, перхлоратів, перманганатів та багатьох інших, в органічному синтезі. Вони значно поширені в аналітичній та фізико-хімічній практиці досліджень (полярографія, потенціометрія, кулонометрія тощо).

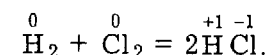
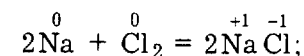
Розділ 16 ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

§ 1. Загальні поняття

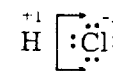
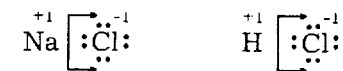
Реакції, перебіг яких супроводжується зміною ступенів окиснення елементів, належать до **окисно-відновних**.

У таких реакціях електрони переходять від одних частинок (атомів, молекул, іонів) до інших у разі їх безпосереднього зіткнення. **Окисники** приєднують електрони, і їх ступінь окиснення зменшується. **Відновники** віддають електрони та збільшують свій ступінь окиснення. Зміни ступенів окиснення атомів відповідають числу прийнятих або відданих електронів.

Розглянемо приклади окисно-відновних реакцій:



У першій реакції відбувається практично повний перехід електрона від відновника — натрію до окисника — хлору з утворенням катіона Na^+ і аніона Cl^- . У другій — перебіг окисно-відновної реакції менш очевидний; тут між атомами водню і хлору утворюється ковалентний зв'язок і відбувається лише часткове зміщення електронної густини у бік більш електронегативного атома хлору. Проте в обох випадках можна визначити число відданих і приєднаних електронів, якщо відомі ступені окиснення елементів:

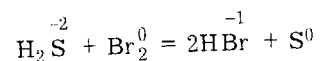


Зазначене обґрунтовує можливість використання поняття ступеня окиснення для визначення числа електронів, відданих відновником і прийнятих окисником, і для знаходження стехіометричних коефіцієнтів. Навпаки, використовувати поняття ва-

лентності не слід. Наприклад, у реакції водню із хлором валентність атомів не змінюється, вона дорівнює одиниці як у вихідних речовинах, так і в продукті реакції.

У кожній реакції загальне число електронів, які віддає відновник, завжди дорівнює числу електронів, які приєднує окисник. Це використовують для визначення так званих основних стехіометричних коефіцієнтів. Вони забезпечують електронний баланс окисно-відновної реакції. З цієї причини у подальшому ці коефіцієнти змінювати вже не можна. Решту коефіцієнтів добирають за законом збереження маси.

Запроваджено поняття еквівалента речовини в окисно-відновних реакціях. Його визначають як частину молекули, яка припадає на один відданий або прийнятий електрон. Наприклад, у реакції



еквіваленти сірководню та броду дорівнюють.

$$E(\text{H}_2\text{S}) = \frac{1}{2} \text{ молекули } \text{H}_2\text{S};$$

$$E(\text{Br}_2) = \frac{1}{2} \text{ молекули } \text{Br}_2.$$

Еквівалентну масу визначають відношенням маси еквівалента до маси $1/12$ атома вуглецю ^{12}C або відношенням молекулярної маси речовини до числа прийнятих чи відданих електронів. Молярна маса еквівалента дорівнює масі 1 моль еквівалентів у грамах. На практиці її легко знайти діленням вираженої у грамах молярної маси окисника або відновника на число приєднаних чи відданих електронів. Так,

$$M\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{S}\right) = 17,04 \text{ г/моль.}$$

$$M\left(\frac{1}{2} \text{Br}_2\right) = 79,90 \text{ г/моль.}$$

Стехіометричні коефіцієнти в окисно-відновних реакціях відображають той факт, що один еквівалент відновника реагує з одним еквівалентом окисника.

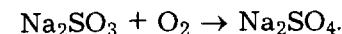
Послідовність складання рівнянь окисно-відновних реакцій. Загалом окисно-відновні реакції можна подати схемою



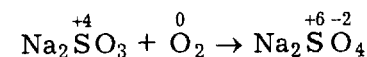
= n Продукт окиснення відновника + m Продукт відновлення окисника + (Продукти обміну)

У цій схемі терміни «середовище» та «продукти обміну» взято в дужки, оскільки в рівняннях окисно-відновних реакцій вони можуть бути відсутніми.

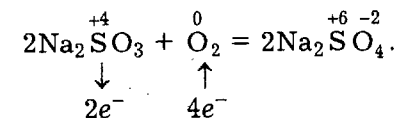
Відповідно до схеми, складання рівнянь окисно-відновних реакцій розпочинають із запису вихідних речовин та утворених продуктів, наприклад:



Після цього визначають елементи, які під час перебігу реакції віддають і приєднують електрони, записують їхні ступені окиснення до та після реакції:

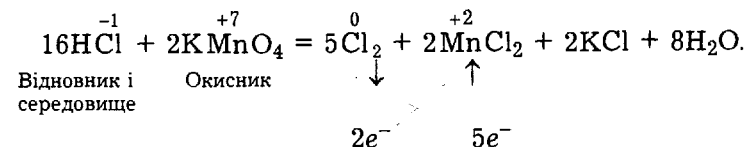


і знаходять основні стехіометричні коефіцієнти. Для цього загальне число електронів, відданих відновником, ставлять як коефіцієнт перед окисником, а число електронів, приєднаних окисником — як коефіцієнт перед відновником. Якщо вони мають спільний дільник, то їх скорочують. Основні коефіцієнти створюють у даній реакції баланс між відданими та приєднаними електронами:

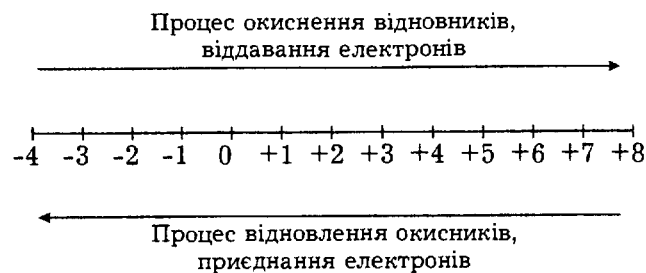


Після цього зрівнюють число атомів відновника та окисника в обох частинах рівняння. І, нарешті, не змінюючи основних стехіометричних коефіцієнтів, зрівнюють число атомів інших елементів і стрілку в рівнянні реакції замінюють на знак «дорівнює».

Зазвичай стехіометричні коефіцієнти починають розставляти у тій частині рівняння, де атоми, які віддають і приєднують електрони, входять до складу молекул різних речовин. Якщо відновник або окисник — молекули простих речовин, то коефіцієнти починають розставляти зліва перед вихідними речовинами. За відсутності серед реагентів простих речовин коефіцієнти слід починати розставляти справа перед продуктами реакції, наприклад:



У процесі складання окисно-відновних реакцій доцільно користуватися шкалою меж зміни ступенів окиснення:



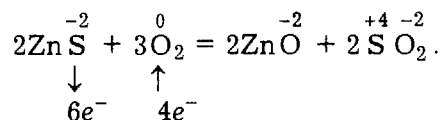
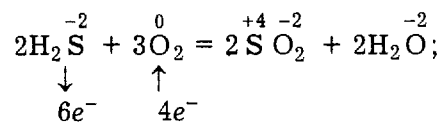
Ступені окиснення елементів можуть змінюватись від -4 до +8. Шкала наочно ілюструє, що процеси окиснення і відновлення з погляду електронної теорії є протилежно спрямованими. Користуючись шкалою, легко знайти число відданих або приєднаних електронів і передбачити утворення можливих продуктів реакції.

Так, у разі, коли сульфід натрію, що містить сірку у ступені окиснення +4, є відновником, то він має окиснюватися, віддавати електрони, збільшувати ступінь окиснення сірки до +6 і перетворюватись на сульфат натрію. Коли ж він у кислому середовищі відіграватиме роль окисника, то ступінь окиснення сірки має знижуватись до 0 (відповідно до утворення найстійкішої форми), що відповідає приєднанню електронів.

§ 2. Класифікація окисно-відновних реакцій

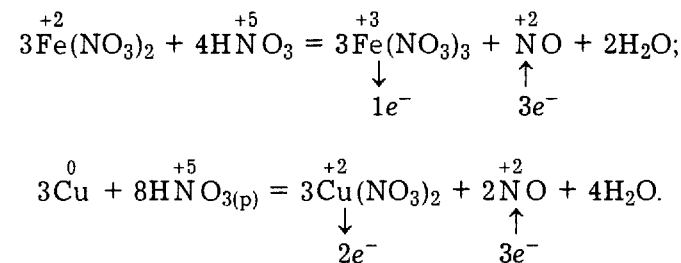
Атоми, які в реакції віддають або приєднують електрони, можуть міститися в різних речовинах або входити до складу однієї й тієї самої речовини. В останньому випадку це можуть бути атоми різних чи однакових елементів. У зв'язку з цим розрізняють типи окисно-відновних реакцій, які схарактеризовано далі.

Реакції міжмолекулярного окиснення—відновлення. Такі реакції є найпоширенішим типом реакцій. Відновник та окисник — це різні прості або складні речовини. Наприклад:



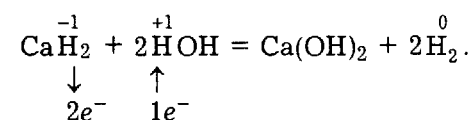
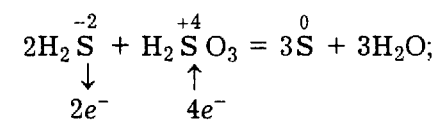
У цих реакціях сірка, яка у вихідних речовинах має ступінь окиснення -2, віддає 6 електронів і змінює ступінь окиснення до +4. Окисником є кисень, який приєднує електрони і знижує свій ступінь окиснення від 0 до -2. Основні коефіцієнти починають розставляти в лівій частині рівняння, оскільки одним з реагентів є двохатомна молекула простої речовини.

Значну кількість реакцій міжмолекулярного окиснення—відновлення складають такі, в яких частина молекул окисника або відновника одночасно є також середовищем і бере участь у реакціях обміну, які супроводжують окисно-відновну реакцію. У рівняннях таких реакцій починати розставляти стехіометричні коефіцієнти доцільніше у правій частині рівняння, що дасть змогу врахувати загальне число молекул реагентів, наприклад:

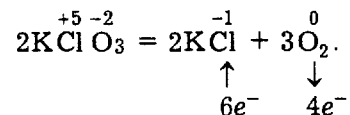


Після розставлення основних коефіцієнтів у правій частині рівняння визначають загальне число вихідних молекул HNO_3 , яка використовується як на окиснення, так і на утворення солей з іонами металів.

Отже, у реакціях міжмолекулярного окиснення—відновлення розставляти основні стехіометричні коефіцієнти здебільшого слід спочатку у правій частині рівняння, а коли серед реагентів є молекулярні прості речовини — у лівій. Природно, що в лівій частині починають розставляти коефіцієнти також тоді, коли атоми окисника та відновника містяться в різних вихідних сполуках, але утворюють одну речовину, наприклад:

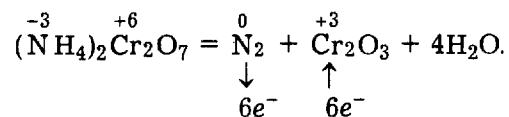


Реакції внутрішньомолекулярного окиснення—відновлення. У реакціях цього типу віддають і приєднують електрони атоми різних елементів однієї й тієї самої складної речовини. Наприклад, хлорат калію KClO_3 за наявності каталізатора (MnO_2) розкладається на хлорид калію та кисень:



Хлор змінює ступінь окиснення від +5 до -1, а кисень — від -2 до 0. У рівняннях таких реакцій розставляти основні стехіометричні коефіцієнти треба починати тільки у правій частині рівняння, де атоми, які віддали і приєднали електрони, входять до складу молекул різних речовин. Кисень у розрахунку на молекулу O_2 віддає хлору 4 електрони, а хлор, у разі перетворення на хлорид калію, приєднує від кисню 6 електронів, тому перед KCl потрібно поставити коефіцієнт 4, а перед киснем — 6. Ці коефіцієнти мають спільний дільник 2, тому після скорочення дорівнюють відповідно 2 і 3. Для того щоб число атомів хлору і кисню у правій і лівій частинах рівняння було однаковим, перед KClO_3 слід поставити коефіцієнт 2.

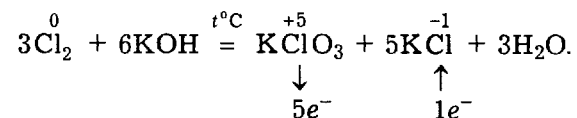
Наведемо ще один приклад реакції внутрішньомолекулярного окиснення—відновлення:



У цій реакції окисником є хром, який змінює ступінь окиснення від +6 до +3. У розрахунку на два атоми хрому в молекулі Cr_2O_3 хром приєднує 6 електронів від відновника — азоту. Азот змінює ступінь окиснення -3 на ступінь окиснення 0 і в розрахунку на молекулу N_2 віддає 6 електронів. Обидва коефіцієнти скорочуються і стають такими, що дорівнюють одиниці.

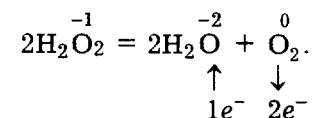
Реакції самоокиснення—самовідновлення (диспропорціонування). У таких реакціях віддають та приєднують електрони атоми одного й того самого елемента, що мають однакові ступені окиснення і входять до складу однієї й тієї самої речовини. Перібіг реакцій диспропорціонування супроводжується одночасним підвищенням і зниженням ступеня окиснення одного й того самого елемента та утворенням різних продуктів реакції. Вони характерні для атомів елементів з проміжними ступенями окиснення.

Основні коефіцієнти в рівняннях таких реакцій починають розставляти тільки у правій частині. Наприклад, диспропорціонування хлору в лужних розчинах під час нагрівання відбувається за рівнянням



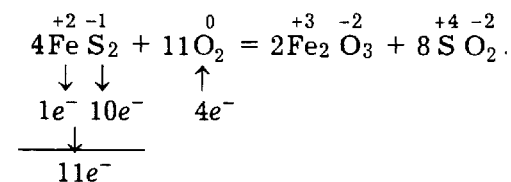
У процесі реакції частина атомів хлору як відновники віддають електрони, підвищують свій ступінь окиснення від 0 до +5 й утворюють хлорат калію, а інша частина атомів хлору як окисники приєднують електрони, знижують свій ступінь окиснення від 0 до -1 і перетворюються на хлорид калію, тому в рівнянні перед KCl треба поставити коефіцієнт 5, а перед KClO_3 — коефіцієнт 1. Для того щоб числа атомів хлору, калію та водню в обох частинах рівняння були однаковими, перед хлором потрібно поставити коефіцієнт 3, перед KOH — коефіцієнт 6, перед молекулою H_2O — коефіцієнт 3.

Прикладом реакції самоокиснення—самовідновлення є розклад пероксиду водню на воду та кисень:



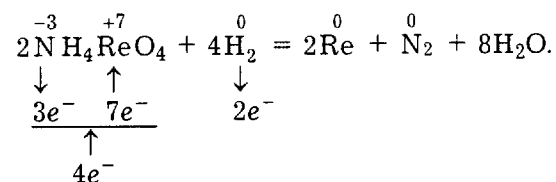
Ступінь окиснення кисню змінюється від -1 у вихідній речовині до -2 і 0 — у продуктах, тому основні стехіометричні коефіцієнти, які починають розставляти у правій частині рівняння, дорівнюють 2 перед H_2O й 1 — перед O_2 . Для того щоб зрівняти числа атомів кисню та водню в обох частинах рівняння, перед молекулою вихідного пероксиду водню слід поставити коефіцієнт 2.

Складні окисно-відновні реакції. Поряд з розглянутими вище відносно простими прикладами окисно-відновних реакцій є й складніші. Наприклад, реакція окиснення піриту:



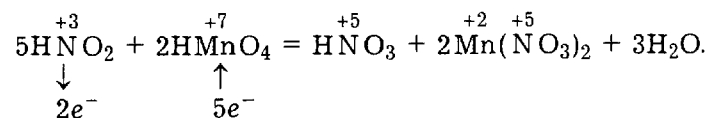
Молекула піриту містить атоми двох елементів, які віддають електрони: заліза (підвищує ступінь окиснення від +2 до +3) та сірки (від -1 до +4). Окисником є кисень, він приєднує електрони від атомів заліза і сірки.

Прикладом складної окисно-відновної реакції з двома відновниками є розклад перренату амонію в атмосфері водню:



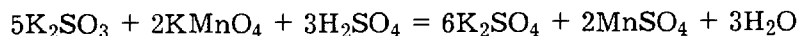
Ступінь окиснення ренію змінюється від +7 до 0. Його відновлення відбувається внаслідок приєднання до атома семи електронів, з яких 3 — від атома азоту іона амонію і 2 — від молекулярного водню. Основні коефіцієнти не скорочуються, оскільки у правій частині рівняння молекула N_2 містить два атоми азоту.

Взаємодія між азотистою та манганатною кислотами відбувається за рівнянням

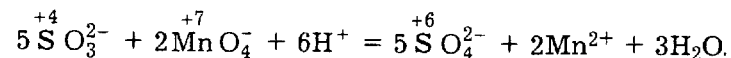


Продукт реакції — азотна кислота — виділяється як у вільному стані, так і утворює нітрат мангану(II), тому розставляють основні коефіцієнти потрібно починати перед вихідними речовинами.

Окисно-відновні реакції в іонній формі. Якщо окисно-відновні реакції відбуваються в розчинах між електролітами за участю іонів, то їх зміст краще передає іонна форма запису рівнянь. Перебіг таких реакцій відображають рівняннями за загальними правилами, тобто сильні електроліти записують у вигляді іонів, а слабкі електроліти, неелектроліти, важкорозчинні речовини і гази — у вигляді молекул. З таких рівнянь виключають іони, які не зазнають змін у процесі реакції, а лише перебувають у розчині в гідратованому (сольватованому) стані. Особливість складання таких рівнянь полягає в тому, що після розставляння основних коефіцієнтів без їх зміни зрівнюють заряди іонів у лівій і правій частинах рівняння. Наприклад, для реакції



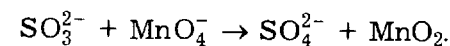
іонне рівняння має форму



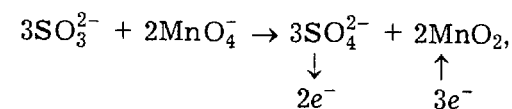
Отже, баланс зарядів:

$$\underbrace{5(-2) + 2(-1) + 6(+1)}_{-6} = \underbrace{5(-2) + 2(+2)}_{-6}$$

Іонна форма рівнянь дає змогу з'ясувати питання про участь у реакції іонів H^+ та OH^- або їх утворення. Наприклад, внаслідок окиснення сульфїту калію перманганатом калію в нейтральному водному середовищі сульфїт-іон окиснюється до сульфат-іона, а перманганат-іон відновлюється до оксиду мангану(IV):



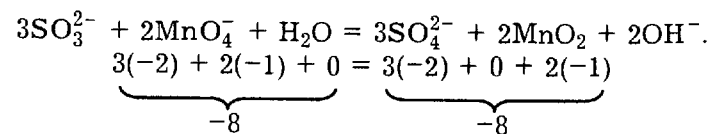
Манган змінює ступінь окиснення від +7 до +4, а сірка від +4 до +6. Основні коефіцієнти біля сірки та мангану становлять відповідно 2 і 3:



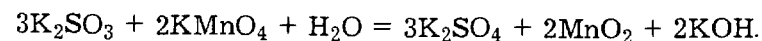
тоді

$$\underbrace{3(-2) + 2(-1)}_{-8} = \underbrace{3(-2) + 0}_{-6}$$

Сума зарядів у лівій частині рівняння -8, а у правій -6. Для того щоб зрівняти суми зарядів іонів у лівій і правій частинах рівняння, потрібно до правої частини додати 2 іони OH^- і відповідне число молекул розчинника (води) до лівої його частини. Остаточне рівняння цієї реакції матиме вигляд



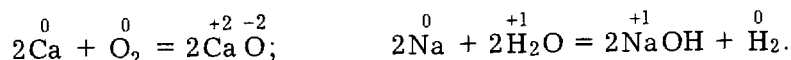
У молекулярній формі це рівняння запишемо так:



§ 3. Електронна будова атомів та функції речовин в окисно-відновних реакціях

Окисниками і відновниками можуть бути як прості, так і складні речовини. Визначення їхньої функції в окисно-відновних реакціях та форм утворених ними продуктів доцільно розпочати з аналізу електронної будови атомів елементів та їх розміщення в періодичній системі. Під час перебігу окисно-відновних взаємодій атоми намагаються утворити молекули та іони, в яких вони досягають найстійкіших електронних конфігурацій і ступенів окиснення, тому визначення ступенів окиснення, характерних для елемента в його сполуках, та відповідних їм форм хімічних речовин є дуже важливим.

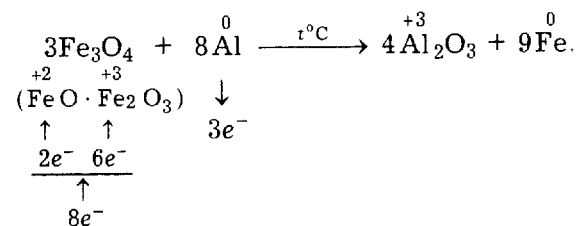
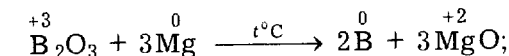
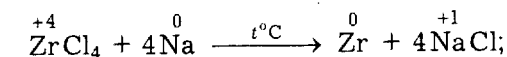
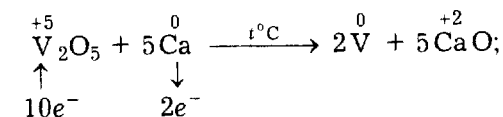
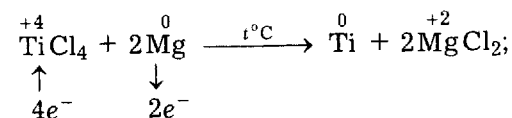
Так, у підгрупах *s*-елементів електронна будова зовнішнього енергетичного рівня їхніх атомів відповідає формулам ns^1 та ns^2 . Радіуси атомів великі, зовнішні електрони слабо зв'язані з ядром, тому щоб набути стійкої конфігурації попереднього інертного газу ($1s^2$ або $(n-1)s^2(n-1)p^6$), вони в окисно-відновних реакціях намагаються віддати валентні *ns*-електрони й утворити відповідні іони Me^+ і Me^{2+} . Тому *s*-елементам I і II груп властиві тільки функція відновника і ступені окиснення відповідно +1 і +2 у продуктах реакції, наприклад:



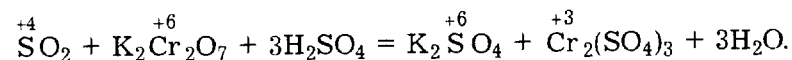
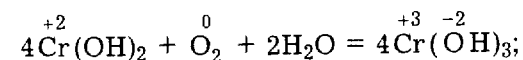
Відновна активність простих речовин *s*-елементів закономірно зростає в підгрупах у міру збільшення радіусів атомів.

d-Елементом відповідає електронна будова валентних підрівнів атомів $(n-1)d^{1+10}ns^{1+2}$. У зв'язку з тенденцією до утворення стійких електронних конфігурацій $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^0ns^0$ (попередній інертний газ) та $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}ns^0$ прості речовини *d*-елементів виявляють тільки відновні властивості. Для них у сполуках характерні ступені окиснення: +1 — для *d*-елементів підгрупи міді (I група періодичної системи), +2 — для елементів підгрупи цинку (II група), +3 — для елементів підгрупи скандію (III група) і т. д. Для більшості *d*-елементів можливим є ступінь окиснення +2 (за числом ns^2 -електронів), а найвищий може дорівнювати, хоча й не завжди, номеру групи (тільки елементи підгрупи міді мають також ступені окиснення, які перевищують номер групи, наприклад CuSO_4 , AuCl_3 тощо).

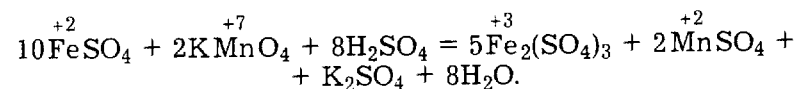
Отже, для металів нижчим ступенем окиснення є нуль, вони у вільному стані здатні виявляти тільки відновні властивості, і підвищувати свій ступінь окиснення в разі переходу до продуктів реакції. На практиці як відновники широко використовують Mg, Ca, Na, Al, Zn та інші метали, наприклад:



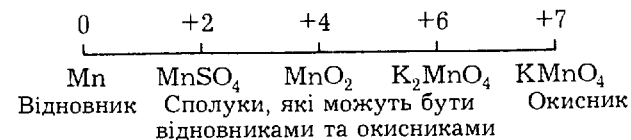
Для сполук металів з низькими ступенями їх окиснення також характерні відновні властивості, а з високими — окиснювальні, наприклад:



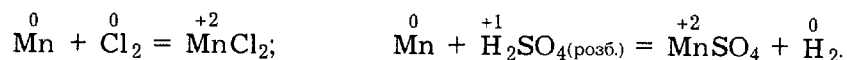
Природно, що сполуки, в яких метали мають найвищий ступінь окиснення, можуть бути лише окисниками, наприклад:



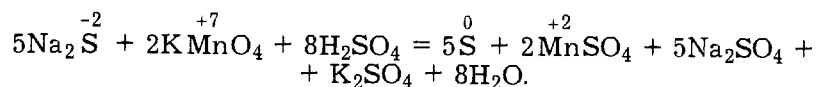
Сказане можна проілюструвати на прикладі сполук мангану, в яких метал має різні ступені окиснення, що визначає відмінності у функції його похідних в окисно-відновних реакціях:



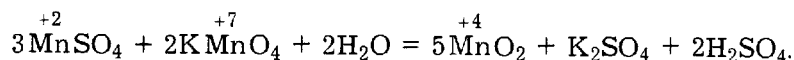
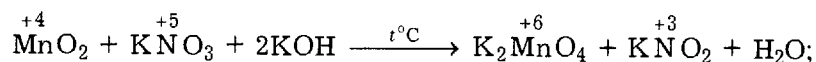
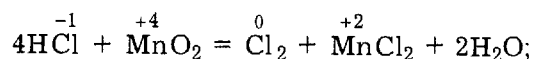
Манган у вільному стані може бути лише відновником, наприклад:



Манганова кислота та її солі (перманганати) можуть бути лише окисниками, оскільки манган у цих сполуках має найвищий ступінь окиснення +7, наприклад:



Речовини, які містять атоми мангану з проміжними ступенями окиснення, залежно від інших реагентів та умов перебігу реакції можуть бути як окисниками, так і відновниками, наприклад:



У першому з наведених рівнянь Mn(IV) є окисником, у другому — відновником.

Неметали здатні виявляти у своїх сполуках як від'ємні, так і додатні ступені окиснення і, відповідно, бути окисниками і відновниками.

У періодах зі збільшенням порядкового номера елементів (заряду ядра) їхні атомні радіуси зменшуються, електронегативність внаслідок цього зростає, що зумовлює закономірне послаблення відновних і посилення окиснювальних властивостей простих речовин. З цієї причини галогени в кожному періоді є найсильнішими окисниками. Вони намагаються приєднати один додатковий електрон, потрібний для досягнення електронної конфігурації відповідного наступного інертного газу (ns^2np^6). В елементів головних підгруп зі збільшенням їхніх порядкових номерів зверху вниз окиснювальна активність послаблюється, а відновна — посилюється. Із простих речовин найсильнішим окисником є фтор. Він має найбільшу електронегативність і на відміну від інших галогенів набуває у складних речовинах тільки від'ємного ступеня окиснення -1.

Розглянемо окисно-відновні властивості речовин на прикладі р-елемента VI групи — сірки та її сполук. Електронна конфігурація останнього енергетичного рівня сірки $3s^23p^4$ ($3d^0$). На відміну від кисню атом сірки має вільний d -підрівень, що збільшує

число валентних станів елемента та ступенів його окиснення у сполуках від -2 до +6.

Окиснювальна здатність сірки нижча, ніж кисню, але досить висока. Цим зумовлена здатність її атомів виступати в реакціях окисниками і приєднувати по два електрони, потрібні для досягнення стійкої конфігурації $3s^23p^6$, внаслідок чого утворюються сполуки, в яких вона виявляє ступінь окиснення -2. Основними формами продуктів окиснення сіркою простих речовин є сірководень H_2S та сульфіді.

Під час взаємодії з більш електронегативними елементами та іншими сильними окисниками сірка може бути відновником. Внаслідок її окиснення утворюються продукти, в яких вона виявляє ступені окиснення +4 з основними формами сполук SO_2 , SO_3^{2-} , SOCl_2 тощо, та +6: SO_4^{2-} , H_2SO_4 , SO_2Cl_2 тощо.

Здатність сірки до утворення ланцюгів виявляється в полісульфідах типу Na_2S_2 , H_2S_2 , в яких ступінь її окиснення дорівнює -1.

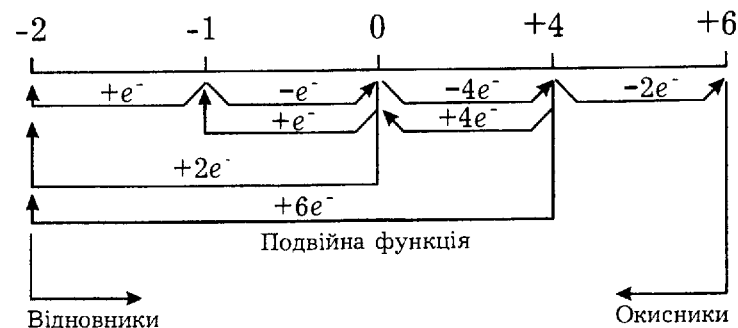
Отже, сполуки сірки зі ступенем окиснення -2 можуть утворюватися внаслідок окисно-відновних реакцій, у яких елементарна сірка або її похідні з вищими ступенями окиснення (-1, 0, +4, +6) є окисниками і знижують свій ступінь окиснення.

У свою чергу, сірка з нижчим ступенем окиснення -2 може тільки віддавати електрони і залежно від сили окисника утворювати речовини з вищими ступенями окиснення елемента (до +6).

Сполуки, в яких сірка має проміжні ступені окиснення -1, 0, +4, можуть бути окисниками, відновниками, а також диспропорціювати.

Сполуки з вищим ступенем окиснення сірки +6 можуть бути тільки окисниками.

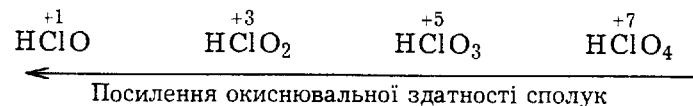
Отже, найпоширеніші взаємні перетворення сірки та її сполук в окисно-відновних реакціях можна подати такою загальною схемою:



Слід додати, що наведені міркування стосуються окисно-відновних перетворень сполук сірки, які супроводжуються зміною ступеня окиснення цього елемента. Це зауваження потрібно враховувати під час загального аналізу окисно-відновної функції складних речовин, оскільки в реакціях можуть приєднувати або віддавати електрони та змінювати ступені окиснення атоми інших елементів або атоми одного й того самого елемента з різними ступенями окиснення. Наприклад, можливе анодне окиснення сірчаної кислоти до пероксодисірчаної кислоти $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. У

цьому процесі H_2SO_4 виступає як відновник, але електрони віддає не сірка, яка вже має найвищий ступінь окиснення +6, а кисень, ступінь окиснення якого -2. Розбавлений розчин H_2SO_4 може окиснювати (розчиняти) метали, які в ряду електрохімічних потенціалів розміщені до водню, але електрони приєднують не атоми сірки, а іони водню H^+ , які відновлюються до H_2 .

Під час розгляду окисно-відновних властивостей речовин треба виходити з того, що вони зумовлені властивостями не ізольованих атомів з певними ступенями окиснення, а всієї частинки, до складу якої вони входять, наприклад властивостями не $\overset{+6}{\text{S}}$, а молекули $\text{H}_2\overset{+6}{\text{S}}\overset{+6}{\text{O}_4}$ або іона $\overset{+6}{\text{S}}\overset{2-}{\text{O}_4}$, не $\overset{+6}{\text{Cr}}$, а іонів $\overset{+6}{\text{Cr}_2}\overset{2-}{\text{O}_7}$ чи $\overset{+6}{\text{Cr}}\overset{2-}{\text{O}_4}$, які містять хром зі ступенем окиснення +6. Ці уявлення дають змогу пояснити окремі особливості характеру зміни окисно-відновної активності в рядах сполук, наприклад у ряду кисневмісних кислот хлору. Можна було б гадати, що їх окиснювальна здатність зростатиме з підвищенням ступеня окиснення хлору, але на практиці активність речовин посилюється в разі переходу від хлорної кислоти або перхлоратів до хлорнуватої кислоти або гіпохлоритів:

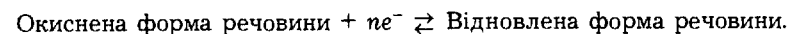


Такий характер послідовності посилення окиснювальної здатності речовин зумовлений зниженням у цьому самому напрямку стійкості їхніх молекул. Так, перхлорат-іон ClO_4^- має тетраедричну будову з кратністю зв'язків 1,5 і характеризується підвищеною стійкістю, що зумовлює його відносно низьку хімічну активність у розчинах. Навпаки, хлорнуватої кислота має відносно малостійку молекулу з координаційно ненасиченим атомом хлору і кратністю зв'язків 1, тому вона характеризується підвищеною окиснювальною здатністю.

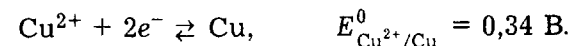
§ 4. Вплив середовища на перебіг окисно-відновних реакцій

Середовище значно впливає на окисно-відновну здатність речовин. Більше того, від нього може залежати природа продуктів реакції і навіть напрямок хімічних перетворень у системі.

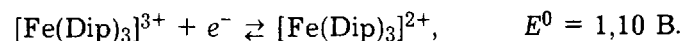
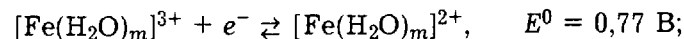
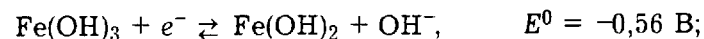
Як уже зазначалось, кількісною характеристикою окисно-відновної активності речовини в розчинах є стандартний електродний потенціал, який відповідає стану рівноваги між її окисненою та відновленою формами в електродній напівреакції:



Так, іони срібла Ag^+ є сильнішими окисниками, ніж іони міді Cu^{2+} , оскільки їм відповідає більший електродний потенціал:



Розглядаючи вплив середовища на окиснювальну і відновну здатність речовин, слід враховувати, що іони в розчині перебувають не у вільному стані, а оточені певним числом координаційних частинок розчину. Тому зміна оточення іонів впливатиме на стан рівноваги напівреакції, оскільки енергія сольватації іонів, як відомо, залежить від природи іона та сольватуєчої речовини. Зміщення електродної рівноваги призведе до відповідної зміни стандартного електродного потенціалу, що зумовить зміну окисно-відновних властивостей системи, наприклад:

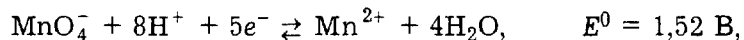


Наведені дані підтверджують, що окиснювальна здатність заліза(III) та відновна — заліза(II) істотно залежать від природи ліганду, який зв'язаний з іоном Fe^{3+} та іоном Fe^{2+} . За наявності ціанід- й, особливо, гідроксид-іонів іони заліза(III) мають меншу окиснювальну здатність, ніж у чистому водному розчині, де лігандом виступає вода, а за наявності органічного

ліганду дипіридилу ($C_{10}H_8N_2$ — Dip) — більшу. І навпаки, відновна здатність іонів заліза(II) за наявності CN^- -іонів й, особливо, OH^- -іонів вища, ніж у разі утворення аквакомплексів $[Fe(H_2O)_m]^{2+}$, а за наявності органічного ліганду (Dip) — нижча. Ці приклади підтверджують вплив на окисно-відновну здатність речовин чинника різної стабілізації лігандами середовища їхніх окиснених та відновлених форм. Так, CN^- - і OH^- -іони стабілізують іони заліза(III) стосовно відновлення більшою мірою, ніж вода. Органічний ліганд, навпаки, сильніше від інших стабілізує залізо(II) стосовно окиснення і сприяє зміщенню електродної рівноваги у бік утворення $[Fe(Dip)_3]^{2+}$ як продукту відновлення іона $[Fe(Dip)_3]^{3+}$, і, відповідно, збільшенню потенціалу напівреакції до 1,10 В.

Відомо багато прикладів стабілізації певних ступенів окиснення багатовалентних металів за рахунок комплексоутворення. Як уже зазначалось, підвищення стабільності окисненої форми металу (іона Au^+) у розчині за рахунок утворення міцних комплексів (міцніших за аквакомплекс) зі спеціально підібраними лігандами (наприклад, з CN^- -іонами $[Au(CN)_2]^-$) настільки полегшує окиснення металу, що навіть виникає можливість використання кисню у водному розчині. Іншим прикладом є легке окиснення комплексних сполук кобальту(II) (наприклад, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$) до комплексних сполук кобальту(III) ($[Co(NH_3)_6]^{3+}$) навіть киснем повітря, в разі використання лігандів сильного поля.

Якщо іони водню H^+ беруть безпосередню участь у окисно-відновних перетвореннях, окиснювальна та відновна здатність речовин залежить від рН розчину. Відомо, наприклад, що перманганат калію є сильним окиснювачем, і його окиснювальна здатність зростає з підвищенням кислотності середовища. Це підтверджує зростання потенціалу напівреакції

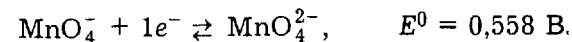


що зумовлено зміщенням електродної рівноваги вправо внаслідок введення однойменного іона H^+ (за принципом Ле Шательє). Зі зменшенням кислотності розчину, навпаки, відбувається зміщення рівноваги у бік утворення вихідного перманганат-іона MnO_4^- . За рахунок цього зменшується величина потенціалу, що видно з рівняння Нернста для потенціалу цього електрода:

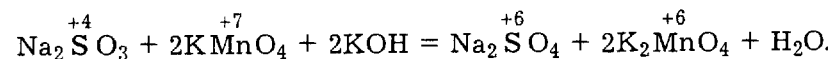
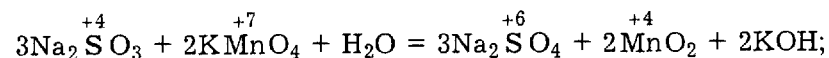
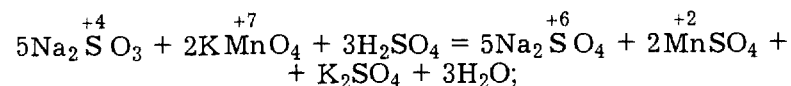
$$E = E^0 + \frac{0,0592}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

У середовищах, близьких до нейтральних, відбувається зміна продукту відновлення іона MnO_4^- до MnO_2 . Нарешті, у сильно-

лужному середовищі поряд зі зменшенням окиснювальної здатності MnO_4^- -іонів відбувається їх відновлення тільки до манганат-іонів MnO_4^{2-} :



Прикладами можуть бути реакції окиснення сульфіту натрію перманганатом калію у різних середовищах — кислому, нейтральному і лужному:



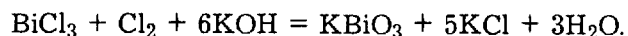
У кислому середовищі іони водню H^+ координуються до негативно поляризованих атомів кисню тетраедричного аніона MnO_4^- і чинять на нього деформуючий вплив. Це послаблює зв'язки атомів кисню з манганом і полегшує їх відщеплення від іона з утворенням молекул води. Зниження загальної стійкості перманганат-іона MnO_4^- у кислих розчинах сприяє підвищенню його окиснювальної здатності в разі взаємодії з відновниками. Внаслідок цього за великої концентрації іонів H^+ зв'язуються усі атоми кисню іона MnO_4^- і під дією відновника він переходить у гідратовані іони Mn^{2+} . У середовищах, близьких до нейтральних, деформація аніонів MnO_4^- значно менша, оскільки поляризуючий вплив полярних молекул води слабкіший порівняно з іонами H^+ . В умовах незначної концентрації водневих іонів зв'язується тільки частина атомів кисню аніона MnO_4^- , і тому під дією відновників він переходить у MnO_2 . У сильнолужних середовищах концентрація H^+ дуже мала, і вони вже не можуть ефективно зв'язувати атоми кисню, а гідроксид-іони, навпаки, сприяють зміцненню зв'язків $Mn-O$. З цієї причини відновлення іона MnO_4^- відбувається тільки до MnO_4^{2-} .

Грунтуючись на цих уявленнях щодо механізму впливу рН середовища на перебіг окисно-відновних реакцій, можна сформулювати деякі загальні закономірності. Перша з них полягає у тому, що підвищення кислотності середовища сприяє зростанню

окиснювальної здатності речовин, аніони яких у процесі реакції зменшують число атомів кисню, зв'язаних з атомом-окисником. Кисневмісний аніон при цьому трансформується у безкисневий катіон або в аніон з меншим числом атомів кисню. Прикладами можуть бути наведені вище окисник — перманганат-іон MnO_4^- , який у кислому розчині перетворюється на іон Mn^{2+} , а також інші поширені кисневмісні аніони $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (до Cr^{3+}), ClO_3^- та ClO_4^- (до Cl^-) тощо.

Друга закономірність стосується впливу середовища на відновну здатність речовин. Якщо реакція супроводжується приєднанням або збільшенням числа атомів кисню, зв'язаних з атомом-відновником і призводить до утворення кисневмісних аніонів, то відновна здатність речовин у лужному середовищі зростає, оскільки джерелом атомів кисню є іони гідроксиду OH^- .

Зміна рН середовища може спричинити зміну напрямку перебігу реакції. Наприклад, окиснення сполук бісмуту(III) до похідних бісмуту(V) можливе лише найсильнішими окисниками в сильнолужному середовищі, наприклад:

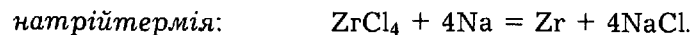
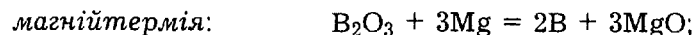
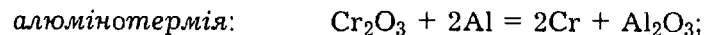


У кислому середовищі сполуки бісмуту(V) поведуться як дуже сильні окисники, здатні окиснювати іони хлору до молекулярного хлору, тобто в кислому розчині зазначена реакція відбувається в зворотному напрямку:



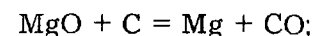
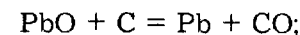
§ 5. Реакції елементотермічного окиснення—відновлення

Названі реакції становлять значну частину окисно-відновних реакцій. Їх суть полягає у відновленні сполук певних елементів до простих речовин іншими простими речовинами за високої температури. Значно поширені металотермічні методи, в яких відновниками є такі активні метали як алюміній, магній, кальцій, натрій та деякі інші. Відповідно до назви металу-відновника процеси називають:



Як відновники в елементотермічних процесах значно поширені також водень, вуглець (у вигляді коксу), силіцій. Використання водню забезпечує найвищий ступінь чистоти простої речовини, яку добувають. Такі процеси запроваджені, наприклад, для добування чистого заліза з його оксидів, вольфраму — з оксиду WO_3 , ренію — з NH_4ReO_4 , осмію — з $(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6$.

Вуглетермія полягає у використанні вуглецю, а силіційотермія — силіцію. Вуглетермічне відновлення використовують у процесах добування свинцю, олова, цинку, кадмію, кобальту, нікелю, арсену, стібію, бісмуту, магнію та багатьох інших елементів з їхніх оксидів, наприклад:



Вибір відновника для елементотермічного добування простих речовин з їхніх оксидів здійснюють, порівнюючи значення енергії Гіббса утворення відповідних сполук — вихідного оксиду та оксиду, який утворюється як продукт реакції. Як відомо, рушійною силою будь-якої хімічної реакції є зменшення енергії Гіббса ($\Delta G < 0$). Ця величина залежить від температури. На рис. 16.1 наведено наближені залежності ΔG утворення оксидів деяких елементів (на 1 моль загального реагента O_2) від температури.

Горизонтальна лінія $\Delta G = 0$ є межею термодинамічної стійкості оксидів. Нижче від неї ($\Delta G < 0$) оксиди стійкі і можуть мимовільно утворюватися з простих речовин, вище від неї ($\Delta G > 0$) вони, навпаки, розкладаються на прості речовини.

Утворення твердих оксидів у реакціях між

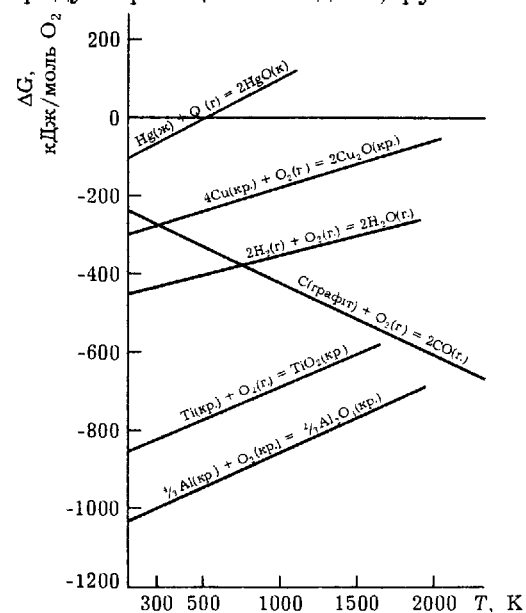
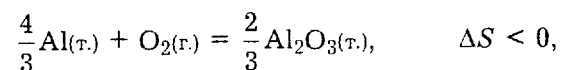
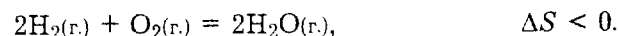


Рис. 16.1. Залежність енергії Гіббса утворення оксидів деяких елементів від температури

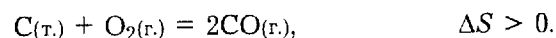
простими речовинами супроводжується зменшенням об'єму системи та її ентропії ($\Delta S < 0$), наприклад:



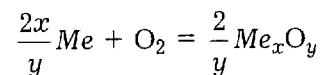
тому з підвищенням температури реакції величина ΔG закономірно зростає і лінії спрямовані вгору. Подібне спрямування має лінія, яка відповідає утворенню з простих речовин води, оскільки в цьому разі реакція також супроводжується зменшенням ентропії:



Навпаки, в разі утворення CO ентропія системи зростає і відповідна лінія набуває протилежного спрямування (вниз):



Чим вища стійкість оксиду, тим більшою мірою зменшується енергія Гіббса системи під час його утворення з простих речовин. Отже, елемент, який утворює стійкіший оксид, є потенційним відновником для менш стійкого оксиду. Цей вихідний оксид можна відновлювати простою речовиною за умов, що утворення її оксиду супроводжується сильнішим зменшенням енергії Гіббса і для реакцій утворення обох оксидів за загальним рівнянням



справедливою є нерівність

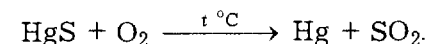
$$\Delta G (\text{вихідний оксид}) > \Delta G (\text{кінцевий оксид}).$$

Іншими словами, оксид відновлюватиметься простою речовиною, для якої залежність $\Delta G - T$ для процесу утворення оксиду розміщена на рис. 16.1 нижче.

До найсильніших відновників належить алюміній, оксид якого характеризується найменшими величинами ΔG . Він може відновлювати усі зазначені на рис. 16.1 оксиди. Водень має значно меншу відновну здатність і може відновлювати тільки оксиди Cu_2O та HgO , для яких лінії $\Delta G - T$ розміщені на рис. 16.1 вище.

Відновна активність вуглецю з підвищенням температури сильно зростає — лінія залежності $\Delta G - T$ спрямована вниз і перетинається з аналогічними графіками для більшості металів (див. рис. 16.1). З цього випливає, що вуглець за досить високої температури здатний відновлювати оксиди майже усіх металів, наприклад TiO_2 , до металу за температур понад 1300°C , а воду — понад 450°C , Mg — понад 2100°C . Головними причинами, які перешкоджають ще ширшому використанню вуглетермії, є великі енергозатрати на нагрівання, термічна нестійкість футеровки печей, небезпека утворення карбідів тощо.

Малостійким є HgO , який уже за відносно слабкого нагрівання розкладається на прості речовини. За температур понад 200°C HgO термодинамічно нестійкий ($\Delta G > 0$ див. рис. 16.1). Цим пояснюють той факт, що під час випалювання кіноварі HgS утворюється не оксид ртуті, а відразу проста речовина:



На підставі аналогічних міркувань можна визначати принципову можливість і умови перебігу реакцій добування простих речовин відновленням галогенідів та інших подібних сполук. Наприклад, металічний титан одержують відновленням хлориду титану(IV) магнієм при нагріванні в інертній атмосфері.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. — М.: Высш. шк., 1998. — 743 с.
- Браун Т., Лемей Г. Ю. Химия — в центре наук: В 2-х ч. / Пер. с англ. — М.: Мир, 1983. — Ч. 1. — 448 с.; Ч. 2. — 520 с.
- Глинка М. Л. Загальна хімія. — К.: Вища шк., 1982. — 608 с.
- Голуб А. М. Загальна та неорганічна хімія: В 2 ч. — К.: Вид-во Київ. ун-ту, 1968. — Ч. 1. — 442 с.
- Голуб А. М. Загальна та неорганічна хімія: В 2 ч. — К.: Вища шк., 1971. — 442 с.
- Григор'єва В. В., Самійленко В. М., Сич А. М. Загальна хімія. — К.: Вища шк., 1991. — 431 с.
- Делимарский Ю. К. Неорганическая химия: Избранные главы. - К.: Вища шк., 1973. — 196 с.
- Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии: В 2-х т. / Пер. с англ. — М.: Мир, 1982. — Т. 1. — 652 с.; Т. 2. — 620 с.
- Зайцев О. С. Общая химия. Направление и скорость химических процессов. Строение вещества. — М.: Высш. шк., 1983. — 248 с.
- Зайцев О. С. Общая химия. Состояние веществ и химические реакции. — М.: Химия, 1990. — 352 с.
- Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Общая и неорганическая химия. — М.: Высш. шк., 1993. — 592 с.
- Коровин Н. В. Общая химия. — М.: Высш. шк., 1998. — 559 с.
- Лидин Р. А., Аликберова Л. Ю., Логинова Г. П. Неорганическая химия в вопросах. — М.: Химия, 1991. — 256 с.
- Мартыненко Л. И., Спицын В. И. Методические аспекты курса неорганической химии. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1983. — 184 с.
- Мартыненко Л. И., Спицын В. И. Избранные главы неорганической химии: Вып. 1. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. — 287 с.
- Мартыненко Л. И., Спицын В. И. Избранные главы неорганической химии: Вып. 2. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1988. — 255 с.
- Некрасов Б. В. Основы общей химии: В 2-х т. — М.: Химия, 1973. — Т. 1. — 656 с.; Т. 2. — 688 с.
- Николаев Л. А. Неорганическая химия. — М.: Просвещение, 1982. — 640 с.
- Новиков Г. И. Основы общей химии. — М.: Высш. шк., 1988. — 431 с.
- Перепелица О. П. Властивості та екологічний вплив хімічних елементів: Довідник. — К.: Вентурі, 1997. — 192 с.
- Романова Н. В. Загальна та неорганічна хімія. — К.: Перун, 1998. — 480 с.
- Сколенко В. В., Григор'єва В. В. Найважливіші класи неорганічних сполук. — К.: Либідь, 1996. — 152 с.
- Слейбо У., Персонс Т. Общая химия. — М.: Мир, 1979. — 550 с.
- Спицын В. И., Мартыненко Л. И. Неорганическая химия: Ч. 1. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1991. — 480 с.
- Угай Я. А. Общая и неорганическая химия. — М.: Высш. шк., 1997. — 527 с.
- Фримантл М. Химия в действии: В 2-х ч./ Пер. с англ. — М.: Мир, 1991. — Ч. 1. — 528 с.; Ч. 2. — 622 с.
- Фролов В. В. Химия. — М.: Высш. шк., 1986. — 543 с.
- Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность: Пер. с англ. / Под ред. Б. Д. Степина, Р. А. Лидина. — М.: Химия, 1987. — 696 с.

ІМЕННИЙ ПОКАЖЧИК

- Авогадро А. (1776–1856) 12, 44
 Агрікола Г. (1494–1555) 11
 Арістотель (384–322 рр. до н. е.) 9
 Арреніус С. А. (1859–1927) 13, 300, 326, 354, 355, 358, 418
- Бекетов М. М. (1826–1911) 13, 460
 Беккерель А. (1852–1908) 56
 Бернал Дж. Д. (1901–1971) 116
 Бергто П. (1827–1907) 13
 Вертолле К. Л. (1748–1822) 32
 Берцеліус Й. Я. (1779–1848) 12, 20, 44, 45
 Бете Х. А. (1906–1971) 14
 Бойль Р. (1627–1691) 11, 38
 Больцман Л. (1844–1906) 281, 282, 299
 Бор Н. Х. Д. (1885–1962) 13, 60, 100, 101, 121
 Борн М. (1882–1970) 71, 185
 Брегг Л. (1890–1971) 116
 Бренстед Й. Н. (1879–1947) 235, 418
 Бутлеров А. М. (1828–1886) 12
- Вааге П. (1833–1900) 13, 292
 Ван-дер-Ваальс Й. Д. (1837–1923) 52, 203
 Вант-Гофф Я. Х. (1852–1911) 13, 296, 297, 300, 317, 326, 351, 352
 Вернер А. (1866–1919) 13, 101, 235
 Вігнер Ю. П. (1902–1990) 91, 165
 Вінер Н. (1894–1964) 71
 Вінклер К. О. (1838–1904) 121
- Габер Ф. (1868–1934) 186, 314
 Гайтлер В. Г. (1904–1989) 14, 132, 133, 135
 Галілей Г. (1564–1642) 37
 Гассенді П. (1592–1655) 18
 Гейгер Г. (1882–1945) 58
 Гейзенберг В. К. (1901–1976) 71, 72, 74
 Гей-Люссак Ж. (1778–1850) 19, 40, 43
 Генрі У. (1774–1836) 339
 Гесс Г. І. (1802–1850) 13, 271
 Гіббс Дж. (1839–1903) 13, 285
 Гіллесті Р. Д. (1924–1989) 153
 Гітторф І. В. (1824–1914) 13
 Голуб А. М. (1918–1977) 6
 Гольдштейн Е. (1850–1930) 54
 Гульдберг К. М. (1836–1902) 13, 291
- Дальтон Дж. (1766–1844) 12, 19, 45
 де Бройль Л. (1892–1989) 70
 де Шанкуртуа А. Е. Б. (1819–1886) 93
 Дебай П. Й. В. (1884–1966) 197
 Деберейнер Й. В. (1780–1849) 92
 Деві Г. (1778–1829) 417
 Девісон К. Д. (1881–1958) 70
 Демокріт (460–370 рр. до н. е.) 9
 Джермер Л. Х. (1896–1971) 70
 Дірак П. А. М. (1902–1984) 72
 Дюлонг П. Л. (1785–1838) 23
- Епікур (342–270 рр. до н. е.) 9
- Жерар Ш. Ф. (1816–1856) 45
- Зесман П. (1865–1943) 84
- Каблуков І. А. (1857–1942) 358, 359
 Канніццаро С. (1826–1910) 45
 Капустинський А. Ф. (1906–1960) 186
 Кеді Д. (1863–1919) 418
 Кекуле Ф. А. (1829–1896) 12
 Кістяківський В. О. (1865–1952) 358
 Клаузіус Р. Ю. Е. (1822–1888) 13, 47
 Клечковський В. М. (1900–1972) 87
 Кольрауш Ф. Ф. (1840–1910)
 Коссель В. (1888–1956) 14, 128, 131
 Крукс У. (1832–1919) 54
 Купер А. С. (1831–1981) 12
 Кюрі П. (1859–1906) 56
- Лавуазьє А. Л. (1743–1794) 11, 31, 92, 417
 Ланде А. (1888–1975) 185
 Ланжевен П. (1872–1946) 197
 Лаплас П. С. (1749–1827) 267
 Ле Шательє А. Л. (1850–1936) 13, 314, 338
 Левкіпп (500–400 рр. до н. е.) 9
 Лекок де Буабодран П. Е. (1838–1912) 121
 Леман О. (1830–1906) 231
 Ленц Е. Х. (1804–1865) 353
 Лібих Ю. (1803–1873) 417
 Ломоносов М. В. (1711–1765) 11, 31
 Лондон Ф. (1900–1954) 14, 132, 133, 135
 Лоран О. (1807–1853) 45
 Лоренц Х. А. (1853–1928) 56
 Лоурі Т. М. (1874–1936) 418

Льюїс Г. Н. (1875–1946) 14, 128, 129, 131, 364, 418

Макдональд Р. (1903–1977) 128
 Максвелл Дж. К. (1831–1879) 50, 299
 Маллікен Р. С. (1896–1985) 91, 116, 117, 165
 Маріотт Е. (1620–1684) 38
 Марсден Е. (1889–1970) 58
 Мейер Ю. Л. (1830–1895) 95
 Менделєєв Д. І. (1834–1907) 13, 96, 121, 123, 326
 Міллікен Р. (1868–1953) 56
 Мозлі Г. (1887–1915) 59, 98, 99, 100

Нернст В. Ф. Г. (1864–1941) 437
 Нільсон Л. Ф. (1840–1899) 121
 Ньюлендс Дж. А. Р. (1837–1898) 93

Олдред А. Л. (1911–1989) 116, 118
 Оствальд Ф. В. (1853–1932) 367

Парацельс Т. (1493–1541) 10
 Паулі В. (1900–1958) 71, 72, 86
 Перр'є К. (1886–1948) 14
 Планк М. (1858–1947) 61, 280, 282
 Полінг Л. К. (1901–1994) 14, 116, 117
 Пруст Ж. І. (1754–1826) 11, 32
 Пті А. П. (1791–1820) 23

Рауль Ф. М. (1830–1901) 343, 345, 346
 Резерфорд Дж. (1749–1819) 13, 59
 Рейніцер Ф. (1824–1898) 231
 Ренг Р. (1844–1902) 101
 Рентген В. К. (1845–1923) 55
 Рідберг Й. Р. (1854–1919) 63
 Ріхтер І. В. (1762–1807) 33
 Рохов Е. Г. (нар. 1933) 116, 118
 Руєл Г. Ф. (1703–1770) 418

Сандерсон Р. Т. (1916–1983) 116
 Сегре Е. (1905–1989) 14
 Семенов М. М. (1886–1986) 14, 305
 Сиборг Г. (нар. 1912) 14
 Склодовська-Кюрі М. (1867–1934) 56
 Слетер Дж. К. (1900–1979) 14
 Содді Ф. (1877–1956) 59

Томсон Дж. Дж. (1856–1940) 56
 Томсон (Кельвін) У. (1824–1907) 38
 Торрічеллі Е. (1608–1647) 37

Фарадей М. (1791–1867) 13, 481, 482
 Франклін С. (1848–1907) 418
 Франкленд Е. (1825–1899) 12
 Френкель Я. І. (1894–1952) 72

Хіншелвуд С. Н. (1897–1967) 14
 Хунд Ф. (1896–1984) 91, 165
 Хюккель Е. А. А. Й. (1896–1980) 177

Черняєв І. І. (1893–1966) 244

Шарль Ж. О. Ц. (1746–1823) 39
 Шредінгер Е. (1887–1961) 74
 Шталь Г. (1659–1734) 11
 Штарк Й. (1874–1957) 84
 Штерн О. (1888–1969) 71

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

Автоіонізація 421
 Автокатализ 367
 Азимут 75
 Аквакомплекс 361
 Активність іонів 364
 Актиноїди 104
 Акумулятори 484
 свинцеві 484
 Алмаз 222, 225, 273
 Алотропія 225
 Алхімія 10
 Алюміній 121
 Алюмінотермія 504
 Аміак 151, 152, 421
 Аміді 422, 423
 Амінокислоти 422
 Амінокомплекси 422
 Амінооснови 422
 Амоноліз 423
 Амфоліти 418
 Амфотерні
 гідроксиди 420
 сполуки 362, 422
 Анізотропія кристалів 221, 231
 Аніон(и) 355
 Анод(и) 355, 444, 476, 484
 активні 477, 479
 інертні 477, 478
 Анодний шлак 485
 Анодування 470
 Атмосфера 16, 50
 Атом 9, 21
 Атомістика
 давня 9, 18
 Дальтона 18
 Атомна одиниця
 довжини 65
 маси 24
 Атомний об'єм 94, 97
 Ацетальдегід 303
 Ацетилен 149, 275

Барит 92
 Бензол 157, 158, 149
 Вертоліди 33
 Бітуми 470
 Борани 162

Борівські радіуси 65
трет-Бутилхлорид 295
 Буферна ємність 399

Вазелін 470
 Валентні підрівні 104
 Валентність 12, 22, 32, 34, 127
 Вално 92
 Векторіальність властивостей 221
 Взаємодія
 диполь-дипольна 333
 електростатична 180
 іон-дипольна 334
 орієнтаційна 205
 Вихід речовини за струмом 483
 Відновлення 434
 Відновна здатність 455
 Відновник(и) 434, 487, 489
 Випромінювання
 електромагнітне 55, 57
 інфрачервоне 61
 рентгенівське 55, 97, 98, 99
 ультрафіолетове 61
 характеристичне 98
 Властивості
 екстенсивні 265
 інтенсивні 265
 Внутрішня енергія системи 267
 Водневий показник 393, 395, 400, 416
 Вуглетермія 505
 Вузлові точки 80
 Вюрцит 218

Газ(и) 36
 відносна густина 46
 кінетична теорія 47
 парціальний тиск 51

Галій 121
 Галогеніди 107
 Галогени 107, 464
 Галун(и) 226, 238
 Гальванопластика 486
 Гальваностегія 485
 Германій 97, 121, 222
 Гібридизація орбіталей 142–143
 d^2sp^3 - 250–252

- sp- 144
 sp²- 146
 sp³- 147
 sp³d²- 250–252
 внутрішньоорбітальна *див.* d²sp³-
 зовнішньоорбітальна *див.* sp³d²-
 Гідратація 333, 358, 359, 360
 Гідрати 334
 Гідроелектрометалургійні процеси 485
 Гідроліз солей, утворених
 сильними основами і сильними кисло-
 тами 410
 слабкими кислотами і сильними осно-
 вами 407
 слабкими основами і сильними кисло-
 тами 406
 слабкими основами і слабкими кисло-
 тами 409
 Гідрометалургійні методи 485
 Гіпотеза «теплової смерті» Всесвіту 47
 Глинозем 92
 Гліцерин 350
 Глюкоза 350, 353
 Грам-атом 28
 Грам-іон 28
 Грам-молекула 28
 Графіт 225, 273
 Групи елементів 103
 головна 103
 побічна 103
 Густина 46, 97
 відносна 46
 електронна 75, 196
 Дальтоніди 33
 Дентатність лігандів 237
 Дефект маси 25
 Деформація аніонів 503
 Діпіридил 502
 Дипольний момент 196, 198, 202, 205
 Дисоціація
 води 390
 електролітична 355
 комплексних сполук
 - вторинна 379
 - первинна 378
 Дисперсія світла 62
 Дифракція електронів 70, 71
 Диціан 40
 Діелектрична проникність 197
 Діетилентриамін 237
 Добуток
 води йонний 391
 розчинності 374
 Довжина
 вільного пробігу молекул середня 49,
 50
 зв'язку 124, 125, 430
 Електронвольт 66
 Екаалюміній *див.* Галій
 Екабор *див.* Скандій
 Екасиліцій *див.* Германій
 Еквівалент 33, 34
 електрохімічний 481, 483
 речовини 488
 Електричний момент диполя *див.* Диполь-
 ний момент
 Електрод(и) 437
 водневий 439, 440–442, 453
 окисно-відновні 439, 440
 каломельний 398, 453
 першого роду 439
 редокс- *див.* окисно-відновні
 скляний 398
 хлоросрібний 398, 453
 Електроекстракція 485
 Електроліз 473–481, 484
 Електроліт(и) 352
 сильні 362
 слабкі 362, 365, 367, 385
 Електролітичне рафінування 485
 Електрон(и) 54, 56
 власний момент імпульсу 83
 спарені 86
 спіні 83
 хвильовий характер 69
 Електронегативність 116, 198
 Електропозитивність 120
 Електропровідність
 води 390
 еквівалентна 353, 357, 363
 питома 353, 391
 Елементарний акт реакції 293
 Елемент(и)
 d- 105
 f- 106
 p- 105
 s- 105
 гальванічні 442, 468, 469
 - Даніеля-Якобі 442, 444, 446, 449
 корозійні 467
 лужні 107
 лужноземельні 107
 перехідні 107
 платинові 108
 типові 107
 Емульсії 327
 Енергетична діаграма молекули
 азоту 172
 бензолу 178
 водню 168–169
 диборану 178
 кисню 172
 неону 172
 оксиду азоту(II) 175
 фтороводню 176
 фтору 172
 Енергетична зона
 валентна 229
 заборонена 230
 провідності 229
 Енергетичний профіль реакції 299, 303
 Енергетичні рівні
 екрануючі 109
 кайносиметричні 109

- Енергія
 активзації 299–302
 вандерваальсової взаємодії 204
 Гіббса вільна 285, 286, 309, 313, 339,
 431, 443, 446, 505, 506
 дисоціації 177
 дисперсійної взаємодії 207
 зв'язку 125, 203, 430
 індукційної взаємодії 206
 іонізації 110–113, 115
 кристалічної 184, 338, 359
 міжмолекулярної взаємодії 208
 орієнтаційної взаємодії 205
 розщеплення *див.* Параметр розщеп-
 лення
 сольватації 338, 461
 спарювання 259, 263
 спорідненості до електрона 114, 115
 стабілізації кристалічним полем 258
 Ентальпія
 гідратації 359, 360
 руйнування кристалічної 359
 системи 268
 сольватації 359
 Ентропія 279, 506
 дифузії 335
 розривання зв'язків 335, 338, 339
 розчинення 335, 338
 сольватації 335, 338, 339
 стандартна 284
 Етилен 149
 Етилендіамін 237
 Ефект(и)
 Джоуля-Томсона 38
 Зеемана 84
 індукційний 200, 201
 орієнтаційний 204
 d-стиснення 109, 110
 f-стиснення 109, 110
 тракс-впливу 244
 фотоелектричний 59
 хелатний 382, 383
 Штарка 84
 Ефективний заряд атома 141, 189, 198
 Закон
 Авогадро 44, 48
 - наслідки 45, 46
 Бойля-Маріотта 38, 48
 Вант-Гоффа 348, 349, 350, 351, 354
 Гей-Люссака 40, 48
 Гесса 271
 - наслідки 272, 276
 Дальтона 52
 дії мас 291, 297, 374
 еквівалентів 33
 збереження
 - енергії 267
 - маси 11, 31
 кратних відношень 12
 Кулона 184
 Мозлі 100
 октав 93

- осмотичного тиску *див.* Закон Вант-
 Гоффа
 парціальних тисків газів *див.* Закон
 Дальтона
 періодичності 95–97, 101
 простих об'ємних відношень 43
 Рауля 350, 351, 354
 - другий 346
 - перший 343
 розбавлення Оствальда 366, 415
 розподілу енергій Максвелла-Больц-
 мана 299
 сталості двогранних кутів 219
 сталості складу 11, 32
 стану ідеального газу об'єднаний 41
 термодинаміки перший *див.* Закон
 збереження енергії
 термонеутральності 271
 термохімії
 - другий *див.* закон Гесса
 - перший 270
 триад 92
 Фарадея 483
 - другий 482
 - перший 481, 482
 Шарля 39, 48
 Залізна окалина 464
 Заряд(и) ефективні 141
 ядра атома 111, 113
 Захист металів
 анодний 472
 катодний 472
 протекторний 472
 Зв'язок
 δ- 140
 π- 138
 - делокалізований 156
 σ- 137
 водневий 209–231
 донорно-акцепторний 155
 йонний 124, 179–182
 ковалентний 124, 132–134
 координаційний 248
 неполярний 140
 полярний 141
 кратність 173–174, 176
 орбітальний 164, 166
 металічний 124, 227
 спряжений 156
 трицентровий 161, 162
 Здатність до поляризації 190, 201
 Зниження температури замерзання роз-
 чину 343, 345
 Ізомерія 12
 комплексів 241–242
 - геометрична 242
 - гідратна 241
 - зв'язку 241
 - іонізаційна 241
 - координаційна 241
 - оптична 242
 Ізоморфізм 226

Ізотопи 25, 26, 57
 Іонізація *див.* Електролітична дисоціація
 Іонна атмосфера 363
 Індикатор(и) 395
 алізарин 398
 бромкрезоловий зелений 398
 бромтимоловий синій 398
 жовтий індіго 398
 кислотно-основні 396
 лакмус 396
 метиловий оранжевий 397, 398
 метиловий фіолетовий 398
 метиловий червоний 397
 тимоловий синій 398
 фенолфталеїн 396, 397, 398

Кайносиметрія 109
 Калориметр 283
 Калорія термодімічна 266
 Карбамід 350, 353
 Каталіз 301–304
 гетерогенний 304
 гомогенний 304
 Каталізатор 301
 Каталітичні отрути 304
 Катіон(и) 355
 Катод 355, 444, 476, 484
 Квант енергії 61
 Квантове число 66, 76
 азимутальне *див.* орбітальне
 головне 77
 магнітне 82
 орбітальне 77
 спінове 83

Кількість речовини 27
 Кипіння 321
 Кисень 273, 472
 Кислота(и) 362, 417, 424, 425
 азотиста 369, 494
 азотна 362, 369, 494
 борна 369
 вугільна 369, 413
 йоднуватиста 362
 Льюїса 428
 манганатна 494, 498
 мурашина 401
 ортофосфорна 368, 369, 371
 оцтова 352, 369, 371, 372, 386, 395, 399, 460
 пероксодисірчана 500
 плавикова *див.* фтороводнева
 синильна *див.* ціановоднева
 сірководнева 369
 сірчана 369, 441, 460, 500
 сірчиста 369
 соляна *див.* хлороводнева
 спряжені 424
 хлориста 369
 хлорна 369, 421, 500
 хлорнувата 369
 хлорнуватиста 369, 500
 хлороводнева 394, 460
 ціановоднева 387, 409

Коагуляція 327
 Ковалентність 155
 Коефіцієнт
 здатності до поляризації 202, 430
 здатності до стиснення 53
 ізотонічний 351, 352, 355, 356, 357, 363
 розчинності 337
 температурний 296

Комплекс(и)
 аква- 240, 334, 422, 502
 активований *див.* Стан перехідний
 амідні 422
 аміно- 240, 379, 381
 ацидо- 240, 244
 внутрішньокомплексні 238
 гідроксо- 240, 381, 422
 етилендіамінові 381
 інертні 238
 лабільні 238
 різнолігандні 238
 сольват- 334
 хелатні 237
 ціано- 381

Комплексоутворювач(и) 235, 249
 Компонент 319
 Компонентність системи 320
 Константа
 автоіонізації 421
 гідролізу 410
 дисоціації комплексних сполук
 – загальна 380
 – ступінчаста 379, 381, 382
 електролітичної дисоціації 365
 іонізації
 – кислот 369
 – основ 370
 нестійкості 382, 384
 стійкості 381, 384
 рівноваги 310–314, 374, 390
 швидкості 292, 300

Концентрація розчинів
 масова 327
 молярна 328, 348
 молярна 328
 молярна еквівалента 328
 молярна частка 328, 342
 нормальна *див.* молярна еквівалента

Координата реакції 299
 Координатна сфера
 внутрішня 236
 зовнішня 237

Корозія 462
 газова *див.* хімічна
 електрохімічна 462, 465, 466
 інгібітори 472
 методи захисту 469
 міжкристалітна 463
 місцева 463
 пітингова 463
 плямиста 463
 селективна 463
 суцільна 463
 хімічна 462, 463

Кремнезем 92
 Крива атомних об'ємів Мейєра 94
 Кристали 337, 345
 рідкі 231
 Кристалізація 336, 337
 Кристалічні ґратки 216
 атомні 222
 вузли 216
 елементарна комірка 216
 іонні 222
 координатні 224
 металічні 222, 225
 молекулярні 222
 стала ґратки 218
 твердих розчинів 225
 – втиснення 225
 – заміщення 225

Кристалогідрат 331
 Кристаліграфічні осі 221
 Кристаліграфія 219
 Кристаліхімічні структурні формули 218
 Кулонометрія 486

Лантаноїди 104
 Лантаноїдне стиснення *див.* Ефект *f*-стиснення
 Ланцюги
 нерозгалужені 306
 розгалужені 306

Ліганд(и) 235
 амбідентатні 238
 бідентатні 237
 монодентатні 237
 сильного поля 249, 502
 слабого поля 249
 тридентатні 237
 хелатоутворюючі 237

Лімітуюча стадія реакції 294
 Луїгі 418
 Льюїсові символи 128, 129

Магnezія 92
 Магнійтермія 504
 Магнетон Бора 251

Маса
 атомна 24
 – абсолютна 28
 – відносна 22, 94, 97
 еквівалентна 33, 34, 35, 482
 молекулярна 26
 молярна 27
 формулярна 26

Масова частка *див.* Концентрація масова
 Масовий відсоток *див.* Концентрація масова

Мембрани 347
 Метан 148
 Метод
 валентних зв'язків 116, 134–140, 248–252
 Гайтлера–Лондона 133
 ебулюскопичний 355
 компенсаційний 445

кріоскопічний 352, 355
 молекулярних орбіталей 164–178, 227, 252–255
 осмотичний 355

Механіка
 квантова 70, 72, 74
 хвильова 71

Між'ядерна відстань 124
 Мінеральні масла 470

Модель
 будови атома
 – Бора 64
 – кауноподібна 58
 – планетарна 58
 – ядерна *див.* планетарна
 іонного зв'язку електростатична 184
 ядра краплинна 60

Молекула(и) 22
 ізоелектронні 176
 Молекулярні структури 154
 Молекулярність реакції 293
 Моль 27
 Молярність *див.* Концентрація молярна
 Молярність *див.* Концентрація молярна
 Молярний об'єм 45
 Моноетаноламін 247
 Мультиплетти 91

Напівреакції 443
 Напряменість ковалентного зв'язку 140
 Насиченість ковалентного зв'язку 140
 Натрійтермія 504
 Натурфілософія 10
 Неелектроліт(и) 346, 349, 353
 Нематична форма рідких кристалів 232
 Ненапряменість іонного зв'язку 180
 Ненасиченість іонного зв'язку 180
 Неорганічна хімія 8
 Нормальність *див.* Концентрація еквівалента молярна
 Носії струму 231

Озон 273, 275
 Окиснення 433
 Окисник(и) 434, 487, 489
 Окиснювальна здатність 455
 Окскарбонуючі кислоти 214
 Олово сіре 222

Орбіталі 76, 79–82
 атомні 166–167
 – лінійна комбінація 166, 170, 177
 гібридизовані 142, 144
 молекулярні 167–169, 170
 – зв'язувальні 168
 – розпушувальні 168

Органічна хімія 8, 15
 Осмос 347
 зворотний 349

Основи 362, 424, 425
 Льюїса 428
 спряжені 424

- Пара**
насичена 320, 322, 324
ненасичена 322, 323
- Парамагнетизм** 165, 251
- Параметр розщеплення** 257, 261
- Парафін** 470
- Пасивація** 473
- Пасивний стан** 472
- Пасивуючі плівки** 470
- Перенапряга** 448
- Періоди елементів** 103
- Першоматерія** 10
- Підвищення температури кипіння розчину** 343, 344
- Пірит** 30
- Платинова чернь** 140
- Пніктогеніди** 108
- Пніктогени** 107
- Поверхнево-активні речовини** 338
- Подвійний електричний шар** 436
- Полікристалітні структури** 221
- Поліморфізм** 225
- Поляризаційна крива** 480
- Поляризаційний вплив** 188, 190, 503
- Поляризація**
електродів 447, 448, 480
іонів 188
- Поляризованість** 141
- Полярографія** 486
- Порядок**
ближній 232, 282
дальній 216, 282
осі симетрії 219
реакції 293
- загальний 293
- Постулат**
Бора
- другий 67
- перший 64
- Планка** 282
- Потенціал**
електродний 435
- рівноважний 480
- стандартний 120, 438, 441, 453, 480
- ізобарно-ізотермічний див. Енергія Гіббса вільна іонізації**
- Потенціальний бар'єр** 299, 302
- Потенціометрія** 486
- Потрійна точка** 322
- Правило**
Вант-Гоффа 296, 297, 300, 301, 317
Гіббса див. Правило фаз
Дюлонга і Пті 23
Клечковського 87
октету 128, 162
фаз 324
Хунда 90, 166, 170, 174, 254, 258
- Принцип**
відповідності 60
заборони Паулі 85, 153, 166, 170, 229, 254
- комплементарності 60
Ле Шательє 314-317, 338, 340, 342, 376, 391, 414, 437, 459, 502
невизначеності Гейзенберга 72
- Провідник(и) II роду** 481
- Промені**
 α - 56
 β - 56
 γ - 56
електромагнітні 55, 57
каналові 54
катодні 54
рентгенівські 55
- Промотори** 304
- Протіони** 237
- Протон** 424
- Процеси**
екзотермічні 269, 360
ендотермічні 269, 360
ізобарні 324
ізотермічні 324
- Радикал(и)** 305
вільні 127
- Радіус(и)**
аніонів 182-183
атомів 108
катіонів 182-183
ковалентні 108
- Радон** 59
- Рацемічна суміш** 242
- Реакція**
відщеплення лігандів 246
внутрішньомолекулярного окиснення-відновлення 492
диспропорціювання 492
ізомеризації комплексних сполук 247
Канніцаро 45
міжмолекулярного окиснення-відновлення 490
нейтралізації 386
обміну 385
- з утворенням важкорозчинних продуктів 387
- з утворенням комплексних іонів 390
- з утворенням слабких електролітів 385
- іонів зовнішньої сфери 243
- лігандів 244
окисно-відновні 487
перетворення координованих лігандів 246
приєднання лігандів 245
сольволізу трет-бутилхлориду 295
самоокиснення-самовідновлення 492
- Резонанс** 160
евергія 161
- Резонансні гібриди** 160
структури 160
- Рівновага**
динамічна 310, 336

- фазова 319
- Рівняння**
Арреніуса 297, 300, 301
Больцмана 284
Ван-дер-Ваальса 52
Гіббса 318
Гюйгенса 75
Ейнштейна 25, 31
Клапейрона-Менделєєва 43, 348
Ланжевена-Дебая 197
Леннарда-Джонса 209
Максвелла 50
Нернста 437, 438, 439, 447, 458, 476, 502
реакції кінетичне див. швидкості
Рідберга 63, 68
сталості орбіт 64
термохімічні 270
швидкості 292
Шредінгера 73, 75, 132
- Розкшування** 233
- Розчини**
буферні 399
істинні 327
колоїдні 327
насичені 336, 338, 341
ненасичені 336, 341
пересичені 337
- Розчинник** 215, 326
- Розчинність** 337, 338, 340
- Рутил** 218
- Ряд**
електродних потенціалів 459
електрохімічний 249, 260
- Саліцилова кислота** 213
Саліциловий альдегід 213
Сахароза 350, 353
Селен 233
Середня швидкість молекул 50
Середовище 488, 489
кисле 393, 394, 503
лужне 393, 394, 503
нейтральне 393, 394, 503
- Серія**
Бальмера 63, 65
Бреккета 63
Лаймана 63, 65
Пашена 63, 65
Пфунда 63
- Сила(и)**
Ван-дер-Ваальса 203
дисперсійні 204, 206
електрорушійна 445, 475
- стандартна 446, 449
індукційні 204, 206
кислот
- безкисневих 430
- кисневмісних 429
орієнтаційні 204
поля лігандів 249
- Силіцій** 222
- Силіційтермія** 505
- Симетрії**
вісь 219
площина 219
центр 219
- Сингонія(I)** 221
- Система** 265
відкрита 265
гетерогенна 289
гомогенна 289
закрита 265
ізолювана 265
- Сімейства елементів** 101
- Сірка** 225, 233
- Сірководень** 464
- Сірчастий газ** 464
- Смектична форма рідких кристалів** 232
- Соли**
кислі 370
основні 370
нормальні див. середні
подвійні 384
середні 370
- Сольватація** 333, 358, 359, 361, 461
- Сольвати** 334
- Спектр** 60
атомарного водню 62
електромагнітний 61
лінійчастий 62, 99
поглинання 261, 262
рентгенівський 98, 99
суцільний 62
- Спектрограф** 62
- Спектрометр** 62
- Спектроскоп** 62
- Спираль де Шанкуртуа** 93
- Сполуки**
комплексні 234
координаційні 235
- Спорідненість до електрона** 114-116
- Стала**
Больцмана 197, 280
ебуліоскопічна 345
кріоскопічна 346
Маделунга 186
Рідберга 63, 68
Планка 61, 72
універсальна газова 42, 280, 348, 438
- Стан**
агрегатний 215
аморфний 216, 232-233
вироджений 84
збуджений 67
конденсований 215
нормальний 67
основний див. нормальний
перехідний 298
- Стандартна атмосфера** 37
- Стандартні умови** 270
- Стационарні орбіти** 64
- Ступінь**
гідролізу 413
окиснення 192, 193, 239

- електролітичної дисоціації 355, 356, 357, 363, 366, 367, 371
 - уявний 364
 Сублімація 325
 Суспензії 327
 Сфалерит 217, 223
- Температура**
 абсолютного нуля 41
 замерзання 341, 346
 кипіння 205, 207, 209, 341, 344, 346
 кристалізації розчинів 344, 346
 критична 322, 341
 плавлення 207, 209
 розчинення 341
- Теорема вірала** 47
- Теорія**
 Арреніуса *див.* електролітичної дисоціації
 атомістична *див.* Дальтона
 Бора 59–69, 74, 76
 Вернера *див.* координативна воднеподібного атома *див.* Бора
 горіння киснева 11
 Дальтона 18
 електролітичної дисоціації 354–357, 418, 427
 кислот і основ
 - електронна 428
 - протонна 424
 координативна 13, 234
 кристалів зонна 227–231
 кристалічного поля 255–264
 ланцюгових реакцій 14
 Максвелла 51
 окиснення киснева 433
 поділу атомного ядра 60
 резонансу 116
 розчинів
 - гідратна *див.* розчинів хімічна
 - фізична 357
 - хімічна 357
 сольвосистем 418, 420
 хімічної будови 12
- Тепловий ефект реакції** 266, 267, 276
Тепловміст системи *див.* Ентальпія системи
Теплоємність питома 23, 97
Теплота
 гідратації 359, 360
 згоряння 276, 277
 розривання зв'язків 335
 розчинення 335, 338
 сольватації 335, 338
 утворення 273
- Термодинамічна ймовірність** 279
Тиск
 атмосферний 37
- гідростатичний 348
 насиченої пари 342
 осмотичний 348
 парціальний 51, 313
 Тріади елементів 92, 104
 Тротил 266
 Трубка
 Крукса 54
 рентгенівська 98
- Фаза** 289
Фермент(и) 301
Фізична хімія 8
Флогістон 11
Флуорит 218
Формули Льюїса 128
Фотон *див.* Квант енергії
Фреони *див.* Холодоагенти
Футерування 470
- Халькогени** 107
Характеристичність зв'язків 164
Хвильова функція 75, 76, 79–82, 142, 166–167, 229
Хімічна технологія 9
Хімічні джерела струму 483
вторинні *див.* Акумулятори
первинні 484
 - манган -цинковий елемент
 Лекланше 484
Хімічний елемент 21, 22
- Цементит** 467
Цикл Борна-Габера 186–188
Цинкова обманка 217
- Частотний фактор** 300
Число
 Авогадро 27, 186, 197, 227, 261, 280, 392, 445, 482
 еквівалентності 35
 координативне 151, 218, 236
 масове 25
 незалежних компонентів *див.* Компонентність системи
 нуклонне *див.* масове
 оксидне 195, 239
 протонне 25
 Фарадея 438, 445, 482
 хвильове 63, 68, 99, 261
- Швидкість хімічної реакції** 290
Шкала атомних мас
 фізична 24
 хімічна 24
- Ятрохімія** 10

Навчальне видання

*Степаненко Олег Миколайович,
 Рейтер Ліон Григорович,
 Ледовських Володимир Михайлович,
 Іванов Сергій Віталійович*

ЗАГАЛЬНА ТА НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

У двох частинах

Частина I

*Допущено Міністерством освіти
і науки України*

Редактор	<i>Н. В. Демиденко</i>
Художник оправи	<i>В. П. Литвиненко</i>
Художній редактор	<i>В. П. Литвиненко</i>
Технічний редактор	<i>Л. І. Аленіна</i>
Коректори	<i>Є. В. Бондарчук, О. А. Козлова</i>

Підписано до друку 20.08.2002. Формат 60×90 1/16.
Папір офсет. № 1. Гарнітура шкільна. Друк офсет.
Умов. друку арк. 32,5. Обл.-вид. арк. 34,4. Наклад 3000 пр.
Зам. 2–599.

Видавництво «Педагогічна преса».
Свідоцтво про реєстрацію серія ДК № 123 від 17.07.2000 р.
01004, Київ, вул. Басейна, 1/2.

ВАТ «Поліграфкнига».
03057, Київ-57, вул. Довженка, 3.

Су
Су
Сф

Те

Те
Те

3-14 **Загальна та неорганічна хімія: Підруч. для студ. вищ. навч. закладів: У 2-х ч. – Ч. I / О. М. Степаненко, Л. Г. Рейтер, В. М. Ледовських, С. В. Іванов. – К.: Пед. преса, 2002. – 520 с.: іл.**

ISBN 966-7320-18-9.

Ця книжка є першою частиною підручника із загальної та неорганічної хімії.

У ній викладено сучасні уявлення про будову атомів, молекул, твердих тіл і рідин, а також природу хімічного зв'язку (метод молекулярних орбіталей, метод валентних зв'язків, зонна теорія кристалів). Розглянуто основи термодинаміки і кінетики хімічних реакцій, а також теорії розчинів електролітичної дисоціації та окисно-відновних процесів.

Для студентів вищих навчальних закладів.

ББК 24.1я73

Те
ТеТе
ТеТе
Ти