

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЧЕРНІГІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ  
УНІВЕРСИТЕТ**

**В.М. ЧЕЛЯБІЄВА**

**Х  
І  
М  
І  
Я** **ЗАГАЛЬНА**

**ЧЕРНІГІВ 2011**

**Хімія** – це наука про склад, властивості і будову речовин та їх взаємні перетворення, про взаємозв'язок складу і будови речовин, про взаємодію, добування і використання речовин.

Основу продовольчих і непродовольчих товарів складають речовини. Вивчення основ загальної, неорганічної та аналітичної хімії сприяє розумінню взаємозв'язків між хімічним складом, фізико-хімічними властивостями сировини і матеріалів та товарознавчими характеристиками виробів з них, дозволяє забезпечити правильне зберігання і транспортування споживчих товарів, формує теоретичну базу і практичні навички для проведення якісного і кількісного аналізу продукції.

В розділі «Основи загальної хімії» розглянуті теоретичні уявлення та концепції, що становлять основу всієї системи хімічних знань.

## 1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА СТЕХІОМЕТРИЧНІ ЗАКОНИ ХІМІЇ

### 1.1. Основні поняття хімії

У 1860 році в м. Карлсруе відбувся перший міжнародний з'їзд хіміків, на якому були прийняті визначення таких понять, як атом, молекула і елемент. Сьогодні користуються наступними визначеннями:

– **атом** – електронейтральна частинка, яка складається з позитивно зарядженого ядра і негативно заряджених електронів, які рухаються навколо ядра. Це найменша частинка хімічного елемента, що зберігає його типові властивості (атом є хімічно неподільний). Ядро атома складається з протонів і нейтронів. Їх суму називають нуклонним числом атома. Вона приблизно дорівнює масі ядра в а.о.м., тому її також називають масовим числом атома. Кількість протонів – протонне число, співпадає з порядковим номером елемента в таблиці Д.І. Менделєєва. Сукупність атомів з однаковим протонним числом називається **хімічним елементом**;

– **молекула** – найменша частинка речовини, яка здатна самостійно існувати і має всі хімічні властивості речовини.

*Проста речовина* – форма існування хімічного елемента у вільному вигляді. Різниця між простою речовиною і хімічним елементом полягає в тому, що один і той же хімічний елемент може утворювати декілька простих речовин – *алотропних модифікацій*. Наприклад: хімічний елемент Фосфор утворює прості речовини білий, червоний, чорний фосфор, елемент Карбон – прості речовини алмаз і графіт; елемент Оксиген – прості речовини кисень і озон. Явище існування елемента у вигляді кількох простих речовин називається *алотропією*.

*Складна речовина* утворюється внаслідок взаємодії між атомами різних хімічних елементів, наприклад  $KCl$ ,  $HCl$ ,  $Na_2CO_3$  та ін.

Атоми хімічних елементів та речовини характеризуються певною масою, кількістю, об'ємом тощо. Абсолютні маси атомів і молекул надзвичайно малі.

Наприклад, маса атома вуглецю  $^{12}_6\text{C}$  складає  $1,99 \cdot 10^{-23}$  г, а однієї молекули  $\text{CO}_2$  –  $7,31 \cdot 10^{-23}$  г. Тому користуються поняттям відносної маси.

За **атомну одиницю маси** (а.о.м.) прийнята  $1/12$  маси атома ( $m_a$ ) ізотопу вуглецю  $^{12}_6\text{C}$ :  $1 \text{ а.о.м.} = 1,66 \cdot 10^{-24}$  г.

**Відносна атомна маса** ( $A_r$ ) хімічного елементу – маса атома ( $m_a$ ), виражена в атомних одиницях маси тобто:  $A_r = m_a / (1/12) m_a(^{12}_6\text{C}) = m_a / 1,66 \cdot 10^{-24}$ .

**Відносна молекулярна маса** ( $M_r$ ) – це маса молекули, виражена в атомних одиницях маси. Молекулярна маса речовини дорівнює сумі атомних мас елементів, що входять до складу молекули.

Обидві величини є безрозмірними і виражаються в безрозмірних одиницях. Наприклад: відносна молекулярна маса вільного хлору  $M_r(\text{Cl}_2) = 70,9$  а.о.м., атомна маса Хлору вдвічі менша –  $35,45$  г/моль, оскільки одна молекула хлору  $\text{Cl}_2$  містить два атом Хлору  $\text{Cl}_2 = 2\text{Cl}$ .

У хімічних розрахунках поряд із такими фізичними величинами як маса і об'єм, використовують **кількість речовини** – величина, яка пропорційна числу структурних одиниць, що містяться у речовині. Одиницею кількості речовини в хімії є *моль*.

**Моль** – кількість речовини, яка містить стільки атомів, молекул, йонів, електронів або інших структурних одиниць, скільки міститься атомів у  $12$  г ізотопу вуглецю  $^{12}_6\text{C}$ , а саме:  $6,023 \cdot 10^{23}$  (**число Авогадро**). Наприклад:  $1$  моль  $\text{O}_2$  містить  $1$  моль ( $6,023 \cdot 10^{23}$ ) молекул кисню і  $2$  моль ( $12,046 \cdot 10^{23}$ ) атомів Оксигену.  $1$  моль  $\text{CO}_2$  містить  $1$  моль атомів Карбону і  $2$  моль атомів Оксигену.

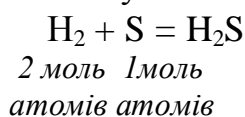
Маса  $1$  моля даної речовини в грамах має назву **молярної маси** ( $M$ ). Молярну масу вимірюють в г/моль (кг/кмоль).

Кількість молей простої чи складної речовини  $\nu$  знаходять із відношення маси цієї речовини до його молярної маси:

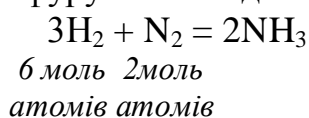
$$\nu = \frac{m}{M}, \quad (1.1) \quad \text{або} \quad \nu = \frac{N}{N_A}, \quad (1.2),$$

де  $N$  – число частинок речовини,  $N_A$  – число Авогадро.

**Хімічним еквівалентом елементу** ( $E$ ) називається така його кількість, яка сполучається без залишку з одним молем атомів Гідрогену або заміщує таку саму кількість атомів Гідрогену в хімічних реакціях. Величина обернена еквіваленту називається **основністю** ( $n_e$ ). Наприклад:



Бачимо, що з  $1$  молем атомів Гідрогену без залишку сполучається  $1/2$  моль атомів Сульфуру. Таким чином, еквівалент Сульфуру  $E_S$  складає  $1/2$ , а  $1$  моль сульфуру містить два еквіваленти,  $n_e = 2$ .



Бачимо, що з  $1$  молем атомів Гідрогену без залишку сполучається  $1/3$  моль атомів Нітрогену. Таким чином, еквівалент Нітрогену  $E_N$  складає  $1/3$ , а  $n_e = 3$ .

**Еквівалентною масою (або молярною масою еквіваленту)  $m_e$**  називається маса одного еквівалента елементу (речовини). Таким чином, число еквівалентів виражають у молях, а еквівалентну масу – у г/моль.

$$\text{Для простих речовин: } m_e = M/(B \cdot n), \quad (1.3)$$

де  $M$  – молярна маса простої речовини, г/моль;  $B$  – валентність елементу, який складає просту речовину,  $n$  – число атомів елементу у простій речовині. Наприклад:  $m_e(\text{O}_2) = 32/(2 \cdot 2) = 8$  г/моль.

Для складних речовин:

$$m_e(\text{оксиду}) = M_{\text{окс}} / (B \cdot n), \quad (1.4)$$

де  $M_{\text{окс}}$  – молярна маса оксиду, г/моль;  $B$  – валентність металу або неметалу, який утворює оксид,  $n$  – кількість атомів металу або неметалу, який утворює оксид. Наприклад,  $m_e(\text{CaO}) = M/(2 \cdot 1) = 56/2 = 28$  г/моль.

$$m_e(\text{кислоти або основи}) = M/n, \quad (1.5)$$

де  $M$  – молярна маса кислоти або основи, г/моль;  $n$  – основність кислоти (кількість атомів водню) або кислотність основи (кількість гідроксильних груп). Наприклад,  $m_e(\text{H}_2\text{SO}_4) = M/2 = 98/2 = 49$  г/моль;  $m_e(\text{Ca(OH)}_2) = M/2 = 74/2 = 37$  г/моль.

$$m_e(\text{солі}) = M_{\text{солі}} / B \cdot n, \quad (1.6)$$

де  $M_{\text{солі}}$  – молярна маса солі, г/моль;  $B$  – валентність металу, який входить до складу солі,  $n$  – кількість атомів металу. Наприклад,  $m_e(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = M/(2 \cdot 3) = 342/6 = 57$  г/моль.

$$m_e(\text{йону}) = M_{\text{йону}} / z, \quad (1.7)$$

де  $M_{\text{йону}}$  – молярна маса йону, г/моль;  $z$  – заряд йону.

Наприклад:  $m_e(\text{SO}_4^{2-}) = M/2 = 98/2 = 48$  г/моль.

Масу еквівалентну речовини можна розрахувати, як суму еквівалентних мас йонів. Наприклад:  $m_e(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = m_e(\text{Al}^{3+}) + m_e(\text{SO}_4^{2-}) = 27/3 + 98/2 = 57$  г/моль.

Еквівалент речовини можна розрахувати з виразу  $E = m_e/M$ , а число еквівалентів – з виразу  $v_e = m/m_e$ , основність –  $n_e = M/m_e$ . Наприклад, еквівалент сполуки (E)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = m_e(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)/M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 1/6$ , а число еквівалентів ( $n_e$ )  $= m_e(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)/M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 6$ .

Еквівалент і еквівалентна маса – величини змінні, вони залежать від характеру реакції:

а)  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KOH} = \text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  оскільки в молекулі кислоти заміщується лише один атом Гідрогену, то  $m_e(\text{кислоти}) = M/1 = 98$  г/моль,

$$E(\text{кислоти}) = m_e/M = 98/98 = 1$$

б)  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  оскільки атоми Калію заміщується два атоми Гідрогену сульфатної кислоти, то  $m_e(\text{кислоти}) = M/2 = 49$  г/моль;

$$E(\text{кислоти}) = m_e/M = 49/98 = 1/2.$$

**Еквівалентним об'ємом** називається об'єм, який займає за даних умов один еквівалент газоподібної речовини. Обчислити еквівалентний об'єм газоподібної речовини можна за формулою:

$$V_e = V_m / (B \cdot n), \quad (1.8)$$

де  $V_m$  – молярний об'єм газу, л/моль;  $B$  – валентність елементу, який складає газоподібну просту речовину, або неметалу, в складі газоподібного

кислотного оксиду,  $n$  – число атомів елементу у простій речовині або неметалу у складі кислотного оксиду. Наприклад:  $V_e(\text{O}_2) = 22,4/(2 \cdot 2) = 5,6 \text{ л/моль}$ ;  $V_e(\text{N}_2\text{O}) = 22,4/(1 \cdot 2) = 11,2 \text{ л/моль}$ .

## 1.2. Основні закони хімії

**Закон збереження маси речовин.** Михайло Васильович Ломоносов у 1748 році, а пізніше Антуан Лавуазьє встановили: *«Маса речовин, які вступають у реакцію, дорівнює масі речовин, що утворюються в результаті реакції».*



**Ломоносов Михайло Васильович**, (1711-1765 р.р.). Народився у селянській родині. У 1745 р. став професором хімії. Він створив першу хімічну лабораторію в Росії. Наукові інтереси Ломоносова М.В. енциклопедичні: він займався хімією, фізикою, астрономією, мінералогією, геологією та ґрунтознавством, географією, картографією, збагатив їх своїми відкриттями і став засновником нових наук (фізичної хімії та ін.); створив нові прилади для геодезії, мінералогії та ін. Поряд з природничими науками займався літературою, стилістикою російської мови, історією. М.В. Ломоносов відомий як художник. Він створив мозаїчне панно «Полтавська битва»

**Антуан Лоран Лавуазьє**, (1743-1794 р.р.), французький хімік, народився у родині юристів, один із засновників сучасної хімії. Застосовував методи кількісного аналізу в хімії, дослідив роль кисню в процесах горіння, окиснення, дихання. А. Лавуазьє був ініціатором і одним з розробників нової хімічної номенклатури. Автор класичного курсу «Начальний підручник хімії». Під час Французької революції за рішенням суду революційного трибуналу як генеральний відкупщик був гільйотинований у числі інших відкупщиків.



Закон збереження маси речовин є одним із основних законів природи. Він окремий випадок більш загального закону збереження матерії й енергії. Німецький фізик Альберт Ейнштейн довів, що між масою і енергією існує взаємозв'язок:  $E = \Delta mc^2$ , (1.9)

де  $E$  – енергія,  $m$  – маса,  $c$  – швидкість світла ( $3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$ ).

Згідно з цим законом зміні маси на величину  $\Delta m$  відповідає певна зміна енергії.

Сучасне формулювання закону збереження маси речовин математично виражається таким чином:  $\Sigma m = \Sigma m_1 + \Sigma m_2$ , (1.10)

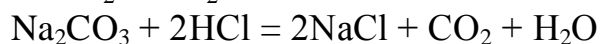
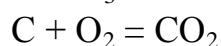
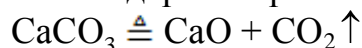
де  $\Sigma m$  – маса всіх вихідних речовин;  $\Sigma m_1$  – маса продуктів реакції;  $\Sigma m_2$  – маса всіх видів випромінювання.

**Закон постійності складу речовин** сформульований у кінці XVIII століття французьким хіміком Жаном Прустом: *«Кожна індивідуальна молекулярна хімічна сполука має сталий якісний і кількісний склад, незалежно від способу її добування».*



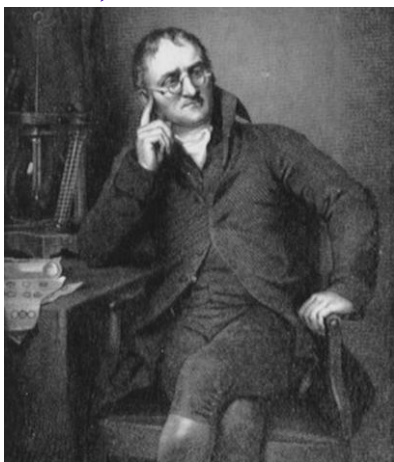
**Пруст Жозеф Луї**, (1754-1826 р.р.), французький хімік, народився у родині аптекаря. Отримав хімічну освіту у Парижському університеті. На запрошення іспанського короля Карла III працював професором кафедри хімії у Сеговії, а потім Мадриді. Самим видатним науковим досягненням Ж. Пруста стало відкриття закону постійності складу. Завдяки тому, що дослідження Ж. Пруста відзначались винятковою точністю для свого часу, цей закон отримав визнання більшості хіміків, зайняв важливе місце в хімічній теорії періоду класичної хімії.

Наприклад,  $\text{CO}_2$  можна одержати різними способами:



Закон постійності складу речовини відіграв дуже важливу роль в розвитку хімічної науки, але він не є всезагальним і має істотні обмеження: поряд із сполуками зі сталим складом – **дальтонідами**, існують сполуки немалекулярної структури, які мають змінний склад – **бертоліди**:  $\text{TiH}_{1-2}$ ,  $\text{TiC}_{0.6-1}$  і ін. Багато таких сполук серед оксидів, сульфідів, нітридів.

**Закон простих вагових (кратних) відношень** сформульований Джоном Дальтоном: *«Якщо два елементи утворюють між собою кілька хімічних сполук, то на одну й ту ж масову частину одного елемента, припадають такі масові частини іншого елемента, які відносяться між собою як прості цілі числа».*



**Джон Дальтон** (1766-1844), англійський хімік і фізик, засновник хімічного атомізму. Відкрив закон кратних відношень, ввів поняття «атомна вага», першим визначив атомні маси ряду елементів. Відкрив ряд газових законів, які тепер названі його ім'ям. Першим описав дефект зору, яким сам страждав, і який пізніше назвали дальтонізмом.

Наприклад: а) CO і б) CO<sub>2</sub>

а) CO: 12м.ч. "C" – 16м.ч. "O"

1 м.ч. – x<sub>1</sub>

x<sub>1</sub> = 1,3

б) CO<sub>2</sub> 12 м.ч. "C" – 32 м.ч. "O"

1 м.ч. – x<sub>2</sub>

x<sub>2</sub> = 2,6

Масові кількості кисню у цих сполуках відносяться як невеликі цілі числа: 1,3 : 2,6 = 1 : 2

**Закон простих об'ємних відношень або газовий закон Жозефа Луї Гей-Люссака** сформульований у 1808 р.: *«За однакових умов об'єми газів, що вступають в реакцію, відносяться між собою та до об'ємів газів, що утворились в результаті реакції, як прості цілі числа».*



**Жозеф Луї Гей-Люссак**, (1778 –1850 р.р.), французький фізик і хімік. Наукові роботи Ж. Гей-Люссака відносяться до різних областей хімії. Незалежно від Д. Дальтона він відкрив один з газових законів – закон теплового розширення газів, який пізніше отримав його ім'я. Сумісно з німецькими дослідниками встановив склад води, показав, що співвідношення водню і кисню в її молекулі дорівнює 2:1. Ж. Гей-Люссак відкрив закон об'ємних відношень, довів, що хлор – це елемент а не кисневмісна сполука, встановив елементарний характер калію та натрію, фосфору та сірки, дослідив синильну кислоту, встановив її склад за отриманими результатами розробив концепцію водневих кислот, отримав і вивчив диціан, тим самим заклавши основу для розвитку теорії складних радикалів.

Наприклад: 
$$2\text{H}_2\text{S}_{(г)} + 3\text{O}_{2(г)} = 2\text{SO}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$$
$$2V : 3V \qquad 2V : 2V$$

На підставі рівняння можна робити різні розрахунки.

**Закон еквівалентів** був експериментально встановлений німецьким вченим В. Ріхтером (1792 р.), а остаточно сформульований Джоном Дальтоном у 1803 р.: *«Хімічні елементи і речовини реагують між собою у масових кількостях, пропорційних їхнім еквівалентам (еквівалентним масам)».*

**Ієремия Вениамин Ріхтер**, (1762-1807 р.р.), німецький хімік, народився в Сілезії. У своїх наукових роботах прагнув знайти математичні залежності в хімічних реакціях. В роботі «Начала стехіометрії або спосіб вимірювання хімічних елементів» показав, що при утворенні сполук елементи вступають у взаємодію у строго визначених пропорціях, які пізніше назвали еквівалентами. Ввів поняття «стереохімія», як похідне від грецьких слів stoicheion – основа, елемент і metreo – вимірюю, що повинно було значити вимірювання відношень, в яких хімічні елементи реагують один з одним. Привів перші в історії хімії кількісні рівняння реакцій.



Математично закон записується так:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{m_{e1}}{m_{e2}}, \quad (1.11)$$

де  $m_1, m_2$  – маси елементів або речовин (г), а  $m_{e1}, m_{e2}$  – еквівалентні маси (г/моль).

**Закон Амедео Авогадро:** «В однакових об'ємах різних газів за однакових умов (тиск, температура) міститься однакова кількість молекул».



**Амедео Авогадро** (1776-1856 р.р.), італійський вчений фізик і хімік, народився в Турині. Основні роботи А. Авогадро присвячені молекулярній фізиці. Він висунув молекулярну гіпотезу будови речовин, встановив один із газових законів, який пізніше назвали законом Авогадро. Виходячи з цього закону, вчений розробив метод визначення молекулярної і атомної ваги. Ім'ям А.Авогадро назвали універсальну сталу – число молекул в одному молі ідеального газу (число Авогадро).

Однакова кількість молекул будь-якого газу за однакових умов займає однаковий об'єм. Цей об'єм називається молярним об'ємом газу ( $V_m$ ) і за нормальних умов ( $0^\circ\text{C}$ ,  $P=101,3$  кПа) дорівнює 22,4 л, таким чином 1 моль будь-якого газу за нормальних умов (н.у.) займає 22,4 л/моль або 0,0224 м<sup>3</sup>/моль. Користуючись цим законом, кількість молей газу в певному об'ємі за н.у., можна розрахувати за формулою:

$$\nu = \frac{V}{V_m}, \quad (1.12)$$

де  $V$  – об'єм газу за нормальних умов, л;

$V_m$  – молярний об'єм газу, л/моль.

Якщо газ знаходиться за умов, які відрізняються від нормальних, використовують рівняння Бойля-Маріота для приведення його до нормальних умов:

$$PV/T = P_0V_0/T_0, \quad (1.13)$$

де  $P_0, V_0, T_0$  – нормальні умови, при цьому  $T_0 = 273$  К;  $P_0 = 101325$  Па або 101,325 кПа;  $P, V, T$  – задані умови.

Молярну масу газу можна визначити за рівнянням Клапейрона-Менделєєва:

$$PV = \frac{m}{M}RT, \quad (1.14)$$

де  $m$  – маса, г;  $M$  – молекулярна маса, г/моль;  $R$  – універсальна газова стала, що дорівнює 8,31 Дж/(моль·К);  $P$  – тиск, Па;  $V$  – об'єм, м<sup>3</sup>;  $T$  – абсолютна



температура,  $K$ . Інші значення  $R = 62360$  [мм рт. ст.·мл/(моль· $K$ )] або  $R = 0,082$  [атм·л/(моль· $K$ )].

Можна розрахувати молярну масу газу ( $M_1$ ) через його відносну густину:

$$M_1 = D \cdot M_2, \quad (1.15)$$

де  $D$  – відносна густина газу;  $M_2$  – молярна маса газу, за яким визначена відносна густина, найчастіше це водень (тоді  $M_2=2$ ) або повітря (тоді  $M_2=29$ ).

#### Контрольні запитання.

1. Дайте визначення поняттям: атом, молекула, елемент, проста та складна речовина, моль, мольний об'єм газу.
2. Дайте визначення поняттям хімічний еквівалент і еквівалентна маса. Розрахуйте  $E$ ,  $n_e$ ,  $m_e$  для речовин  $H_3PO_4$ ,  $MgO$ ,  $(CuOH)_2CO_3$ ,  $KHSO_4$ ,  $O_2$ .
3. Закон еквівалентів і його математичний вираз.
4. Сформулюйте закон простих вагових (кратних) відношень, проілюструйте закон на прикладі оксидів Нітрогену:  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $N_2O_3$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_5$ .
5. Закон збереження маси речовин М.В. Ломоносова і його розвиток у роботах А.Л. Лавуаз'є. Історичне значення цього закону.
6. Закон простих об'ємних відношень або газовий закон Гей-Люссака. Проілюструйте на прикладі реакції:  $NH_{3(g)} + O_{2(g)} \rightarrow NO_{(g)} + H_2O_{(g)}$ .
7. Закон сталості складу. Якісний і кількісний склад речовини. Дальтоніди і бертоліди. Навести приклади.
8. Закон А. Авагадро. Який об'єм займає 1 моль газу за н.у.?
9. Користуючись яким законом можна привести об'єм газу до н.у.?
10. Наведіть всі можливі математичні вирази, за якими можна розрахувати кількість молів простої або складної речовини (в тому числі газоподібної).

## 2. ТЕОРІЯ БУДОВИ АТОМІВ ТА ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН

### 2.1 Історія розвитку теорії про будову атомів. Сучасна теорія будови атомів. Квантова або хвильова механіка. Квантові числа

Перша модель атома була запропонована в 1903 р. Дж. Томсоном. За його гіпотезою атом мав вигляд суцільної позитивно зарядженої сфери, в якій розміщені незначні за розмірами негативно заряджені електрони.

Велику роль у встановленні складної природи атома відіграло відкриття і вивчення радіоактивності. Здатність деяких елементів випромінювати невидимі для ока промені, які спричиняють почорніння фотографічних пластинок, проходять крізь речовини, йонізують повітря, називається радіоактивністю, а відповідні елементи – радіоактивними. У 1899 р. англійський фізик **Ернест Резерфорд** встановив, що *радіоактивні промені є неоднорідними і складаються із  $\beta$ -променів (потік електронів),  $\alpha$ -променів (потік позитивно заряджених частинок з масою атома гелію  ${}^4_2\text{He}$ ),  $\gamma$ -променів (електромагнітні хвилі з  $\lambda=4\cdot 10^{-11} \dots 2\cdot 10^{-9}\text{м}$ ).*

В 1911 р. **Е. Резерфорд** запропонував планетарну модель атома (рис. 2.1): *в центрі – позитивно заряджене ядро, маса якого майже дорівнює масі атома, навколо ядра подібно до планет сонячної системи рухаються електрони, число яких дорівнює позитивному заряду ядра. Під час руху навколо ядра відцентрова сила урівноважується силою притягнення електронів до ядра.*

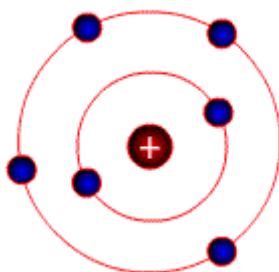


Рисунок 2.1 – Планетарна модель атома.

Вивчаючи характеристичні рентгенівські спектри (фотонне випромінювання з дискретним енергетичним спектром, яке виникає при зміні енергетичного стану електронів атома,  $\lambda=10^{-7}\text{-}10^{-14}\text{ м}$ ) різних хімічних елементів, **Генріх Мозлі** в 1913 р. встановив, що *корінь квадратний з частоти ( $\nu=1/\lambda$ ) певних ліній однакових серій характеристичного рентгенівського спектра прямо пропорційна порядку номеру елемента в періодичній системі:  $\sqrt{1/\lambda} = a \sqrt{Z - b}$ , де  $a$  і  $b$  – сталі величини;  $\lambda$  – довжина хвилі власного випромінювання елемента з порядковим номером  $Z$ . Цей закон дав змогу визначити точні значення порядкових номерів для елементів.*

Німецький фізик **Макс Планк**, вивчаючи природу випромінювання нагрітих твердих тіл, висловив припущення, що *енергія випромінюється і поглинається не безперервно, а певними порціями – квантами, пропорційними частоті коливань*. Величину кванта енергії можна обчислити із рівняння

Планка:  $E = h\nu$  де  $E$  – кількість енергії з частотою коливань  $\nu$ ;  $h$  – стала Планка –  $6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с.

Подальшого розвитку планетарна теорія будови електронної оболонки атому набула в роботах датського фізика **Нільса Бора**. У 1913 р. він сформулював основні положення своєї теорії будови атомі у вигляді постулатів:

1. Електрон рухається навколо ядра тільки по певних колових орбітах, які називаються стаціонарними, або квантовими, не випромінюючи і не поглинаючи енергії;
2. Якщо електрон переміщується з більш віддаленої на ближчу до ядра стаціонарну орбіту, випромінюється квант, енергія якого дорівнює різниці енергії електрона на цих орбітах:  $h\nu = E_2 - E_1$ , якщо навпаки електрон переміщується з ближньої на більш віддалену від ядра стаціонарну орбіту, поглинається квант.

Стан, що відповідає найменшому запасу енергії атома, називається основним. Перехід електрона на більш віддалену від ядра орбіту називається збудженням. Перехід атома із збудженого у основний стан супроводжується випромінюванням кванта енергії (рисунок 2.2).

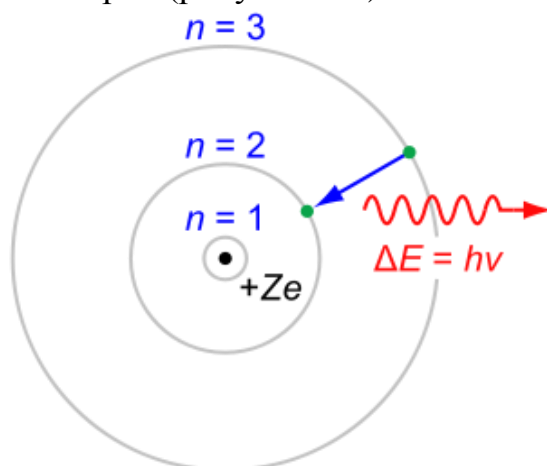


Рисунок 2.1 – Схема переходу атома на орбіту з випромінюванням енергії.

Розраховані Бором на основі своєї теорії частоти ліній у спектрі атомарного водню збігались з експериментальними. Отже теорія будови атома Н. Бора не лише пояснювала фізичну природу атомних спектрів, як наслідок переходу атомних електронів з однієї орбіти на іншу, а й давала змогу їх розраховувати. Але до багатоелектронних атомів теорію Бора не вдавалось застосувати. Описати рух електронів багатоелектронних атомів можна за допомогою сучасної теорії будови атомів – квантовій або хвильовій механіці.

**Квантова механіка** – це система понять та рівнянь, якими необхідно користуватися замість законів і рівнянь класичної фізики, щоб описати поведінку і властивості атомних об'єктів.

#### **Рівняння Луї де Бройля.**

У 1924 р. Луї де Бройль припустив, що *корпускулярно-хвильова двоїстість (дуалізм) – це властивість матерії*. Рух будь-якої матеріальної

частинки можна розглядати як хвильовий процес і для нього справедливе співвідношення:  $\lambda = h/mv$ , де  $m$  і  $v$  – маса і швидкість руху частинки (електрону);  $h$  – стала Планка;  $\lambda$  – довжина хвилі. Це математичний вираз дуалізму "хвиля-частинка". Будь-якій частинці з масою  $m$ , яка рухається із швидкістю  $v$ , відповідає хвиля довжиною  $\lambda$  і, навпаки – полю, яке характеризується довжиною хвилі  $\lambda$ , відповідає мікрочастинка з масою  $m$ .

Стосовно до електрона (потoku електронів), ця гіпотеза була підтверджена у 1927 р. К. Девіссоном і Р. Джермером (США) дослідами з дифракції пучка електронів на кристалі нікелю. З того часу квантова механіка розглядає електрон як частинку і як хвилю.

Дифракція електронів, тобто відхилення від прямолінійного розповсюдження біля краю перешкоди, яка розташована на шляху руху електронів, використовується в електронних мікроскопах.

### **Принцип невизначеності Гейзенберга**

В. Гейзенберг (1927р., німецький фізик) запропонував принцип невизначеності: *для мікрочастинки атомного масштабу не можливо одночасно встановити координати і швидкість її руху*. Математично це виглядає таким чином:  $\Delta x \cdot \Delta v_x \geq h/m$ . Добуток невизначеності положення ( $\Delta x$ ) і швидкості ( $\Delta v_x$ ) руху частинки не може бути меншим величини  $h/m$ . Пояснимо цей важливий принцип більш детально. Припустимо, що ми вирішили чітко зафіксувати точне положення електрону. Для спостереження за ним потрібно використати джерело випромінювання, як, наприклад, для визначення положення предмету в темній кімнаті потрібен промінь ліхтарика. Однак промінь ліхтарика на предмет суттєво не вплине, а от поглинання кванту світла електроном змінить його швидкість і, як наслідок, енергетичний стан (це ніби промінь ліхтарика пересунув предмет у кімнаті). Промінь відіб'ється від електрону і повернеться до спостерігача, сповістивши про місце знаходження електрону, але не про його швидкість. Якщо визначати енергію (швидкість) електрону за відомими формулами ( $v = hv/mc$ ), вимірюючи частоту ( $\nu$ ) його коливання, то ми зможемо визначити положення електрону не точніше, ніж довжина хвилі.

Висновок: властивості елементарних частинок не можуть бути описані лише з хвильової або лише з корпускулярної точки зору. Електрон – мікрочастинка, тому неможливо відтворити траєкторію його руху в атомі і неможливо створити наочно модель атома, яка б відповідала характеру цього руху. Можна лише вказати область навколо ядерного простору, у якому більш ймовірно існує електрон.

Тому, вводиться поняття про електронну хмару з ймовірністю  $\psi^2$  знаходження електрона в даній точці простору або у елементі об'єму  $dV$  навколо ядра  $\psi^2 dV$ .

### **Хвильове рівняння Ервіна Шредінгера.**

В 1926 р. австрійській вчений Е. Шредінгер запропонував хвильове рівняння, яке у квантовій механіці відіграє таке ж значення, як закони Ньютона у класичній механіці.

Це рівняння зв'язує хвильову функцію  $\psi$  з потенціальною енергією електрону  $U$  та його повною енергією  $E$ :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d^2\psi}{dz^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} (E - U) \psi = 0$$

де  $m$  – маса електрона,  $h$  – стала Планка;  $x, y, z$  – координати тримірного простору, які визначають положення електрона у атомі, якщо ядро атома знаходиться на початку координат;  $U$  – потенціальна енергія електрона (електростатична взаємодія електрона з ядром, яка залежить від відстані електрона від ядра, тобто від координат  $x, y, z$ );  $\psi$  – функція координат  $x, y, z$ .

Це рівняння – стаціонарне (не залежить від часу) і нерелятивне (не враховує залежність маси електрона від швидкості його руху – більш детально розглядається у курсі фізики). В процесі розв'язання рівняння знаходять значення хвильової функції  $\psi$  в різних точках навколо ядерного простору. Квадрат цієї функції  $\psi^2$  є пропорційним імовірності перебування електрона в даному елементарному об'ємі з координатами  $x, y, z$ . Отже, квантова механіка не визначає положення електрона в навколо ядерному просторі та його швидкість, а визначає лише ймовірність перебування електрона в певному елементарному об'ємі та його енергію.

Розподіл ймовірностей перебування електрона в навколоядерному просторі зображають у вигляді електронної хмари, густина якої в різних ділянках пропорційна ймовірності перебування електрона. Електронна хмарка в принципі нескінченна, але можна виділити таку її частинку, де перебування електрона найбільш ймовірне. Цю область простору називають *орбіталлю*.

Розв'язок хвильового рівняння дає нескінченне число значень функцій  $\psi$  ( $\psi_1, \psi_2, \psi_3 \dots \psi_n$ ), з яких потрібно вибрати такі, які дійсні, скінченні і відповідають цілком певним значенням енергії  $E_1, E_2, E_3 \dots E_n$ . Кожний з вибраних таким чином розв'язків відповідає певній орбіталі. Найважливіші характеристики орбіталей (енергія, форма, розміщення в просторі) визначаються **квантовими числами**, які вводяться при розв'язанні хвильового рівняння.

**Головне квантове число  $n$**  – характеризує рівень енергії у полі ядра і відстань цього рівня від ядра. Для атома водню:  $E = -13,6 (1/n^2) eV$ .

Головне квантове число приймає значення цілих чисел:  $n = 1, 2, 3, 4 \dots \infty$  (від одиниці до нескінченності, що відповідає стану йонізації, тобто відриву електрона від атома). Його позначають також літерами, наприклад:  $n = 1(K), n = 2(L), n = 3(M), n = 4(N), n = 5(O), n = 6(P)$ .

**Побічне, орбітальне або азимутальне квантове число  $l$**  визначає енергію енергетичного підрівня, характеризує форму орбіталі (азимутальне, від арабського "аз мутус" – шлях, траєкторія руху). Приймає значення від 0 до  $(n-1)$ . Має такі літерні позначення:

$$l \quad 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4$$

$$s \quad p \quad d \quad f \quad g$$

(зі спектроскопії: s (sharp) – різкий; p (principal) – головний; d (diffuse) – дифузний; f (fundamental) – фундаментальний).

s-орбіталь має форму кулі, p-орбіталь – гантелеподібну, d-орбіталь має вигляд чотирьох об'ємних пелюстків, f-орбіталь – шість пелюсток (рис. 2.3 а, б).

**Магнітне квантове число  $m_l$**  – характеризує орієнтацію орбіталі у магнітному полі на даному енергетичному підрівні (момент імпульсу є вектором) або просторове розміщення орбіталей відносно магнітної осі атома і приймає значення: від  $+l$  через 0 до  $-l$ ; або  $m_l$  визначає значення проекції орбітального моменту кількості руху ( $M$ ) на виділений напрямок (наприклад, на вісь z):  $M_z = (h/2\pi)m_l$

Число орбіталей з даним значенням  $l$  може бути  $(2l+1)$ .

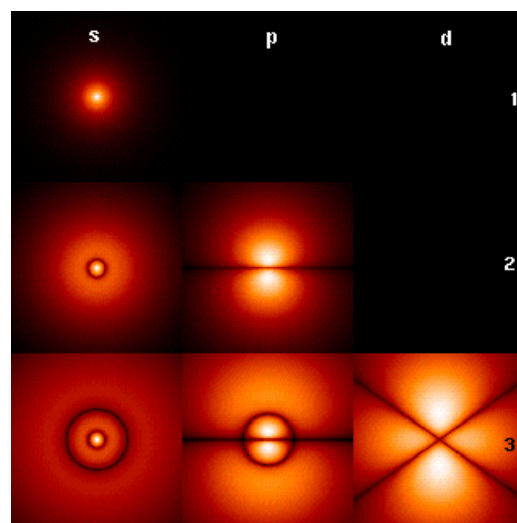
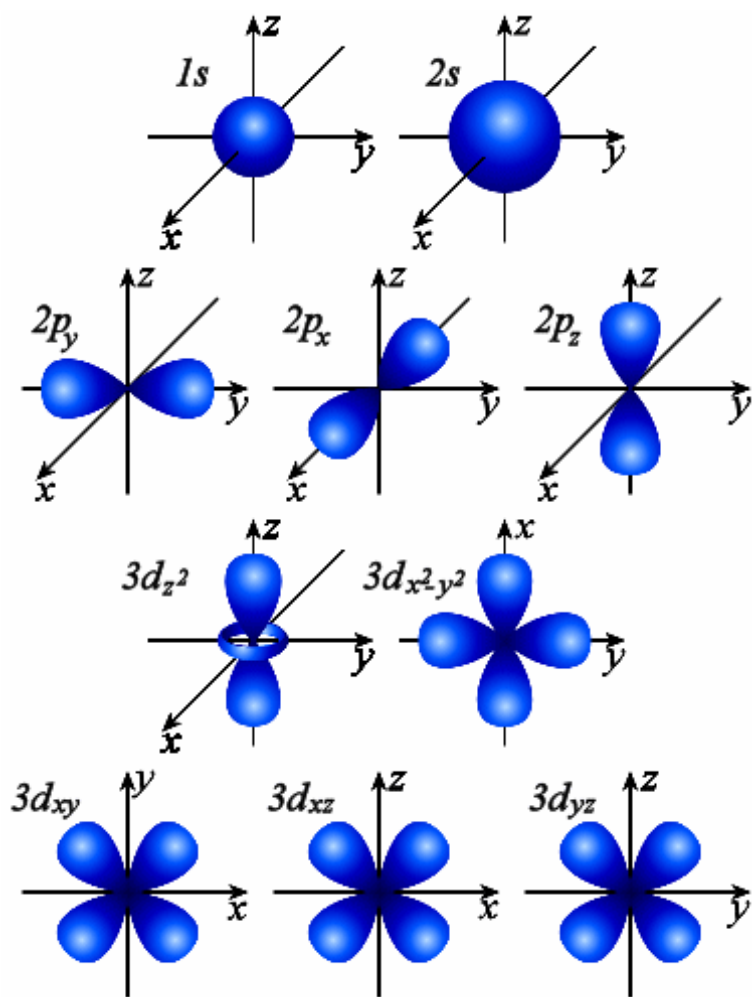
Орбітальне квантове число	Магнітне квантове число	Кількість орбіталей з даним значенням
$l$	$m_l$	$l$
0	0	1
1	1; 0; -1	3
2	2; 1; 0; -1; -2	5
3	3; 2; 1; 0; -1; -2; -3	7

Орбіталі з однаковою енергією називаються виродженими. Наприклад, p – стан вироджений тричі. Загальне число орбіталей даного енергетичного рівня дорівнює  $n^2$ .

Таким чином, енергетичні рівні (оболонки), які характеризуються головним квантовим числом  $n$ , розщепляються на енергетичні підрівні, що характеризуються орбітальним квантовим числом  $l$ . Кожний підрівень складається з певної кількості орбіталей, їх число  $(2l + 1)$ . Число електронів на кожній орбіталі визначається формулою  $2(2l + 1)$ . Наприклад:

Головне квантове число, $n$	Орбітальне квантове число, $l$	Число орбіталей на даному енергетичному підрівні, $2l+1$	Число орбіталей на даному енергетичному рівні, $n^2$	Число електронів на даному енергетичному підрівні, $2(2l+1)$	Загальне число електронів на енергетичному рівні, $2n^2$
1	0 (s)	1	1	2	2
2	0 (s) 1 (p)	1 3	4	2 6	8
3	0 (s) 1 (p) 2 (d)	1 3 5	9	2 6 10	18
4	0 (s) 1 (p) 2 (d) 3 (f)	1 3 5 7	16	2 6 10 14	32

Спінове квантове число  $m_s$  – характеризує обертання електрона навколо власної вісі. Воно має два значення:  $+1/2$  і  $-1/2$  (рисунок 2.4).



а – просторова орієнтація орбіталей,

б – форма орбіталей

Рисунок 2.3 – . Форма і просторова орієнтація s-, p-, d- орбіталей,

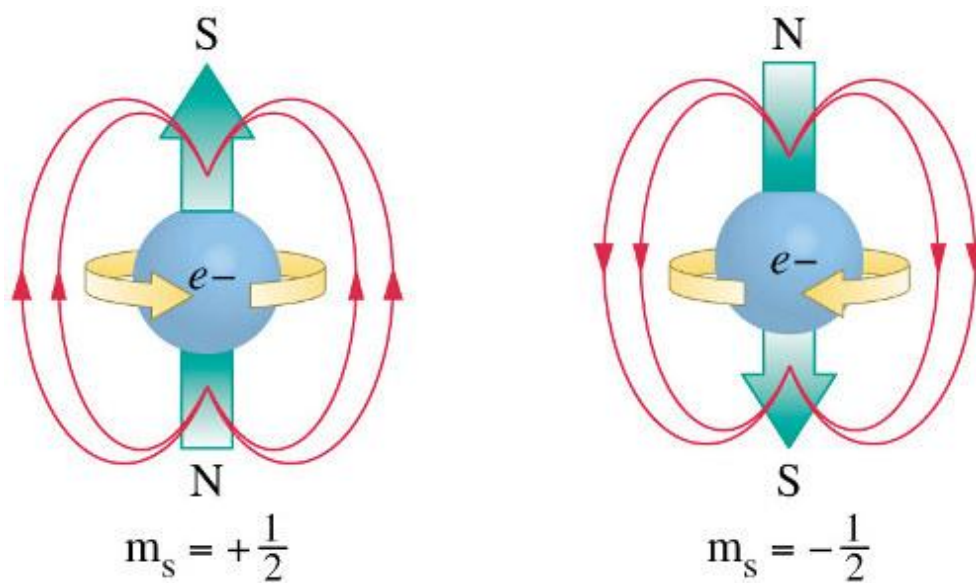


Рисунок 2.4 – Обертання електрона навколо своєї вісі.

## 2.2 Атомні орбіталі і принципи їх заповнення електронами

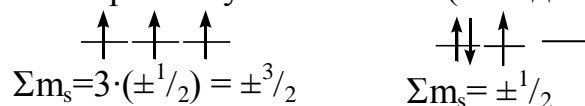
Атомна орбіталь характеризує ту частину простору навколо ядра, у якому найбільш вірогідне знаходження електрона.

В 1925 році В. Паулі формулює найважливіший принцип: «в атомі не може бути навіть двох електронів, які мають однакове значення усіх квантових чисел». Будь-які два електрони повинні відрізнятися хоча б значенням одного квантового числа. Це означає, що на одній орбіталі може знаходитися лише два електрони.

Порядок заповнення орбіталей підкоряється, правилам Гунда (Хунда) і В.М. Клечковського. В основі цих правил лежить принцип послідовного заповнення АО в міру зростання енергії.

**Правило Гунда:** електрони даного енергетичного підрівня прагнуть зайняти максимальне число АО (енергетичних місць), щоб спінове квантове число було максимальним.

Наприклад, при заселенні еквівалентних орбіталей ( $p_x, p_y, p_z$ ) меншій енергії відповідає паралельне розташування спінів (випадок (а), але не (б)):



а

б

**Правила В.М. Клечковського:** АО заповнюються електронами у порядку послідовного зростання суми квантових чисел ( $n+l$ ) – **перше правило**; при однакових значень суми ( $n+l$ ) спочатку заповнюються АО з меншим значенням  $n$ , тобто у порядку послідовного збільшення головного квантового числа - **друге правило**.

Наприклад:

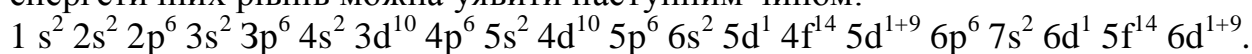
Підрівні				Підрівні			
1s	$n+l=1$	$n=1$	$l=0$	6s	$n+l=6$	$n=6$	$l=0$
2s	$n+l=2$	$n=2$	$l=0$	4f	$n+l=7$	$n=4$	$l=3$
2p	$n+l=3$	$n=2$	$l=1$	5d	$n+l=7$	$n=5$	$l=2$
3s	$n+l=3$	$n=3$	$l=0$	6p	$n+l=7$	$n=6$	$l=1$
3p	$n+l=4$	$n=3$	$l=1$	7s	$n+l=7$	$n=7$	$l=0$
4s	$n+l=4$	$n=4$	$l=0$	5f	$n+l=8$	$n=5$	$l=3$
3d	$n+l=5$	$n=3$	$l=2$	6d	$n+l=8$	$n=6$	$l=2$
4p	$n+l=5$	$n=4$	$l=1$	7p	$n+l=8$	$n=7$	$l=1$
5s	$n+l=5$	$n=5$	$l=0$				
4d	$n+l=6$	$n=4$	$l=2$				
5p	$n+l=6$	$n=5$	$l=1$				

Таким чином, заповнення АО відбувається в порядку зростання їх енергії:  $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f \leq 5d < 6p < 7s < 5f \approx 6d < 7p$ .



### Електронні формули елементів.

Розміщення електронів на енергетичних рівнях і підрівнях називається електронною конфігурацією. Запис електронних конфігурацій (*електронних формул*) здійснюють таким чином: вказують значення головного квантового числа, потім – літерами s, p, d, f – значення орбітального квантового числа, а зверху справа над літерою – число електронів на даному підрівні. Наприклад, запис  $2p^4$  означає, що на другому енергетичному рівні на p-підрівні знаходиться чотири електрони. Послідовність заповнення електронами орбіталей різних енергетичних рівнів можна уявити наступним чином:



При складанні електронних формул користуються наступним алгоритмом:

- число електронів, які розташовуються на енергетичних рівнях атому дорівнює заряду ядра  $i$ , відповідно, порядковому номеру елемента. Наприклад, число електронів, які розташовані на енергетичних рівнях Алюмінію дорівнює 13, адже заряд ядра і порядковий номер алюмінію 13;
- внутрішні енергетичні підрівні, які розташовані ближче до ядра, заповнюються максимально для них можливим числом електронів, а зовнішні енергетичні підрівні можуть бути незавершеними;
- зовнішній рівень, який буде не заповнений до кінця, можна визначити за номером періоду. Якщо елемент розташований у 4 періоді, то підрівні 4 рівня (4s, 3d, 4p) можуть бути незавершеними. Наприклад, для Алюмінію маємо  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$  (1s, 2s, 2p, в даному випадку внутрішні енергетичні рівні, заповнені повністю; останній 13-ий електрон знаходиться на незаповненому повністю зовнішньому енергетичному рівні).

Важливе значення мають валентні електрони, які приймають участь в утворенні хімічних зв'язків. Як правило, це електрони або тільки зовнішнього рівня, що заповнюється, або електрони зовнішнього і передзовнішнього рівня (d), якщо передзовнішній рівень не заповнений повністю. Наприклад, у розглянутому випадку з Алюмінієм  $^{+13}\text{Al } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ , валентними є електрони зовнішнього рівня  $3s^2 3p^1$ , оскільки передзовнішні рівні повністю заповнені. Для Феруму маємо електронну формулу  $^{+26}\text{Fe } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ , валентними будуть електрони зовнішнього підрівня  $4s^2$  та передзовнішнього  $3d^6$ , оскільки він неповністю заповнений.

За електронною формулою валентних електронів атома даного елемента, можна визначити до якої родини елементів (s, p, d, f) він відноситься, оскільки у s-, p-, d-, f-елементів добуваються відповідно s-, p-, d-, f- АО.

Наприклад:  $4s^2 3d^5$  – це елемент 4-го періоду, 7-ої групи (2+5), d-елемент (тому що будується d-підрівень), Манган (Mn).

### 2.3 Зв'язок між електронною будовою атомів і хімічними властивостями елементів

Електронна будова атомів дає можливість охарактеризувати властивості елементів та їх сполук: положення в періодичній системі, метал чи неметал,

ступінь окиснення, кислотно-основні властивості оксидів, формули відповідних кислот, гідроксидів, амфолітів.

Максимальна цифра перед s-електронами вказує на номер періоду; сума валентних електронів визначає номер групи. До головної підгрупи (А-групи) належать елементи, у яких валентними електронами є s- і p-електрони, ці елементи називають s- і p-елементами відповідно. Формули валентних електронів для елементів А-груп:  $ns^{1-2}$  або  $ns^2np^{1-6}$ . До побічної (В-групи) належать d- і f-елементи. Їх валентні електрони:  $ns^{0-2} (n-1)d^{1-10}$ . У f-елементів в утворенні хімічних зв'язків можуть брати участь і f-електрони.

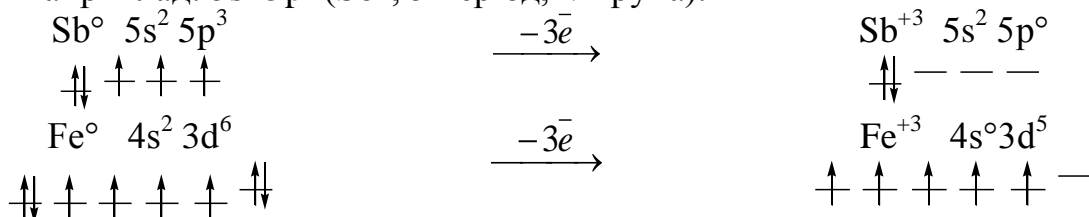
До металів відносяться усі s-елементи, крім Гідрогену і Гелію, d- і f-елементи, а також деякі p-елементів (III А-група). Атоми металів містять на зовнішньому рівні від 1 до 3 електронів.

До неметалів відносяться p-елементи, у яких на зовнішньому енергетичному підрівні міститься 5 – 8 електронів.

Метали мають лише позитивний ступінь окиснення, неметали і металоїди – негативний, який можна обчислити таким чином: номер групи мінус 8. Наприклад, номер групи дорівнює 6, звідси:  $6-8=-2$ , (ст.ок. S в  $H_2S$ ).

Під час утворення позитивних йонів із p-елементів, спочатку елемент втрачає p-електрони, потім s-електрони, потім d-електрони із пар, а потім – неспарені.

Наприклад:  $5s^2 5p^3$  ( $Sb^0$ , 5 період, V група):



Приклад 2.1 Охарактеризувати властивості елемента, для якого  $z = 25$ .

Рішення:

Повна електронна формула цього елемента  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$ .

Валентні електрони  $4s^2 3d^5$ , отже це елемент 4 періоду, VII В-групи, d-елемент, манган (Mn), метал, максимальний ступінь окиснення +7, оксид  $Mn_2O_7$ , кислотного характеру, якому відповідає кислота  $HMnO_4$ .

Приклад 2.2 Охарактеризувати властивості елемента, для якого  $z = 16$ .

Рішення:

Повна електронна формула цього елемента  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ .

Валентні електрони  $3s^2 3p^4$ , отже – це елемент 3 періоду, VI А-групи, p-елемент, Сульфур (S), неметал, максимальний ступінь окиснення – +6, мінімальний – -2; оксид  $SO_3$ , кислотного характеру, якому відповідає кислота  $H_2SO_4$ , гідрид –  $H_2S$ .

## 2.4 Періодичний закон і періодична система елементів

Попередники Д.І. Менделєєва здійснювали спробу провести класифікацію хімічних елементів: І. Деберейнер (1817 – 1829 рр.) встановив

правило триад; Дж. Ньюленд (1863 р.) – закон октав; А. де Шанкуртуа запропонував земну спіраль (1862 р.), у якій подібні елементи виявилися у багатьох випадках розміщеними один під одним на спіральних витках; Л. Мейер, практично одночасно з Д.І. Менделєєвим запропонував таблицю, подібну до таблиці Менделєєва. Однак, попередники Д.І. Менделєєва шукали лише очевидної подібності між елементами, не допускаючи думок про об'єднання (в періоди) таких не схожих елементів, як Натрій і Хлор.

Д.І. Менделєєв відкрив один із фундаментальних законів природи – періодичний закон (1869 р.), який дозволив створити не просто таблицю, а єдину систему елементів: «*властивості елементів і їх сполук знаходяться у періодичній залежності від їх атомних мас*».

**Порядковий номер** елемента є його фундаментальною характеристикою. Те ж саме можна сказати і про заряд ядра, оскільки його величина чисельно дорівнює порядковому номеру. Ядро – основа атома, яка визначає особливість елементів. До складу ядер усіх атомів, крім легкого ізотопу Гідрогену (Протію), входять протони і нейтрони (нуклони). Відомості про деякі елементарні частинки наведено в таблиці 2.1.

**Маса атома** практично дорівнює масі ядра – сумі мас протонів і нейтронів (маса електрона мала).

Таблиця 2.1 – Характеристика елементарних частинок

частинка	символ	маса спокою		заряд Кл/CGSE
		г	а.о.м.	
Протон	p	$1,679 \cdot 10^{-24}$	1,007276	$1,602 \cdot 10^{-19} /$ $4,809 \cdot 10^{-10}$
Нейтрон	n	$1,675 \cdot 10^{-24}$	1,008665	0/0
Електрон	$\bar{e}$	$9,108 \cdot 10^{-28}$	0,000549	$1,602 \cdot 10^{-19} /$ $4,803 \cdot 10^{-10}$

**Ізотопи** (від грец. “іzos” – однаковий, “топос” – місце) – це різновид атомів одного й того ж елемента з однаковим зарядом ядра або порядковим номером (Z), але з різними масовими числами. У періодичній системі елементів вони займають одне й теж місце. Наприклад:  $^{35}_{17}\text{Cl}$  і  $^{37}_{17}\text{Cl}$ , де z = 17 (по 17 протонів), але  $35 - 17 = 18$  і  $37 - 17 = 20$  нейтронів.

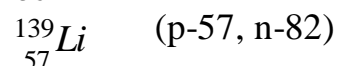
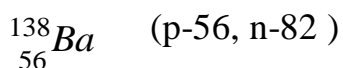
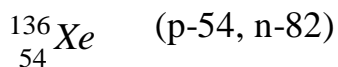
$A = Z + N$ , де A – масове число (а.о.м.), z – порядковий номер або число протонів і N – кількість нейтронів.

**Ізобари** (від грец. “барос” – важкий) – різновид атомів з однаковими масовими числами, але з різним порядковим номером або зарядом ядра (z). Наприклад:  $^{40}_{18}\text{Ar}$ ,  $^{40}_{19}\text{K}$ ,  $^{40}_{20}\text{Ca}$ .

Таким чином, з відкриттям ізобарів виникла необхідність у новому формулюванні періодичного закону: “*властивості елементів та їхніх сполук*”

перебувають у періодичній залежності від заряду ядра атома (порядкового номера)".

**Ізотони** – це різновидність атомів з однаковим числом нейтронів. Наприклад:



Розташування елементів у певному порядку називається **періодичною системою**, яка є графічним вираженням періодичного закону.

Відомо багато форм періодичної системи (понад 400), проте найважливіша – це коротка форма, запропонована Д.І. Менделєєвим, яка після вдосконалення є найпоширенішою до останнього часу. У такій формі періодична система включає всі відомі елементи і має місце для невідкритих елементів.

Основними структурними одиницями періодичної системи є періоди і групи.

**Період** – це горизонтальний ряд, в якому елементи розміщені в порядку зростання атомних мас (порядкового номера). Номер періоду співпадає із значенням головного квантового числа  $n$  зовнішнього енергетичного рівня. Усі періоди, окрім першого, попарно містять однакове число ( $X$ ) елементів, яке можна визначити за формулами В. М. Клечковського:

Непарний період

$$X = 0,5(n+1)^2$$

$$n=1, 3, 5, 7$$

Парний період

$$X = 0,5(n+2)^2$$

$$n=2, 4, 6$$

Наприклад, якщо  $n = 3$ , то  $X = 0,5 \cdot (3 + 1)^2 = 8$  елементів; якщо  $n = 4$ , то  $X = 0,5 \cdot (4 + 2)^2 = 18$  елементів і т.д.

Всього є сім періодів. Кожен період, крім першого, починається з лужного металу і закінчується благородним газом. Перший період найкоротший і має два елементи: Гідроген і Гелій. Другий і третій періоди містять по вісім елементів. Усі три періоди називаються **малими періодами**. Четвертий і п'ятий **великі** періоди містять по 18, а шостий – 32 елементи. Останній сьомий період – незавершений.

У малих періодах зі збільшенням порядкового номера спостерігається поступове зменшення металічних і посилення неметалічних властивостей. Для елементів великих періодів ця закономірність дещо ускладнюється. Наприклад, у п'ятому періоді, починаючи з Rb, металічні властивості послаблюються і досягають мінімуму у таких металів як Ru, Rh, Pd. Однак, починаючи із Cd (у якого металічні властивості стрибкоподібно зростають) з ростом порядкового номера повторюється зміна властивостей елементів, характерна для малих періодів: поступовий і закономірний перехід металічних властивостей у неметалічні і закінчується період благородним газом.

Такі зміни властивостей елементів в періодах із ростом порядкового номера можна пояснити наступним чином: оскільки у s- і p-елементів забудовується зовнішній електронний рівень, у d-елементів – передзовнішній, а у f-елементів – третій ззовні, то відмінність у властивостях найбільш різко проявляється у сусідніх s (p)-елементів. У d- і, особливо, у f-елементів одного й того ж періоду різниця у властивостях проявляється менш помітно.

d- і f-елементи одного періоду об'єднуються у родини. В 4 – 6 періодах у родини з 10 елементів об'єднуються d-елементи. Це родини 3d- (Sc – Zn), 4d- (Y – Cd) і 5d- (La, Hf – Hg) елементів. В 6 і 7-му періодах у родини з 14 елементів об'єднуються f-елементи, це родини: 4f-елементів (Ce – Lu), які називаються **лантаноїдами** та родина 5f-елементів (Th – Lr) – **актиноїди**.

**Групи і підгрупи.** Якщо головне квантове число  $n$  визначає положення елемента в періоді, то орбітальне  $l$ , разом із магнітним  $m_l$  і спіновим  $m_s$  квантовими числами визначає положення елемента у відповідній групі періодичної системи.

У відповідності до максимального числа електронів на зовнішньому енергетичному рівні атомів у не збудженому стані, елементи періодичної системи поділяють на вісім груп. Положення в групах s- і p-елементів визначається загальним числом електронів зовнішнього квантового рівня. Так, s-елементи утворюють I і II групи; p-елементи – III – VIII (сума  $s + p$ ). Наприклад:

P	$3s^2 3p^3$	– 3 період, V група;
Mg	$3s^2$	– 3 період, II група;
Ar	$3s^2 3p^6$	– 3 період, VIII група та ін.

Положення в групах d-елементів зумовлюється загальним числом s-електронів зовнішнього і d-електронів передостаннього рівнів, за цією ознакою перші шість елементів кожної родини d-елементів розміщуються в одній із відповідних груп: Sc ( $4s^2 3d^1$ ) – у III групі; Mn ( $4s^2 3d^5$ ) – у VII групі; Fe ( $4s^2 3d^6$ ) – у VIII групі; Zn ( $4s^2 3d^{10}$ ) – у якого забудований d-підрівень і зовнішніми є  $4s^2$  електрони, належить до II групи.

Через присутність на зовнішньому енергетичному рівні лише одного електрону (за рахунок "провалу" одного із s-електронів на d-підрівень) такі елементи як Cu ( $4s^1 3d^{10}$ ), Ag ( $5s^1 4d^{10}$ ), Au ( $6s^1 5d^{10}$ ) належать до I групи. Тоді як Co ( $4s^2 3d^7$ ), Ni ( $4s^2 3d^8$ ), Rh ( $5s^1 3d^8$ ), Pd ( $5s^0 4d^{10}$ ), Ir ( $6s^2 5d^7$ ), Pt ( $6s^1 5d^9$ ) разом з Fe, Ru і Os – до VIII групи (так звані тріади перехідних d-елементів).

Враховуючи особливості електронних структур елементів, родину лантаноїдів (4f-елементи) і актиноїдів (5f-елементи) розміщують у III групі.

В підгрупу типових елементів виділяють елементи малих періодів (без поділу на головну та побічну). В останньому випадку, згідно з Б.В. Некрасовим, елементи кожної групи поділяють на три підгрупи: типові елементи і дві підгрупи, складені із елементів великих періодів.

Наприклад, IV група періодичної системи елементів складаються із наступних трьох підгруп:

Типові елементи	Елементи підгрупи германію	Елементи підгрупи титану
C $1s^2 2s^2 2p^2$	Ge $3d^{10} 4s^2 4p^2$	Ti $4s^2 3d^2$
Si $3s^2 3p^2$	Sn $4d^{10} 5s^2 5p^2$	Zr $5s^2 4d^2$
	Pb $5d^{10} 6s^2 6p^2$	Hf $6s^2 5d^2$

**Електронні аналоги** – це елементи, у яких валентні електрони розміщені на орбіталях, що описуються загальною для усіх елементів формулою. У періодичній системі елементів електронні аналоги входять до складу однієї підгрупи.

Таким чином, структура періодичної системи Д.І. Менделєєва визначається будовою атомів. Вона складається із восьми груп і семи періодів.

У 1 – 3 періодах (малі періоди) знаходяться типові елементи (див. вище).

4 – 7 періоди складаються із двох рядів: парного і непарного (для короткої форми таблиці). Послідовність розміщення елементів в 2 – 7 періодах така:

2 період: два s-елементи Li ( $2s^1$ ), Be ( $2s^2$ ) і шість p-елементів: B ( $2s^2 2p^1$ ).....F ( $2s^2 2p^5$ ), Ne ( $2s^2 2p^6$ );

3 період: два s-елементи Na ( $3s^1$ ), Mg ( $3s^2$ ) і шість p-елементів: Al ( $3s^2 3p^1$ ).....Cl ( $3s^2 3p^5$ ), Ar ( $3s^2 3p^6$ );

4 період: два s-елементи: K ( $4s^1$ ), Ca ( $4s^2$ ), десять d-елементів: Sc ( $4s^2 3d^1$ )...Zn ( $4s^2 3d^{10}$ ) і шість p-елементів (див. період. систему);

5 період побудований аналогічно 4-му періоду;

6 період: два s-елементи: Cs ( $6s^1$ ); Ba ( $6s^2$ ); один d-елемент La ( $6s^2 5d^1$ ); чотирнадцять f-елементів: Ce...Lu, дев'ять d-елементів: Hf ( $6s^2 5d^2$ )... ( $6s^2 6d^{10}$ ) і шість p-елементів Tl ( $6s^2 6p^1$ ).....At ( $6s^2 6p^5$ ), Rn ( $6s^2 6p^6$ );

7 період – неповний, він повторює структуру 6-го періоду. До нього належить родина актиноїдів (f-елементи).

Отже, перший період містить 2 елементи; 2 і 3 – по вісім елементів; 4 і 5 періоди – по 18 елементів; 6 період – 32 елементи; 7 період – 25 елементів (незавершений).

## 2.5 Основні параметри, які визначають властивості елементів

Властивості елементів визначаються електронною будовою атомів, радіусами атома і йона ( $r_{\text{ат}}$ ,  $r_{\text{йона}}$ ), енергіями йонізації і спорідненості до електрона. Останні два показники кількісно характеризують здатність атомів приймати або віддавати електрони (їх окисно-відновну активність або металічні і неметалічні властивості).

**Енергія йонізації ( $I$ )** – кількість енергії (кДж/моль або еВ/атом), яка необхідна для відщеплення електрону від атома у незбудженому стані з перетворенням його у позитивно заряджений йон.

Енергія йонізації у електрон-вольтах на атом чисельно дорівнює потенціалам йонізації у вольтах (В).

Для багатоелектронних атомів значення  $I_1, I_2, \dots, I_n$  відповідає відриву першого, другого, третього і  $n$ -електрона. При цьому завжди  $I_1 < I_2 < I_3 < \dots < I_n$  (зростає позитивний заряд йону, що утворюється).

Енергія йонізації визначає міцність зв'язку електронів з ядром, на яку впливають три основні фактори:

а) ефект екранування внутрішніх енергетичних підрівнів (послаблює зв'язок зовнішніх електронів з ядром); чим більше внутрішніх енергетичних рівнів, тим більше ефект екранування;

б) ефект проникнення – згідно з квантовою механікою, усі електрони (навіть зовнішні) певний час можуть знаходитися в просторі, близькому до ядра, що збільшує міцність зв'язку зовнішніх електронів з ядром; найбільшу проникаючу здатність мають  $s$ -електрони ( $s > p > d$ );

в) взаємне відштовхування електронів одного й того ж енергетичного рівня, особливо, однієї й тієї ж АО.

Енергія йонізації залежить від заряду ядра ( $z$ ),  $r_{ат}$ ,  $r_{йона}$  та електронної будови атома. Чим більше  $r_{ат}$ ,  $r_{йона}$ , тим менша енергія йонізації. Зі збільшенням  $z$  у межах одного періоду енергія йонізації збільшується. Чим менша енергія йонізації, тим більша відновлювальна активність елемента (яскравіше виражені його металічні властивості).

Внаслідок ефекту екранування у А-групах енергія йонізації зменшується зверху вниз, тоді як у В-групах – зростає (наприклад, V-В: Ванадій, Ніобій, Тантал), оскільки 6  $s$ -електрони Танталу потрапляють під подвійний екран  $5d$ - і  $4f$ -електронів. Тому енергія йонізації для елементів V-А і V-В-груп закономірно змінюються:

5A	As 9,81	5B	V 6,74
	Sb 8,64		Nb 6,88
	Bi 7,29		Ta 7,88

**Електроспорідненість** йонів – різниця між потенціалом йонізації  $I$  і теплотою гідратації  $L$  йонів при їх розчиненні:  $K = I - L$ .

Потенціал йонізації дорівнює енергії, яка необхідна для відриву електрона від атома під час утворення йона. Теплота гідратації (сольватації)  $L$  описує енергію гідратації йона. Різниця потенціалу йонізації і енергії гідратації характеризує здатність йона до утворення ковалентного зв'язку. При утворенні, наприклад, комплексних сполук і осадів, відбувається спочатку дегідратація йона, потім заповнення його вакантних орбіталей електронами, тобто процес, у деякій мірі зворотний гідратації і йонізації. Чим більша різниця між енергією йонізації та енергією гідратації, тим кращою є здатність йонів до асоціації або утворення хімічних сполук.

Ковалентна характеристика катіонів ( $K$ ) у водних розчинах пов'язана з їх відношенням до сильно поляризованих аніонів, наприклад  $S^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $CrO_4^{2-}$  та

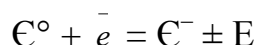
ін., з якими вони можуть утворювати осади. За величиною  $K$  катіони можна поділити на декілька груп (таблиця 2.2).

Сульфіди катіонів з малим значенням  $K$  розчинні у воді, або розкладаються до гідроксидів; катіони з середнім  $K$  – нерозчинні у воді, розчинні в  $\text{HCl}$ ; катіони з великим  $K$  – нерозчинні у кислотах.

Таблиця 2.2 – Класифікація катіонів за ковалентною характеристикою

Заряд йона	Значення $K$ і група катіонів		
	невелике	середнє	велике
1+	< 126 ( $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ )	–	>126 ( $\text{Cu}^+$ , $\text{Ag}^+$ )
2+	<294 ( $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ )	294 - 550 ( $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ )	>550 ( $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ )
3+	<760 ( $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ )	760...970 ( $\text{Fe}^{3+}$ )	>970 ( $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{As}^{3+}$ , $\text{Sb}^{3+}$ , $\text{Sn}^{4+}$ )

**Енергія спорідненості до електрону ( $E$ )** – це енергетичний ефект процесу приєднання електрону до нейтрального атома з перетворенням його в негативно заряджений йон:



Ця енергія чисельно дорівнює енергії йонізації, але протилежна їй за знаком.

Найбільше значення енергії спорідненості до електрона мають р-елементи VI-A, VII-A груп. Мінімальну і, навіть, від'ємну спорідненість до електрона мають атоми з електронною конфігурацією:  $s^2, s^2p^6, p^3$ .

Якщо дія сили тяжіння ядерного поля на електрон сильніша, ніж сили відштовхування від інших електронів, то спостерігається екзоэффект. Величини  $E$  відомі лише для невеликого числа елементів, оскільки пряме їх визначення пов'язане з великими труднощами.

Якщо приєднання першого електрона для низки елементів є процесом екзотермічним, то приєднання другого електрона завжди є ендотермічним процесом. Це означає, що згідно з квантово-механічними розрахунками, неможливе приєднання двох або трьох електронів до атома. Тому прості одноатомні багатозарядні йони типу  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{N}^{3-}$  та ін. у вільному стані існувати не можуть. Тому, запис формули, наприклад,  $\text{Cu}^{2+}\text{O}^{2-}$  є приблизним і умовним. Чим більше  $E$ , тим більша окиснювальна активність елемента (неметалічні властивості).

**Електронегативність ( $EH$ )** – це поняття, яке дозволяє оцінити здатність атому одного елемента відтягувати на себе електронну густину порівняно з атомами інших елементів сполуки.

За пропозицією І. Маллікена  $EH$  можна визначити так:  $EH = \frac{I + E}{2}$ .

Існує більш ніж 20 шкал  $EH$ , хоча відносне розміщення елементів у ряду  $EH$  приблизно однакове. Полінг ввів відносну шкалу  $EH$ , взявши за одиницю



порівняння електронегативність Літію. Тоді відносна електронегативність (*ВЕН*) Флуору дорівнює 4,0. Нижче наведено *ВЕН* для деяких елементів:

H	2,1	Li	1,0	C	2,5	N	3,07	O	3,5	F	4,0
		Na	0,9	Si	2,1	P	2,06	S	2,5	Cl	3,0
		K	0,8	Ge	1,7					Br	2,8

*ЕН* – величина непостійна, залежить від валентного стану, типу сполуки і від іншого компоненту.

**Атомні та йонні радіуси** – величини умовні (внаслідок хвильового характеру електронів  $r_{\text{ат}}$ ,  $r_{\text{йона}}$ ), їх обчислюють виходячи із атомних відстаней (при вивченні будови молекул, кристалів), які залежать від природи атомів, характеру зв'язку між ними, агрегатного стану речовини. Тому мають на увазі так звані ефективні радіуси. Зміна  $r_{\text{ат}}$ ,  $r_{\text{йона}}$  у періодичній системі носить періодичний характер. У періодах  $r_{\text{ат}}$ ,  $r_{\text{йона}}$  зменшуються (більш помітно у малих періодах). У s- і p-елементів – значніше, ніж у d- і f-елементів (внаслідок d- і f-стиснення). У групах –  $r_{\text{ат}}$  збільшується, особливо у s- і p-елементів,  $r_{\text{ат}}$ , d-елементів 5 – 6 періодів приблизно однакові, внаслідок f-стиснення. Наприклад:

p-елементи			d-елементи			
	Z	$r, \overset{0}{\text{А}}$		Z	$r, \overset{0}{\text{А}}$	
	As	33	1,48	V	23	1,34
	Sb	51	1,61	Nb	41	1,45
	Bi	83	1,82	Ta	73	1,46

Радіус негативно заряджених йонів у А-групах збільшується зверху вниз, як і радіус атома.

**Радіус аніона завжди більший радіуса нейтрального атома**, оскільки зі збільшенням числа електронів на кожний із них припадає все менша частка ядерного заряду, і притягання електронів до ядра послаблюється.

**Радіус катіона завжди менший ніж радіус нейтрального атома**, і чим більший заряд катіона тим менший радіус. У даному випадку більша частка ядерного заряду припадає на кожний електрон, що залишається, таким чином, вони сильніше притягуються до ядра.

Радіус йона має великий вплив на його основні або кислотні властивості. При збільшенні радіуса йона основні властивості гідроксидів металів зростають ( $\text{LiOH} \rightarrow \text{KOH}$ ); у гідридів неметалів відбувається збільшення кислотних властивостей ( $\text{HF} \rightarrow \text{HI}$ ). При збільшенні радіуса послаблюється взаємне притягання йонів металу і гідроксиду, що полегшує процес йонізації і підсилює основні властивості сполуки. Аналогічно при збільшенні радіуса зростає здатність галогеноводневих кислот дисоціювати у розчинах на протони і аніони, сила кислот при цьому зростає. Радіус зумовлює здатність йонів до поляризації.

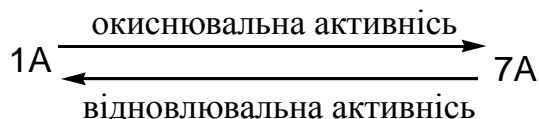
Таким чином, йонні радіуси змінюються у періодах і групах аналогічно атомним, отже, характер їх зміни носить періодичний характер.

У періодичній залежності від порядкового номеру елементів знаходиться дуже багато хімічних і фізичних властивостей елементів та їх сполук: атомні об'єми, температури кипіння і плавлення, питомі теплоємності, магнітні властивості, теплоти утворення сполук, енергії дисоціації та ін.

Види аналогій.

Розрізняють горизонтальну (у періодах), вертикальну (у групах), діагональну і валентну аналогії властивостей елементів. Крім того, є ще так звана вторинна та внутрішня періодичність.

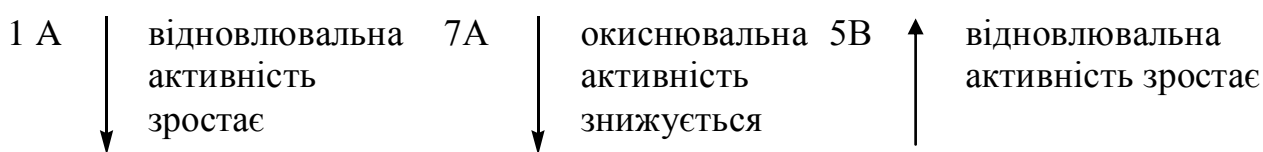
**Горизонтальна аналогія:** у періодах (2 і 3 малих періодах) відновлювальна активність елементів зменшується, а окиснювальна зростає зліва направо:



Це пов'язано зі зменшенням  $r_{\text{ат}}$ , збільшенням  $I$ ,  $E$  та числа зовнішніх електронів. У зв'язку з цим спостерігається різка зміна властивостей елементів від металу до неметалу.

У непарних рядах великих періодів властивості елементів змінюються аналогічно: від металу до неметалу; у парних рядах розміщені метали, які мають 1 – 2 електрони на зовнішньому енергетичному рівні (відбувається забудова передостаннього рівня, d-підрівня). Тому в даному випадку не спостерігається різка зміна властивостей, хоча ряд починає активний метал з високою відновлювальною активністю.

**Вертикальна аналогія:** у головних підгрупах відновлювальна активність зростає, а окиснювальна – зменшується зверху вниз (оскільки зростає  $r_{\text{ат}}$ , зменшуються  $I$ ,  $E$ ) у побічних підгрупах відновлювальна активність зростає у зворотному напрямку (зменшується  $I$ ). Наприклад:



Li	Be	B
Na	Mg	Al
K	Ca	Sc

**Діагональна аналогія.** Д.І. Менделєєв висловив припущення про існування атомної аналогії, яка встановлює закономірність зв'язку властивостей даного елемента з властивостями елементів із сусідніх груп, періодів і діагоналі. Наприклад, Магній певними властивостями подібний до Літію, Берилію, Бору, Натрію, Алюмінію, Калію, Кальцію і Скандію.

Глибокий зміст подібної "зірчатості" (термін ввів О.Е. Ферсман) полягає у взаємодії електронної конфігурації атома з його ядром.

Розрізняють малу (B-Si, Be-Al) і велику діагональну аналогію (Ti-Nb, Ca-La).

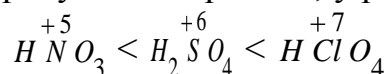
**Валентна аналогія.** Роботи Д.І. Менделєєва, присвячені вдосконаленню періодичної системи, дозволили виявити "подвійні подібні відношення" між елементами: підгрупа елементів Be, Mg, Ca, Sr, Ba подібна з підгрупою Zn, Cd, Hg, тобто вони повинні складати одну групу (у даному випадку за валентністю).

Розрізняють також й іншу валентну аналогію, наприклад:  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $K^+$  і  $Tl^+$ , що пояснюється подібністю будови електронних оболонок, близькими значеннями  $r_{ат}$  і  $r_{йона}$ , а також подібними просторовими і електростатичними характеристиками еквізарядних йонів (у кристалічній ґратці і у розчині).

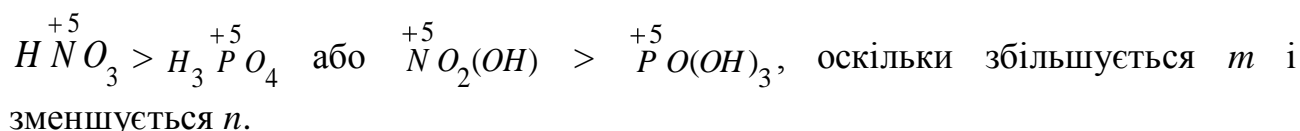
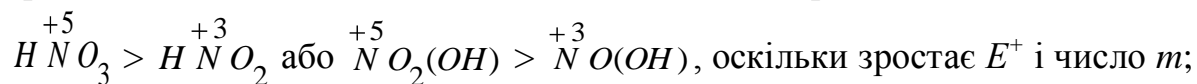
На основі теорії будови атомів було встановлено причину періодичної зміни властивостей елементів у системі, а саме: *властивості елементів, а також форми і властивості їхніх сполук знаходяться в періодичній залежності від заряду ядер і структури електронної оболонки їх атомів.*

**Зміна кислотно-основних властивостей:** у А-групах основні властивості зростають зверху вниз (наприклад, в I-A, R-OH), кислотна активність також збільшується зверху вниз (наприклад, в VII-A, H-Hal), що зумовлено збільшенням радіусу йона. Сила безоксигенових кислот збільшується у періодах зліва направо (зі зменшенням заряду  $E^n$ ). Наприклад, HCl як кислота сильніша, ніж  $H_2S$ .

Сила оксигеновмісних кислот також зростає у цьому напрямку, що пов'язано зі збільшенням заряду  $E^+$ . Наприклад, у ряду:



Із загальної формули кислот:  $E^{+(2m+n)} O_m \text{OH}_n$  видно, що сила кислот зростає зі збільшенням  $E^+$ ,  $m$  і зменшенням  $n$ . Наприклад:



**Вторинна періодичність** – це періодична, а не монотонна зміна властивостей елементів та їхніх сполук у межах однієї підгрупи. В межах однієї підгрупи періодично змінюються енергії йонізації, атомні радіуси та інші властивості й характеристики елементів.

Вторинна періодичність найбільш чітко виявляється в зміні ентальпій утворення оксидів елементів III ( $E_2O_3$ ), IV ( $EO_2$ ), V ( $E_2O_5$ ) та VI ( $EO_3$ ) головних груп періодичної системи елементів. Дійсно, в кожній підгрупі стійкість вищих оксидів, наприклад у ряду  $CO_2 - SiO_2 - GeO_2 - SnO_2 - PbO_2$ , змінюється періодично. При цьому можна виділити низку більш стійких оксидів-аналогів ( $SiO_2$ ,  $SnO_2$ ) та менш стійких ( $CO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $PbO_2$ ) в ряду яких стабільність в цілому зменшується.

Типовим прикладом вторинної періодичності може бути кількість та стійкість оксигеновмісних сполук галогенів. Так, для Флуору не характерне утворення сполук з Оксигеном, а ті, що існують ( $OF_2$  та  $O_2F_2$ ), нестійкі. Хлор

утворює більше число сполук з киснем ( $\text{ClO}_2 - \text{Cl}_2\text{O}_6 - \text{Cl}_2\text{O}_7$ ), які стійкі за звичайних умов. Для бромів знову не характерне утворення сполук з Оксигеном, а ті, що є ( $\text{Br}_2\text{O}$  та  $\text{BrO}_2$ ), за звичайних умов розкладаються. Наступний елемент (Йод) знову утворює декілька стійких оксидів ( $\text{I}_2\text{O}_4$ ,  $\text{I}_2\text{O}_5$ ,  $\text{I}_4\text{O}_9$ ). Отже здатність до утворення сполук з Оксигеном у підгрупі галогенів змінюється не монотонно, а періодично.

**Внутрішня періодичність** полягає в тому, що властивості елементів та їхніх сполук у горизонтальних рядах змінюються не монотонно, а періодично. Для великих періодів внутрішня періодичність виявляється в деякому посиленні металічних властивостей в середині періоду на фоні загального їх послаблення. При цьому максимальна металевість у середині періоду припадає на елементи однієї групи: Cu, Ag, Au. Така періодичність дозволила розділити великі періоди на ряди. Внутрішня періодичність зумовлена особливістю заповнення електронами орбіталей. Оскільки d- і f-орбіталі є внутрішніми, то їх заповнення призводить до екранування зовнішніх електронних оболонок від ядра і відповідно до зменшення розмірів атомів (d-, f-стиснення), що і викликає немонотонну зміну властивостей елементів у підгрупах зверху вниз.

#### *Контрольні питання.*

- 1. Розвиток уявлення про будову атома в роботах вчених XIX століття.*
- 2. Рівняння Луї де Бройля. Двоїста природа електрону.*
- 3. Принцип невизначеності Гейзенберга. Висновки.*
- 4. Квантово-механічна модель атома. Що таке атомна орбіталь (АО)?*
- 5. Квантові числа і їх простіша інтерпретація.*
- 6. Яке значення набувають квантові числа  $l$ ,  $m_l$ ,  $m_s$ , якщо  $n = 3$ ?  $n = 4$ ?*
- 7. Принцип Паулі і правило Хунда (Гунда). Вказати, чому дорівнює  $\sum m_s$ , якщо орбіталі характеризуються такою кількістю електронів:  $s^2$ ,  $p^3$ ,  $d^6$ ?*
- 8. Правила В. Кличковського. Записати порядок заселення рівнів і підрівнів, якщо сума  $n + l = 5$ .*
- 9. За якими формулами обчислюється ємність рівнів і підрівнів?*
- 10. Поясніть, яка максимальна кількість електронів може бути на  $p$ -підрівні?*
- 11. Дайте визначення енергії йонізації та енергії спорідненості до електрону.*
- 12. Електронегативність. Відносна електронегативність. Поясніть, як змінюються ці величини в періодах і групах?*
- 13. Наведіть короткі відомості про види аналогій, які характерні для періодичної системи елементів.*
- 14. На прикладі елементів II періоду і їх сполук поясніть зміну кислотно-основних і окисно-відновних властивостей залежно від місцеположення у періодичній системі.*
- 15. Охарактеризувати хімічні властивості елемента з  $Z = 24$  (валентні електрони  $4s^1 3d^5$ ).*

## 3 ТЕОРІЯ ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ ТА БУДОВА РЕЧОВИНИ

### 3.1 Основні типи хімічного зв'язку і механізм його утворення. Теорія валентних зв'язків

Як відомо, в природі будь-яка матеріальна система спонтанно намагається досягти стану, що характеризується мінімальною потенціальною енергією, тобто **стану максимальної стабільності**. Саме з цієї причини вода гірських озер сходить в долини, а стиснута пружина намагається розправитись.

Відомо також, що атоми, дуже рідко існують в ізольованому стані, більшість їх об'єднується з утворенням молекул. Це дає підстави думати, що під час утворення молекули атоми досягають більш енергетично стабільного стану.

Зв'язок, що утворюється між атомами однакових або різних елементів для досягнення енергетично стабільного стану **називається хімічним зв'язком**.

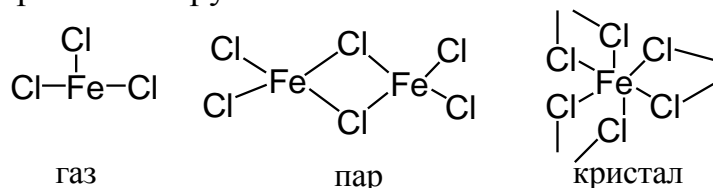
Щоб зрозуміти, як між атомами утворюється зв'язок, необхідно пригадати, що вони складаються із позитивно зарядженого ядра та негативно заряджених електронів. За рахунок наявності зарядів протилежного знаку між двома атомами виникають сили притягання (ядро-електрони) і відштовхування (ядро-ядро; електрони-електрони).

Відстань, на якій сили притягання і відштовхування між атомами урівноважуються і система досягає мінімального енергетичного стану, називається **довжиною зв'язку**.

Утворення хімічного зв'язку між атомами супроводжується вивільненням певної кількості енергії, яка називається **енергією зв'язку**. Чим більша кількість енергії виділяється, тим міцніший утворюється зв'язок і тим коротша довжина зв'язку.

Американський вчений Дж. Льюїс в 1916 р. заклав основи сучасної інтерпретації хімічного зв'язку, визначивши, що участь в утворенні зв'язку приймають електрони зовнішнього енергетичного рівня (валентні електрони).

Відповідно до сучасних уявлень **валентність** визначається загальним числом валентних орбіталей (а не електронів), які можуть прийняти участь в утворенні зв'язків. Вона не має знаку, не розраховується за формулою сполуки і не враховує структуру молекули. Наприклад: ізольована молекула  $\text{FeCl}_3$  (за  $T > 750^\circ$  – газоподібний стан), атом Феруму має три зв'язки; за більш низьких температур утворюються димери  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ , у яких атом Феруму має чотири зв'язки, тоді як у кристалі Ферум зв'язаний з шістьма атомами Хлору:



Отже, в мономері валентність Феруму три, у димері – чотири, у кристалі шість.

Максимальне число зв'язків, яке може мати атом, називається його максимальною валентністю (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 – Валентні орбіталі і максимальна валентність елементів різних періодів.

Період	Елементи	Валентні	Максимальна
1	s	1s	1
2	s, p	2s,2p	4
3	s, p	3s,3p,3d	6
4	s, p	4s,4p,4d	6
5	s, p	5s,5p,5d,5f	8
6	s, p	6s,6p,6d,6f	8
4-6	d	(n-1) d, ns, np	9

Якщо число утворених атомом зв'язків менше його максимальної валентності, то такий стан атома називають валентно-ненасиченим (сполуки з такими атомами нестійкі, дуже реакційноактивні, наприклад: NO, CO).

Залежно від характеру розподілу валентних електронів у речовині, розрізняють **три основних типи хімічного зв'язку: ковалентний, йонний та металічний.**

Описати хімічний зв'язок у речовині означає встановити, як саме розподіляється електронна густина. Для цього треба розв'язати рівняння Шредінгера, а воно має розв'язок для йона  $H_2^+$ , тобто для системи з двох протонів і одного електрона. Для систем з двома і більшим числом електронів застосовують наближені методи обчислення хвильової функції або наближено визначають розподіл електронної густини в молекулі. Найпоширенішими є два методи: метод валентних зв'язків (ВЗ) і метод молекулярних орбіталей (МО). У розвитку першого методу особлива заслуга належить В. Гейтлеру і Ф. Лондону, Дж. Слетеру і Л. Полінгу, у розвитку другого методу – Р. Маллікену і Ф. Гунду.

Основне положення, на якому ґрунтуються методи валентних зв'язків і молекулярних орбіталей, полягає в тому, що багатоелектронна хвильова функція для молекули утворюється з одноелектронних функцій (кожна електронна функція описує відповідний електрон молекули). У цих методах використовуються різні підходи до побудови вихідної хвильової функції й різні уявлення про електронну будову молекули.

Метод валентних зв'язків ґрунтується на положенні, що кожна пара атомів у молекулі утримується разом за допомогою електронних пар, тобто хімічний зв'язок локалізований між двома атомами, двоелектронний і двоцентровий; (рис. 3.1). У місці перекриття електронних хмар, тобто у просторі між атомами, електронна густина максимальна. Це означає, що ймовірність перебування електронів у просторі між ядрами більша, ніж в інших місцях молекули. Завдяки цьому зростають сили притягання між позитивним зарядом ядра і негативними зарядами електронів, що призводить до утворення молекули.

Метод валентних зв'язків дає більш наочне уявлення про будову молекул, характерні особливості ковалентного зв'язку (насиченість, напрямленість і полярність), тому він частіше застосовується для якісного розв'язання питань хімічного зв'язку.

Хімічний зв'язок, який утворюється шляхом узагальнення електронної пари, називається **ковалентним**, а число утворених електронних пар (хімічних зв'язків) – **ковалентністю**.

### 3.2 Ковалентний зв'язок. Направленість та насичуваність ковалентного зв'язку. Гібридизація атомних орбіталей. Геометрія молекул. Полярність і поляризація молекул

Розглянемо два механізми утворення ковалентного зв'язку.

**Механізм спарювання, рівноцінний або обмінний механізм.** Це спосіб утворення ковалентного зв'язку, коли кожний з атомів, що взаємодіють, віддає по одному електрону для спільної електронної пари. В утворенні зв'язку беруть участь неспарені електрони і незбудженого, і збудженого атомів. Розглянемо на прикладі молекули водню:  $\text{H}\cdot + \cdot\text{H} = \text{H}:\text{H} + 431 \text{ кДж}$

Згідно із квантово-механічними уявленнями, ядро вільного атома Гідрогену оточене електронною хмарою кулястої форми, яка відповідає  $1s$ -електрону (рисунок 3.1). При зближенні атомів  $\text{H}_a$  і  $\text{H}_b$  між ними виникають електростатичні сили двох типів – сили відштовхування (між однойменно зарядженими частинками) і сили притягання (між різнойменно зарядженими частинками). Внаслідок перекриття електронних хмар у просторі між ядрами цих атомів виникає ділянка підвищеної електронної густини.

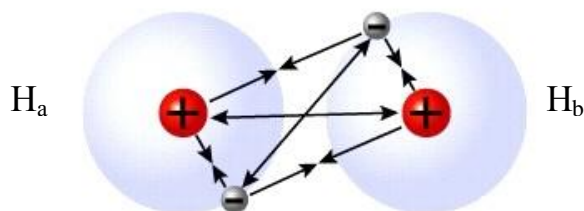


Рисунок 3.1 – Утворення молекули водню.

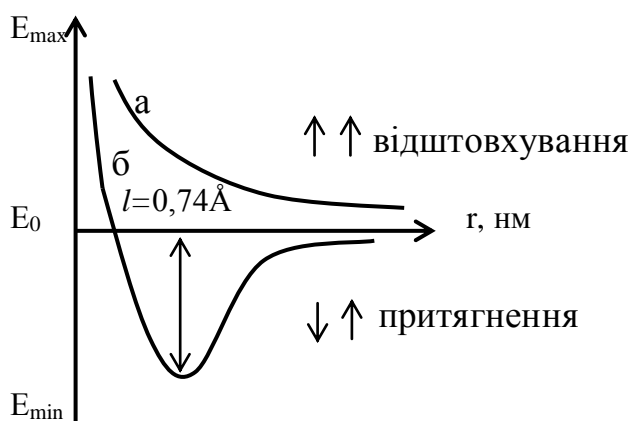


Рис. 3.2 – Залежність енергії взаємодії ( $E$ ) двох атомів Гідрогену від відстані між ними ( $r$ ).

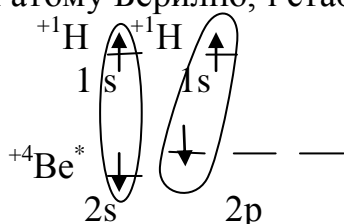
Потенціальна енергія такої системи залежить від між'ядерної відстані і від відношення спінів електронів. Якщо вони паралельні, то за будь-якої ядерної відстані спостерігається відштовхування між атомами (рисунок 3.2, крива а). У випадку антипаралельних спінів домінують сили притягання (рис. 3.2, крива б).

Для двох атомів Гідрогену оптимальною є між'ядерна відстань  $0,074 \text{ нм} = 0,74 \text{ \AA}$ ,  $E_{\text{min}} = 431 \text{ кДж/моль}$

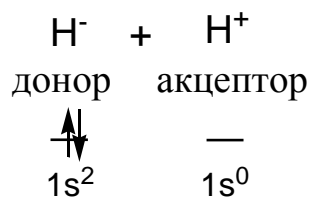
– енергія зв'язку (найбільш стійкий стан).

Потенціальна енергія молекули на 4 еВ менша, ніж сумарна потенціальна енергія ізолюваних атомів, що відповідає принципу найменшої енергії: чим меншою енергією володіє система, тим вона стійкіша.

Особливістю утворення сполук за обмінним механізмом є **насичуваність**, яка підтверджує, що атом утворює не будь-яке, а обмежене число зв'язків. Здатність до насичуваності хімічного зв'язку зумовлена тим, що даний атом максимально може приєднати таке число інших атомів з одноелектронними орбіталями, яке відповідає числу його власних одноелектронних орбіталей. Наприклад, в молекулі BeH<sub>2</sub> атом Берилію приєднує два атоми Гідрогену з одноелектронними орбіталями, що відповідає числу власних одноелектронних орбіталей атому Берилію, і стає насиченим:



**Донорно-акцепторний механізм** – виникає за рахунок перекриття двоелектронної орбіталі одного атома (донора) з вільною орбітальною іншого атома (акцептора):



В утворенні зв'язку можуть приймати участь не лише s-, p-, але й d-орбіталі. Такий зв'язок називають **донорно-акцепторним** або координаційним.

Під час утворення зв'язку енергія завжди виділяється (енергія зв'язку), таку ж кількість енергії необхідно затратити на його розрив (енергія дисоціації). Енергія зв'язку – це міра його міцності, яка вимірюється в кДж/моль або еВ/моль (знаходиться в широких межах 100...1000 кДж/моль).

Таким чином, хімічний зв'язок характеризується енергією, довжиною зв'язку, які визначають його міцність, та валентним кутом (див. нижче).

**Напрявленість хімічних зв'язків.** Відповідно до методу ВЗ хімічний зв'язок між атомами зумовлюється перекриттям s-, p-, d- і f-орбіталей, які (крім s-орбіталі) мають спрямованість у просторі. Оскільки електронні орбіталі мають різну форму і спрямованість (рис. 2.2), то їхнє взаємне перекриття може здійснюватись різними способами. Залежно від способу перекриття електронних орбіталей розрізняють (сигма)  $\sigma$ -, (пі)  $\pi$ - і (дельта)  $\delta$ -зв'язки (рис. 3.3).



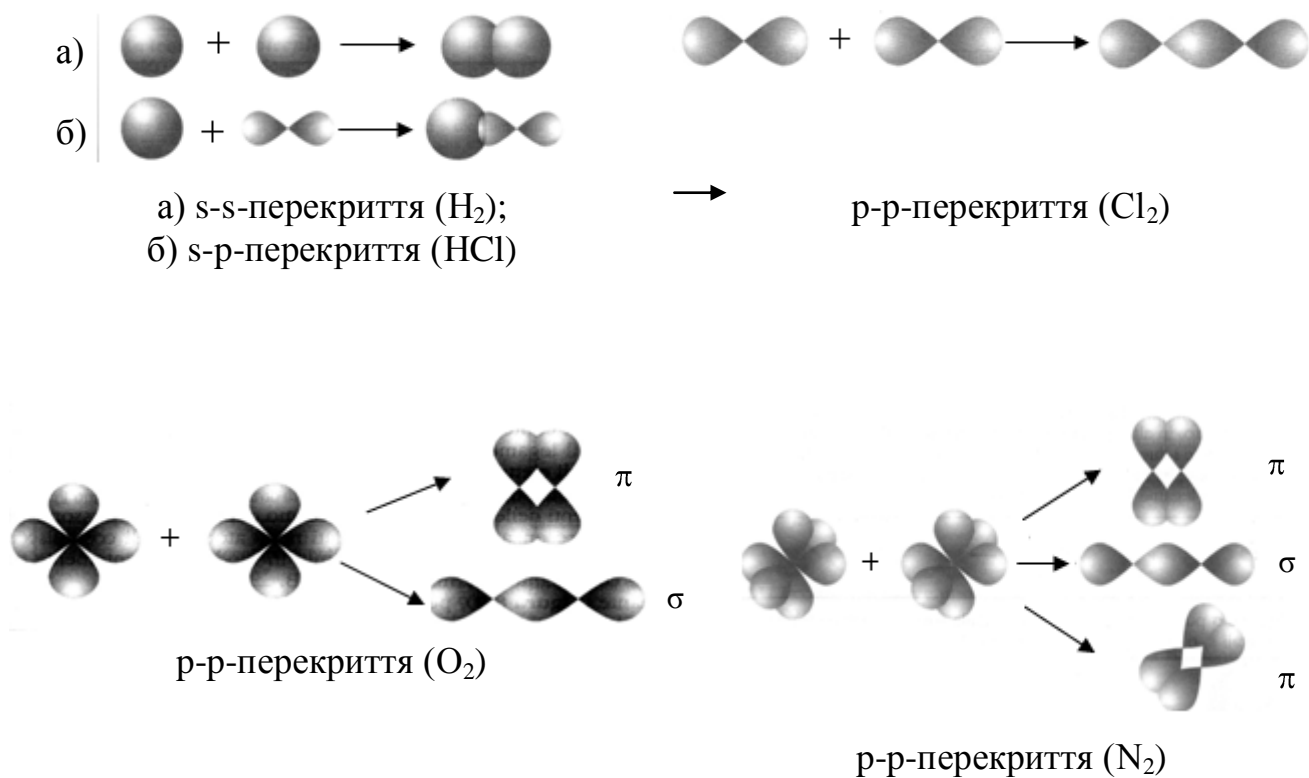


Рисунок 3.3 – Схема перекриття електронних орбіталей.

**$\sigma$ -Зв'язок** здійснюється в результаті перекриття електронних орбіталей вздовж лінії, яка з'єднує два ядра. Він може утворюватись за рахунок двох s-електронів, одного s- і одного p-електрона, двох p-електронів, двох d-електронів.  $\sigma$ -Зв'язок завжди **одинарний**, тобто між двома атомами може утворюється лише один  $\sigma$ -зв'язок.

**$\pi$ -Зв'язок** виникає в результаті перекриття електронних орбіталей по обидва боки від лінії, яка з'єднує ядра атомів (перпендикулярно до осі зв'язку). Вони утворюються лише p-, d- і f-орбіталями. Такий зв'язок характерний для молекули азоту (рис. 3.2), де із трьох зв'язків один –  $\sigma$ -зв'язок, а два інші –  $\pi$ -зв'язки. Тому ця молекула дуже стійка, що пояснює "інертність" азоту,  $E = 945,6$  кДж/моль,  $l = 0,109$  нм.

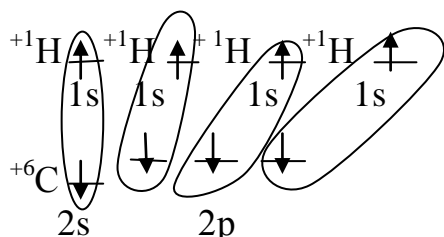
**$\delta$ -Зв'язок** зумовлений перекриттям усіх чотирьох пелюсток d-електронних орбіталей, розміщених у паралельних площинах.

Наприклад, p-орбіталі одного енергетичного підрівня розташовані в просторі під кутом  $90^\circ$  одна до одної (рис. 2.2). Тому і хімічний зв'язок, який утворюється за їх участю, має в просторі певну **напрявленість** і характеризується валентним кутом (валентний кут – це кут, утворений напрямком сусідніх зв'язків). Іноді при утворенні хімічного зв'язку значення валентного кута відхиляється від теоретично можливого. Так, в молекулі метану валентний кут замість очікуваних  $90^\circ$  складає  $109,28^\circ$ . Таке явище свідчить про те, що під час утворення хімічного зв'язку відбуваються певні зміни – орбіталі гібридизуються.

Згідно **концепції гібридизації** просторова будова молекул визначається максимальним притягненням атомних ядер до області підвищеної електронної

густини. Теорію гібридизації розробили незалежно один від одного Полінг, Слейтер, Маллікен і Гунд.

Концепція гібридизації виникла внаслідок необхідності привести до відповідності теорію з практикою: орбіталі центрального атома, які беруть участь в утворенні  $\sigma$ -зв'язків, як правило відрізняються за формою та енергією. Наприклад, в молекулі метану  $\text{CH}_4$  в утворенні хімічних зв'язків з Гідрогеном приймають участь одна s-орбіталь і три p-орбіталі атому Карбону.



Для утворення стійкої, стабільної системи необхідне вирівнювання цих орбіталей за формою і енергією, тобто із декількох нерівноцінних орбіталей утворюється стільки ж "гібридних", однакових за формою і енергією. Гібридизуватися можуть одно-, двоелектронні і вільні орбіталі (рисунок 3.4).

Розрізняють:  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ,  $sp^3d$  і  $sp^3d^2$  гібридні орбіталі, де літери s, p і d показують вид орбіталей, що гібридизуються, а верхній індекс – число орбіталей даного виду (рисунок 3.4, таблиця 3.2).

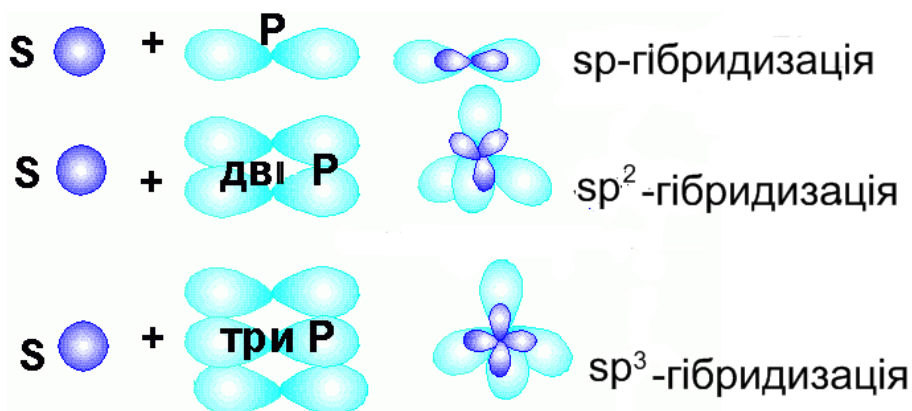


Рисунок 3.4 – Гібридизація атомних орбіталей.

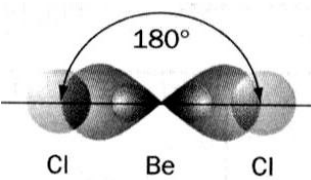
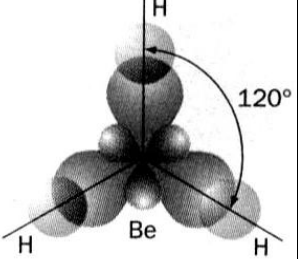
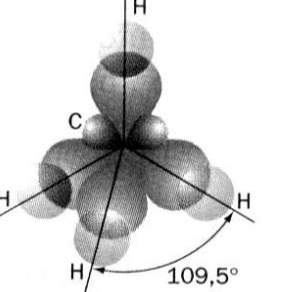
Під час  $sp$ -гібридизації гібридизується одна s- і одна p-орбіталь з утворенням двох гібридних орбіталей.  $sp$ -Орбіталь здатна до більш глибокого перекриття, утворює більш вигідний у енергетичному відношенні зв'язок. Валентний кут дорівнює  $180^\circ$ .

В результаті  $sp^2$ -гібридизації гібридизується одна s- і дві p-орбіталі, розміщені в одній площині з валентним кутом  $120^\circ$ .

Під час  $sp^3$ -гібридизації гібридизується одна s- і три p-орбіталі, найбільш симетричною є тетраедрична конфігурація гібридних орбіталей з валентним кутом  $109^\circ 28'$  та інші.

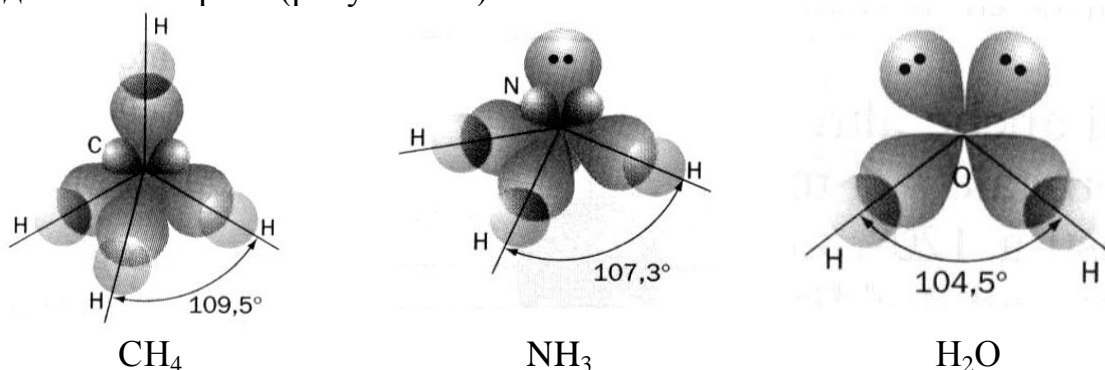
Гібридизація підвищує міцність зв'язку. Наприклад, в результаті  $sp^3$ -гібридизації – у два рази міцніший відносно s-s зв'язку.

Таблиця 3.2 – Основні типи гібридизації АО.

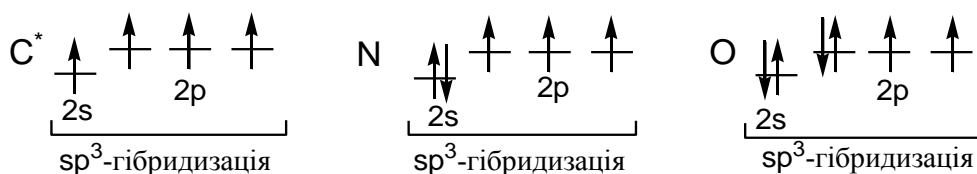
Структура			
Сполука	BeCl <sub>2</sub>	BeH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>
Число електронних пар	2	3	4
Тип гібридизації	sp	sp <sup>2</sup>	sp <sup>3</sup>

Характер гібридизації атомних орбіталей та їх просторове розміщення визначають конфігурацію молекул.

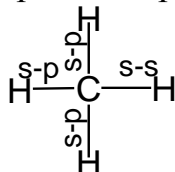
Якби усі гібридні орбіталі центрального атома (ЦА) брали участь в утворенні зв'язків, то кожному типу гібридизації відповідав би один геометричний вид молекули. Однак, центральний атом не завжди може використати всі свої гібридні орбіталі, тому одному й тому ж типові гібридизації ЦА можуть відповідати декілька типів молекул, які відрізняються складом і геометрією (рисунок 3.5).

Рисунок 3.5 – Геометрія молекул із sp<sup>3</sup>-гібридизацією.

Як видно на рисунку 3.5, молекули із sp<sup>3</sup>-гібридизацією мають різні геометричні форми: CH<sub>4</sub> – тетраедрична форма; NH<sub>3</sub> – пірамідальна; H<sub>2</sub>O – кутова. Величини їхніх валентних кутів близькі до тетраедричного (109°28'). Різниця між цими молекулами полягає в числі приєднаних атомів Гідрогену, що пов'язано з різною електронною заселеністю гібридних орбіталей атомів Карбону, Нітрогену і Оксигену.



Збуджений атом Карбону заселяється чотирма електронами, утворюючи  $\sigma$ -зв'язки за участю всіх чотирьох гібридних орбіталей:



Атом Нітрогену приєднує три атоми Гідрогену, утворюючи пірамідальну молекулу, а невикористана неподілена пара електронів відштовхує від себе зв'язки N–H, зменшуючи валентний кут.

Ще більший вплив на валентний кут мають дві неподілені пари електронів атома Оксигену у молекулі води.

Крім розглянутих вище можливі й інші типи гібридизації атомних орбіталей і відповідні їм просторові конфігурації молекул. У елементів третього і наступних періодів в утворенні гібридизованих зв'язків можуть брати участь d-і f-орбіталі. Комбінація однієї s-, трьох p- і однієї d-орбіталей приводить до  $\text{sp}^3\text{d}$ -гібридизації. Це відповідає просторовій орієнтації  $\text{sp}^3\text{d}$ -гібридизованих орбіталей до вершин тригональної біпіраміди (таблиця 3.3). У випадку  $\text{sp}^3\text{d}^2$ -гібридизації шість  $\text{sp}^3\text{d}^2$ -гібридизованих орбіталей орієнтовані до вершин октаедра (таблиця 3.3). Орієнтація семи орбіталей до вершин пентагональної біпіраміди (таблиця 3.3) відповідає  $\text{sp}^3\text{d}^3$ - або  $\text{sp}^3\text{d}^2\text{f}$ -гібридизації валентних орбіталей центрального атома молекули (комплексу).

Структуру молекули встановлюють електроннограм фічним методом (дифракція електронів) або за допомогою рентгеноструктурного аналізу.

Метод гібридизації успішно пояснює просторову структуру великої кількості молекул. Проте в ряді випадків він не дає змоги пояснити будову молекул. Наприклад, у гомологів аміаку –  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$  і  $\text{SbH}_3$  валентні кути майже не відрізняються від прямого й дорівнюють відповідно  $93,5^\circ$ ;  $92^\circ$ ; і  $91^\circ$ . Для аналогів води  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$  валентні кути дорівнюють відповідно  $92^\circ$ ,  $91^\circ$  і  $90^\circ$ . Отже, зі збільшенням розмірів атомів у рядах гомологів утруднення при переході s-електронів на  $\text{sp}^3$ -гібридні орбіталі перешкоджають гібридизації й послаблюють зв'язки.

**Просторова конфігурація молекул (геометрія молекул)** може бути пояснена без використання концепції гібридизації. Згідно з теорією відштовхування валентних електронних пар, яка запропонована Сіджвіком і Пауелом та удосконалена Гіллеспі та Найхолмом, просторова напрямленість зв'язків атомів в молекулі залежить від загального числа незв'язуючих і зв'язуючих пар електронів на валентних орбіталях. При цьому найстійкіше взаємне розміщення цих електронних пар відповідає найслабшому відштовхуванню між ними, тобто максимальній віддаленості їх одна від одної.

Таблиця 3.3 – Просторова конфігурація деяких молекул і комплексів.

Тип гібридизації	СЧ	Число		Структура і склад сполук	Приклади сполук
		ЗП	НП		
sp	2	2	0	Лінійна	BeCl <sub>2</sub> , ZnCl <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>
sp <sup>2</sup>	3	3	0	Плоска тригональна	SO <sub>3</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
		2	1	Кутова зігнута	SO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , SnCl <sub>2</sub>
sp <sup>3</sup>	4	4	0	Тетраedr	CH <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
		3	1	Тригональна піраміда	NH <sub>3</sub> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
		2	2	Кутова зігнута	H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> O
sp <sup>3</sup> d	5	5	0	Тригональна біпіраміда	PCl <sub>5</sub> , PF <sub>5</sub> , AsF <sub>5</sub>
		4	1	Неправильний тетраedr	SF <sub>4</sub> , TeCl <sub>4</sub>
		3	2	T-подібна	ClF <sub>3</sub>
		2	3	Лінійна	ICl <sub>2</sub> <sup>-</sup> , XeF <sub>2</sub>
sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	6	6	0	Октаedr	SF <sub>6</sub> , PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>
		5	1	Квадратна піраміда	IF <sub>5</sub> , SbF <sub>5</sub> <sup>2-</sup>
		4	2	Плоский квадрат	ICl <sub>4</sub> <sup>-</sup> , XeF <sub>4</sub>
sp <sup>3</sup> d <sup>3</sup>	7	7	0	Пентагональна біпіраміда	IF <sub>7</sub>
		6	1	Неправильний октаedr	XeF <sub>6</sub>

Простір, які займають орбіталі зі зв'язуючими та незв'язуючими електронними парами, неоднаковий. Локалізовані між атомами орбіталі зі зв'язуючими електронними парами (ЗП) мають більшу електронну густину й тому займають менший простір і слабше відштовхуються порівняно з орбіталями з незв'язуючими електронними парами (НП), зосередженими поблизу ядра. За силою взаємного відштовхування електронні пари розміщують у такий ряд: ЗП–ЗП < ЗП–НП < НП–НП.

Для того, щоб визначити просторову конфігурацію молекул за теорією відштовхування валентних пар, обчислюють сумарне число атомів, зв'язаних з центральним атомом молекули, і його незв'язуючих електронних пар, яке називається стеричним числом (СЧ) (табл. 3.3). Якщо центральний атом не має неподілених пар електронів, його СЧ визначається лише числом атомів, зв'язаних з центральним атомом, і в такому випадку молекули мають ідеальну конфігурацію.

Слід зазначити, що наявність у молекулі кратних зв'язків не впливає на передбачення її конфігурації. Наприклад, і Берилій дигідрид, і Карбон діоксид, у яких СЧ=2, мають лінійну будову: Н–Ве–Н; О=C=О.

Розглянемо наступні приклади:

Молекула  $\text{SO}_3$ : центральний атом S має валентні електрони  $3s^23p^4$ , максимальна валентність Сульфуру  $(2+4)=6$ . Валентність Оксигену в оксиді 2, три атоми Оксигену використовують всі валентні можливості Сульфуру, утвориться три зв'язуючі пари електронів  $(6/2=3)$ , невикористаних валентних електронів у Сульфуру не залишається, тому незв'язуючих електронних пар 0. Число атомів, зв'язаних з центральним атомом 3. СЧ: 3 атоми O +0 НП=3. За табл.3.3 визначаємо, що геометрія молекули плоска тригональна.

Молекула  $\text{H}_2\text{O}$ : центральний атом O має валентні електрони  $2s^22p^4$ , максимальна валентність Оксигену  $(2+4)=6$ . Валентність Гідрогену 1, два атоми Гідрогену використовують два валентні електрони Оксигену, решта (4) невикористаних валентних електронів Оксигену утворюють дві НП. Число атомів, зв'язаних з центральним атомом, 2. СЧ складає 2 атоми H +2НП=4. За табл.3.3 визначаємо, що геометрія молекули кутова зігнута.

Йон  $\text{SO}_3^{2-}$ : число атомів, зв'язаних з центральним атомом, 3. Центральний атом S має валентні електрони  $3s^23p^4$ , максимальна валентність Сульфуру  $(2+4)=6$ . Валентність Оксигену 2. Три атоми Оксигену можуть використати шість валентних електронів Сульфуру, але два з трьох атомів Оксигену, які оточують Сульфур, по одній своїй валентності вже використали (про це свідчить заряд йону  $2-$ ), тому три атоми Оксигену використовують лише 4 валентні електрони Сульфуру. Два валентні електрони Сульфуру, які залишились невикористаними, утворюють одну НП. СЧ: 3 атоми O+1НП=4. За табл.3.3 визначаємо, що геометрія молекули кутова зігнута.

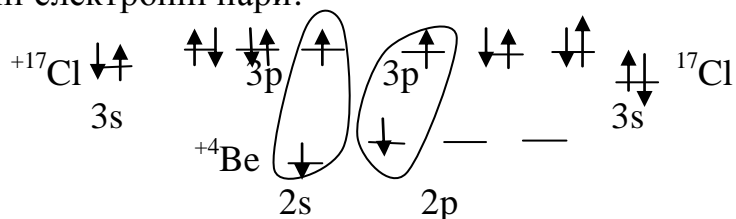
Йон  $\text{SbF}_5^{2-}$ : число атомів, зв'язаних з центральним атомом, 5. Центральний атом Sb має валентні електрони  $5s^25p^3$ , максимальна валентність Стибію  $(2+3)=5$ . Валентність Флуору 1. Два з п'яти атомів Флуору, які оточують Стибій, свою валентності вже використали (про це свідчить заряд йону  $2-$ ), решта три атоми Флуору, використовують лише 3 валентні електрони Стибію. Два валентні електрони Стибію, які залишились невикористаними, утворюють одну НП. СЧ: 5 атомів F+1НП=6. За табл. 3.3 визначаємо, що геометрія молекули квадратна піраміда.

Молекула  $\text{XeF}_6$ : число атомів, зв'язаних з центральним атомом, 6. Центральний атом Xe має валентні електрони  $5s^25p^6$ , максимальна валентність Ксенону  $(2+6)=8$ . Валентність Флуору 1. Шість атомів Флуору використовують лише 6 валентних електронів Ксенону. Два валентні електрони Ксенону, які залишились невикористаними, утворюють одну НП. СЧ: 6 атомів Xe+1НП=7. За табл.3.3 визначаємо, що геометрія молекули неправильний октаедр.

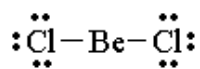
*Інший спосіб визначення стеричного числа* ґрунтується на використанні структур Льюїса. При цьому користуються наступними правилами:

- намалювати структурну формулу Льюїса для молекули або йону, при цьому валентні електрони позначають, а ядра разом з внутрішніми електронами – хімічними символами елементів, наприклад, Li·, Be: і т.д. Дві розміщені поряд крапки означають пару електронів з протилежними спінами, що належать до однієї орбіталі, одна крапка – неспарений електрон на орбіталі. В молекулі або йоні одна спільна електронна пара відповідає одній рисці. Наприклад, валентні електрони Cl  $3s^23p^5$ , формула Льюїса атому Хлору

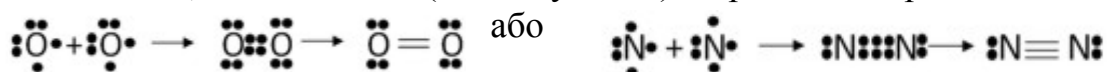
$:\ddot{\text{Cl}}\cdot$ , валентні електрони Be  $2s^2$ , формула Льюїса атому Берилію Be: При утворенні молекули  $\text{BeCl}_2$  між атомами Берилію і Хлору утворюється дві спільні електронні пари:



Спільним парам або зв'язуючим у формулі Льюїса відповідають рисочки:



, а неспільним (незв'язуючим) – крапки. Наприклад:

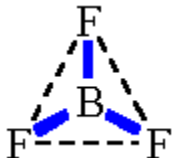
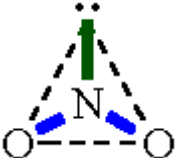
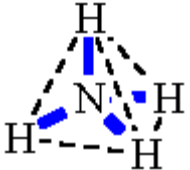
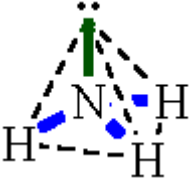
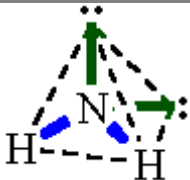


- порахувати загальну кількість областей високої електронної густини (зв'язків і неподілених електронних пар) навколо центрального атому (СЧ). При цьому подвійні і потрійні зв'язки рахують як **“одна область високої електронної густини”** (ЗП), незв'язуючі електронні пари або електрони рахують як **“одна область високої електронної густини”** (НП), наприклад:

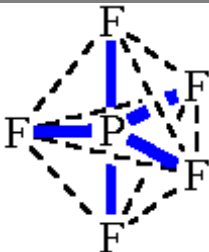
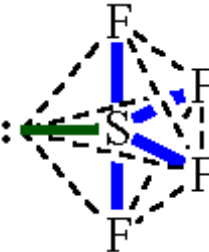
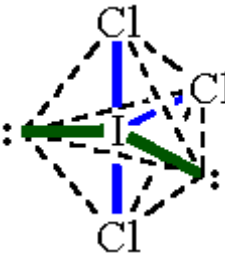
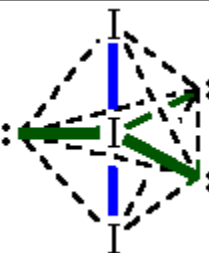
молекула	структура Льюїса	кількість областей високої електронної густини (СЧ)	молекула	структура Льюїса	кількість областей високої електронної густини (СЧ)
$\text{BeCl}_2$	$:\ddot{\text{Cl}}-\text{Be}-\ddot{\text{Cl}}:$	2 (2ЗП;0НП)	$\text{BF}_3$	$\begin{array}{c} :\ddot{\text{F}}: \\   \\ :\ddot{\text{F}}-\text{B}-\ddot{\text{F}}: \\   \\ :\ddot{\text{F}}: \end{array}$	3 (3 ЗП;0НП)
$\text{HCN}$	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}:$	2 (2ЗП;0НП)	$\text{SO}_3$	$\begin{array}{c} :\ddot{\text{O}}: \\    \\ :\ddot{\text{O}}-\text{S}-\ddot{\text{O}}: \\   \\ :\ddot{\text{O}}: \end{array}$	3 (3 ЗП;0НП)
$\text{CO}_2$	$\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}$	2 (2ЗП;0НП)	$\text{NO}_2$	$\begin{array}{c} \cdot \\   \\ \ddot{\text{O}}=\text{N}-\ddot{\text{O}}: \\   \\ \cdot \end{array}$	3 (2ЗП;1НП)
$\text{CH}_4$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}-\text{H} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	4 (4ЗП;0НП)	$\text{NH}_3$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	4 (3ЗП;1НП)
$\text{PCl}_5$	$\begin{array}{c} :\ddot{\text{Cl}}: \\   \\ :\ddot{\text{Cl}}-\text{P}-\ddot{\text{Cl}}: \\   \\ :\ddot{\text{Cl}}: \end{array}$	5 (5ЗП;0НП)	$\text{SF}_6$	$\begin{array}{c} :\ddot{\text{F}}: \\   \\ :\ddot{\text{F}}-\text{S}-\ddot{\text{F}}: \\   \\ :\ddot{\text{F}}: \end{array}$	6 (6ЗП;0НП)




- ідентифікувати геометрію молекули користуючись таблицею 3.3 або 3.4.

Таблиця 3.4 – Молекулярні структури, засновані на теорії відштовхування валентних пар

Кількість областей високої електронної густини (СЧ)		
<b>2 області високої електронної густини</b> <b>лінійне розташування</b>		
тип областей	розподіл областей високої електронної густини	приклад
2 $\sigma$ - зв'язки (ЗП) 0 незв'язаних пар	$\text{Cl} \text{---} \text{Be} \text{---} \text{Cl}$ лінійне	$\text{BeCl}_2$
<b>3 області високої електронної густини</b> <b>плоскотрикутне розташування</b>		
3 $\sigma$ - зв'язки (ЗП) 0 незв'язаних пар	 плоский трикутник	$\text{BF}_3$
2 $\sigma$ - зв'язки (ЗП) 1 незв'язана пара	 кутове	$\text{NO}_2$
<b>4 області високої електронної густини</b> <b>тетрадричне розташування</b>		
4 $\sigma$ - зв'язки (ЗП) 0 незв'язаних пар	 тетрадричне	$\text{NH}_4^+$
3 $\sigma$ - зв'язки (ЗП) 1 незв'язана пара	 тригональна біпіраміда	$\text{NH}_3$
2 $\sigma$ - зв'язки (ЗП) 2 незв'язані пари	 кутове	$\text{NH}_2$



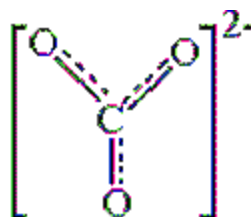
Кількість областей високої електронної густини (СЧ)		
5 областей високої електронної густини розташування по формі тригональної біпіраміди		
тип областей	розподіл областей високої електронної густини	приклад
5 $\sigma$ - зв'язки (ЗП) 0 незв'язаних пар	 <p>тригональна біпіраміда</p>	$\text{PF}_5$
4 $\sigma$ - зв'язки (ЗП) 1 незв'язана пара	 <p>форма качелі</p>	$\text{SF}_4$
3 $\sigma$ - зв'язки (ЗП) 2 незв'язані пари	 <p>T-форма</p>	$\text{ICl}_3$
2 $\sigma$ - зв'язки (ЗП) 3 незв'язані пари	 <p>лінійне</p>	$\text{I}_3^-$

Кількість областей високої електронної густини (СЧ)		
6 областей високої електронної густини розташування по формі октаєдру		
тип областей	розподіл областей високої електронної густини	приклад
6 $\sigma$ - зв'язки (ЗП) 0 незв'язаних пар	 октаєдричне	$\text{IF}_6^+$
5 $\sigma$ - зв'язки (ЗП) 1 незв'язана пара	 квадратна піраміда	$\text{IF}_5$
4 $\sigma$ - зв'язки (ЗП) 2 незв'язані пари	 плоский квадрат	$\text{ICl}_4^-$

**Нелокалізований зв'язок.**

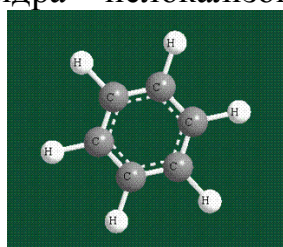
Нелокалізований  $\pi$ -зв'язок. Це поняття введено для пояснення дослідних даних стосовно структур багатьох молекул та йонів. Метод валентних зв'язків виходить з положення, що хімічний зв'язок між атомами в молекулі локалізований, тобто електронна пара одночасно належить двом атомам (зв'язок двоцентровий). Проте іноді, виходячи з властивостей багатоатомних молекул, допускають, що при утворенні хімічного зв'язку електронні пари можуть розміщуватись між кількома атомами (зв'язок багатоцентровий) так, що неможливо точно визначити, яким саме атомам належать окремі пари електронів. Такі зв'язки називаються **нелокалізованими**. Прикладом йонів з нелокалізованими зв'язками є карбонат- і нітрат-йони.

Припустивши делокалізацію  $\pi$ -зв'язку і негативного заряду на всі атоми Оксигену, можна обмежитися однією схемою при зображенні аніону  $\text{CO}_3^{2-}$ , в якій зображення делокалізованого  $\pi$ - зв'язку таке:



Довжина зв'язку C=O складає 1,29 Å, що є проміжною величиною між довжиною ординарного і подвійного зв'язку ( $l_{C-O} = 1,42\text{Å}$  і  $l_{C=O} = 1,22\text{Å}$ ).

**Делокалізований  $\pi$ -зв'язок** має місце в бензені, а також багатьох інших молекулах, його зображують штриховою лінією. Кожний з 6 атомів Карбону у молекулі  $C_6H_6$  знаходиться в стані  $sp^2$ -гібридизації і зв'язаний із двома сусідніми атома Карбону і атомом Гідрогену трьома  $\sigma$ -зв'язками, утворюючи шестикутник. Шість р-електронних хмар атомів Карбону утворюють три  $\pi$ -зв'язки між кожними двома атомами. Таким чином, виникають дві ділянки підвищеної електронної густини, розташовані з обох боків площини,  $\sigma$ -зв'язків. Отже, в молекулі бензену хімічні зв'язки, що знаходяться в площині бензольного ядра, локалізовані ( $\sigma$ -зв'язки),  $\pi$ -зв'язки, які розташовані перпендикулярно до площини ядра – нелокалізовані.



### Кратність зв'язку.

Хімічний зв'язок, утворений більш ніж однією електронною парою, називається **кратним**. Підвищення кратності зв'язку призводить до зміцнення міжатомного зв'язку і зменшення між'ядерної відстані (довжини зв'язку). Наприклад, енергія дисоціації молекул  $F_2$  і  $N_2$  відповідно дорівнює 159 і 946 кДж/моль. У молекулах  $C_2H_6$  ( $H_3C-CH_3$ , кратність зв'язку 1),  $C_2H_4$  ( $H_2C=CH_2$ , кратність зв'язку 2) і  $C_2H_2$  ( $HC\equiv CH$ , кратність 3) відстань між ядрами атомів Карбону з підвищенням кратності зв'язку зменшується і відповідно дорівнює: 0,1543; 0,1353 і 0,1205 нм.

### Полярність та поляризованість зв'язку.

У випадку, коли електронна пара належить в рівній мірі обом атомам, утворюється **ковалентний неполярний зв'язок** (рисунок 3.6 а), характерний для сполук, утворених елементами неметалами з однаковим значенням електронегативності, наприклад для газів:  $H_2, O_2, Cl_2, N_2$ . Якщо ж сполука утворюється елементами з різною електронегативністю, то усупільнена електронна пара буде зміщена до атома з більшою електронегативністю, утворюється **ковалентний полярний зв'язок** (рисунок 3.6 б):  $H_2O, HCl, NH_3$  (полярні молекули або диполі).

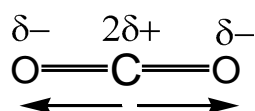


Рисунок 3.6 – Неполярний (а) та полярний (б) ковалентний зв'язок (де  $\delta$  – ефективні заряди,  $l$  – довжина диполя).

**Поляризованість зв'язку** – це здатність ковалентного зв'язку перетворюватись на полярний або більш полярний під дією зовнішнього електричного поля або електричного поля інших атомів, молекул.

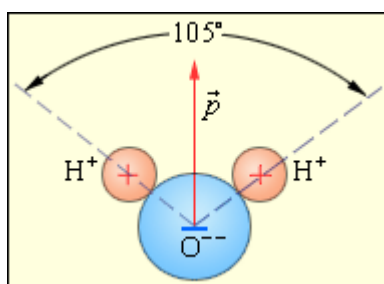
Кількісною мірою полярності молекули є величина дипольного моменту  $\mu$ , який являє собою добуток:  $\mu = \delta \cdot l$  [Кл·м].

**Дипольний момент** – це векторна величина (вектор, напрямлений від позитивно зарядженої частини (кінця) диполя до негативно зарядженого). Сумарний дипольний момент молекули дорівнює векторній сумі дипольних моментів окремих зв'язків та неподілених електронних пар. Тому можуть існувати неполярні молекули з полярним типом зв'язку, коли  $\mu = 0$ , наприклад, молекула  $\text{CO}_2$ :



До неполярних відносяться і такі симетричні молекули ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{CH}_4$  та ін.).

В молекулі води, яка має кутову форму, полярні зв'язки Н–О розташовані під кутом  $105^\circ$ . Через це їх дипольні моменти не компенсуються, і молекула є полярною:



На дипольний момент суттєво впливають неподілені електронні пари. Наприклад, молекули  $\text{NH}_3$  і  $\text{NF}_3$  мають однакову пірамідальну форму, полярність зв'язків N–H та N–F теж приблизно однакова, але дипольні моменти різні (рисунок 3.7). Причина в тому, що в молекулі  $\text{NH}_3$  напрямок дипольного моменту зв'язку N–H і електронної пари співпадають, а в  $\text{NF}_3$  моменти зв'язків N–F і електронної пари напрямлені в протилежні сторони.

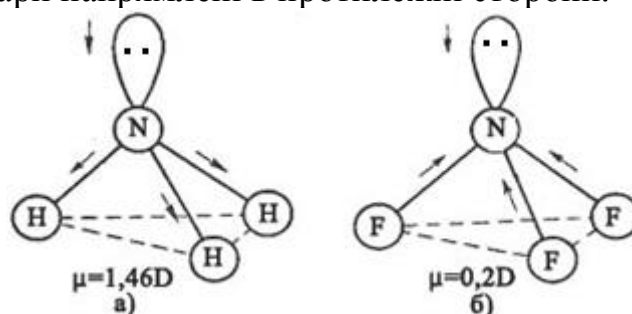


Рисунок 3.7 – Внески в дипольний момент молекулу  $\text{NH}_3$  (а) та  $\text{NF}_3$  (б).

У хімічних сполуках поляризація виникає під дією близько розміщених йонів, при цьому ступінь поляризації залежить від заряду і радіусу як поляризованого йона, так і йона з поляризуючою дією. Мірою поляризованості є запропонований Н.І.Блоком йонний потенціал – відношення величини заряду до радіуса йона  $z/r$ . Чим більше це відношення, тим більший заряд і менший радіус,

такий йон сам менше здатний до поляризації і більше впливає на поляризуючий ефект. І навпаки, менша величина  $z/r$  свідчить про значно більшу здатність йона до поляризації і зменшення його поляризуючих властивостей по відношенню до інших йонів. Ступінь поляризації йона визначає характер його зв'язку з іншими йонами і, як наслідок, міцність цього зв'язку. При зростанні поляризуючих властивостей йонів міцність зв'язків (ковалентність) катіонів з аніонами (за інших рівних умов) зростає, що знижує розчинність осадів. Наприклад, в ряду:  $BaF_2 \rightarrow SrF_2 \rightarrow CaF_2$  розчинність знижується внаслідок збільшення  $z/r$  ( $Ba^{2+}$  -14,0;  $Sr^{2+}$  -15,7;  $Ca^{2+}$  -18,9). Зі зростанням заряду катіона його поляризованість зменшується, оскільки паралельно зменшується його радіус внаслідок більш сильного притягання електронних оболонок до ядра. Тип електронної оболонки впливає на поляризованість йона. Меншу здатністю до поляризації мають електрони з малою 2 або 8-електронною оболонкою, більшу – із 18- або (18+2)-електронною оболонкою.

Ступінь поляризації йонів впливає на їх здатність поглинати кванти світлового випромінювання (розщеплення орбіталей), що призводить до появи забарвлення у сполук. Сполуки s - елементів, як правило, не забарвлені, у сполук p- і d- елементів часто з'являється забарвлення внаслідок сильної поляризації аніонів під дією катіона (сульфіди  $Pb^{2+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ).

### 3.3 Теорія молекулярних орбіталей МО ЛКАО

Метод ВЗ дає теоретичне обґрунтування структурним формулам, він простий і наглядний. Однак, цей метод не може пояснити існування молекул з непарним числом електронів, магнітні властивості сполук, їх забарвлення.

У методі молекулярних орбіталей молекула розглядається як єдине ціле, де кожний електрон рухається в полі інших електронів і ядер. Стан молекули описується сукупністю електронних і молекулярних орбіталей. Скорочена назва цього методу МО ЛКАО розшифровується так: молекулярна орбіталь – лінійна комбінація атомних орбіталей.

Кожній молекулярній орбіталі (МО) відповідає певний набір молекулярних квантових чисел:  $n = 1, 2, 3, 4 \dots$ ;  $l = 0, 1, 2 \dots n-1$ ;  $m_s = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots \pm(n-1)$ .

$m_s$  Характеризує момент власного руху  $\bar{e}$  і набуває тільки двох значень. На МО також не може міститися більше, ніж 2 електрони. Електрони заповнюють МО згідно із принципом Паулі та правилом Гунда в міру підвищення їх енергетичного рівня.

Описати молекулу за методом МО означає визначити тип її орбіталей, їх енергію, розподіл електронів по орбіталям.

За формою МО більш складні, ніж АО, так як вони є багатоцентровими. Молекулярні орбіталі можна уявити як лінійну комбінацію атомних орбіталей (як результат додавання і віднімання комбінації атомних орбіталей). В результаті комбінації N-числа АО утворюється N-число молекулярних орбіталей. Отже, молекула або комплекс розглядається в методі МО як єдине ціле.

### в'язуючі та розпушуючі молекулярні орбіталі.

Відповідно до методу МО-ЛКАО лінійна комбінація атомних орбіталей здійснюється двоюко: або додаванням (знаки функції однакові і додатні) або відніманням (знаки функції різні) хвильових функцій атомних орбіталей. Це можна записати так:

$$\psi_+ = a_1\psi_1 + a_2\psi_2$$

$$\psi_- = a_3\psi_3 + a_4\psi_4$$

де  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ , і  $a_4$  – коефіцієнти, які можуть мати різні значення, вони показують, який внесок відповідних атомних орбіталей у формування молекулярних орбіталей. При утворенні молекули водню внесок атомних орбіталей однаковий, тобто  $a_1 = a_2$  і  $a_3 = a_4$ . Отже,  $\psi_+ = \psi_1 + \psi_2$

$$\psi_- = \psi_3 + \psi_4$$

. Додавання  $\psi_1$  і  $\psi_2$  призводить до збільшення значення хвильової функції у просторі між ядрами взаємодіючих атомів і густина електронної хмари у між'ядерному просторі зростає, що зумовлює взаємне притягання атомних ядер, тобто утворення хімічного зв'язку. Тому орбіталь  $\psi_1$  і  $\psi_2$  називається **зв'язуючою**, а електрони на цій орбіталі – **зв'язуючими**. Взаємодія хвильових функцій атомних орбіталей з утворенням зв'язуючої орбіталі відбувається екзотермічно – з виділенням енергії. Електрон, який перебуває на зв'язуючій МО, має меншу енергію, ніж вихідний атом водню. Якщо хвильові функції  $\psi_1$  і  $\psi_2$  віднімаються то абсолютне значення хвильової функції у просторі між ядрами зменшується. Це означає, що при утворенні молекулярної орбіталі  $\psi_-$  густина електронної хмари у між'ядерному просторі зменшується, внаслідок чого молекулярні атомні ядра притягуються не до між'ядерної області, а до периферії молекули, тобто ніби відштовхуються одне від одного. В даному випадку хімічний зв'язок між атомами не виникає. Тому орбіталь  $\psi_-$  називається **розпушуючою**, а електрони на ній – **розпушуючими**. Утворення розпушуючої орбіталі відбувається ендотермічно, потребує затрати енергії, а тому електрон, який перебуває на ній, характеризується більшою енергією, ніж у вихідному атомі водню. Оскільки s-орбіталі Гідрогену утворюють лише  $\sigma$ -зв'язки, то молекулярні орбіталі позначаються:  $\sigma^{3B}1s$  (сигма-зв'язуюча) і  $\sigma^*1s$  (сигма-розпушуюча).

Отже, замість двох енергетично рівноцінних 1s-орбіталей у вихідних атомів Гідрогену при утворенні молекули водню виникає дві енергетично нерівноцінні молекулярні орбіталі – зв'язуюча  $\sigma^{3B}1s$  і розпушуюча  $\sigma^*1s$  (рисунок 3.8). Іншими словами, вихідний енергетичний рівень розщеплюється на два: один розміщений нижче, а другий – вище від вихідного.

Утворення молекулярних орбіталей з атомних зображують у вигляді енергетичної діаграми, в якій по вертикалі відкладають значення енергії (E). На рисунку 3.9 подано зображення енергетичної схеми рівнів атомних і молекулярних орбіталей Гідрогену.

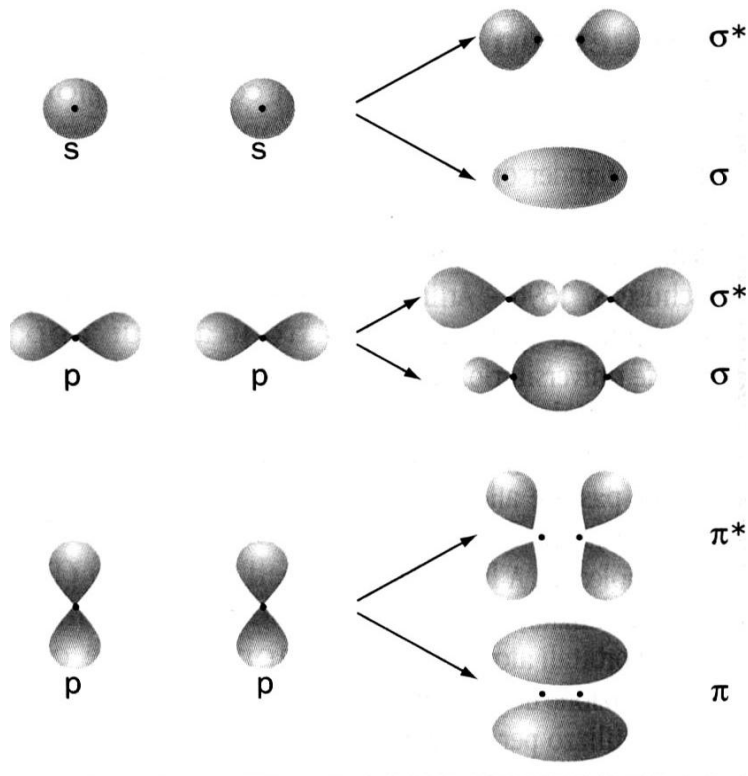


Рисунок 3.8 – Лінійні комбінації АО з утворенням зв'язуючих та розпушуючих орбіталей

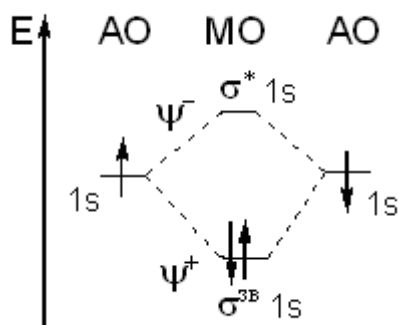
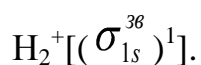


Рисунок 3.9 – Енергетична діаграма утворення МО водню

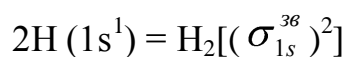
Розподіл електронів по енергетичних рівнях молекули та її орбіталях дозволяє пояснити багато властивостей молекул.

Використавши вище наведену діаграму, розглянемо можливість утворення  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{He}_2^+$ ,  $\text{He}_2$  (таблиця 3.5).

а) Молекулярний йон  $\text{H}_2^+$  складається із двох протонів і одного електрона, який повинен займати вигідну орбіталь  $\sigma_{1s}^{3B}$ . Отже, електронна формула іона  $\text{H}_2^+$  в основному стані:

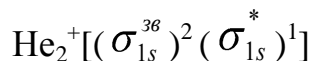


б) В молекулі  $\text{H}_2$  два електрони, які за принципом Паулі і законом мінімуму енергії також заселяють  $\sigma_{1s}^{3B}$ -орбіталь. Реакцію утворення молекули водню із атомів за методом МО можна записати так:

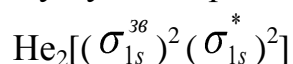


Перехід 1s-електронів на  $\sigma_{1s}^{36}$ -орбіталь відповідає виділенню енергії ( $E = -435$  кДж/моль).

в) В молекулярному дигелій-йоні  $\text{He}_2^+$  три електрона, два із них заселяють зв'язуючу, третій – розпушуючу орбіталь:



г) В системі із двох атомів Гелію  $\text{He}_2$  чотири електрони, два із них на зв'язуючій і два – на розпушуючій орбіталі:



Така молекула існувати не може.

Таблиця 3.5 – Заповнення валентними електронами орбіталей молекул  $\text{H}_2$  і  $\text{He}_2$  та йонів  $\text{H}_2^+$  і  $\text{He}_2^+$ .

Частинка	$\text{H}_2^+$	$\text{H}_2$	$\text{He}_2^+$	$\text{He}_2$
Число електронів	1	2	3	4
Електронна формула	$\sigma_{1s}^* \text{ ---}$ $\sigma_{1s}^{36} \uparrow$	$\text{---}$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow$ $\text{---}$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
Кратність зв'язку	1/2	1	1/2	0
Енергія зв'язку кДж/моль	277	435	230	–
Між'ядерна відстань, А	1,06	0,721	1,08	–
Магнітні властивості	Парамагнітна	Діамагнітна	Парамагнітна	–

### Енергія, довжина і порядок (кратність) зв'язку.

За характером розподілу електронів по МО можна оцінити енергію, довжину і порядок зв'язку.

В ряду  $\text{H}_2^+ \rightarrow \text{H}_2 \rightarrow \text{He}_2^+ \rightarrow \text{He}_2$  в міру заповнення зв'язуючої орбіталі електронами енергія дисоціації (зв'язку) молекул зростає, але за появи електрона на розпушуючій МО, навпаки, зменшується. Між'ядерна відстань спочатку зменшується, а потім збільшується.

Молекула  $\text{He}_2$  в не збудженому стані існувати не може, так як число зв'язуючих і розпушуючих електронів у неї однакове і кратність зв'язку дорівнює нулю.

Метод МО ЛКАО дає можливість охарактеризувати магнітні властивості молекул. За магнітними властивостями речовини поділяються на групи: діамагнітні, парамагнітні і феромагнітні. Парамагнетики – кисень, оксид нітрогену, кристали металів: натрію, калію, алюмінію та ін. притягуються



зовнішнім магнітним полем. Для парамагнетизму характерна наявність неспарених електронів.

Діамагнетики (метали 1В групи, 2В групи, Ве, Ві та ін.) відштовхуються зовнішнім магнітним полем. Про діамагнетизм свідчать спарені електрони.

Феромагнітними називаються речовини з дуже високою магнітною сприйнятливістю – залізо, кобальт, нікель.

Кратність (порядок) зв'язку розраховують за формулою:

$$KЗ = \frac{N_{зв} - N_{розп}}{2}$$

### Гомоядерні молекули 2 періоду.

У елементів 2 періоду крім 1s-орбіталей в утворенні МО приймають участь 2s-, 2p-орбіталі (таблиця 3.6, 3.7).

Таблиця 3.6 – Заповнення валентними електронами орбіталей молекул B<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> та йона N<sub>2</sub><sup>+</sup>.

Молекули	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>
Число валентних електронів	6	8	10	9
$\sigma_{2p_x}^*$	—	—	—	—
$\pi_{2p_y}^* = \pi_{2p_z}^*$	— —	— —	— —	— —
$\sigma_{2p_x}^{36}$	—	—	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$
$\pi_{2p_y}^{36} = \pi_{2p_z}^{36}$	$\uparrow$ $\uparrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
$\sigma_{2s}^*$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_{2s}^{36}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
Кратність зв'язку	1	2	3	2,5
Енергія зв'язку, кДж/моль	288,4	627	940	828
Між'ядерна відстань, А	0,159	0,131	0,110	0,112
Магнітні властивості	Парамагнітна	Діамагнітна	Діамагнітна	Парамагнітна

Комбінація атомних 2s-орбіталей відповідає утворенню двох МО  $\sigma_{2s}^{36}$  і  $\sigma_{2s}^*$ . Перекривання орбіталей 2p<sub>x</sub>-типу суттєво відрізняється від перекривання 2p<sub>y</sub>- та 2p<sub>z</sub>-орбіталей. Комбінація 2p<sub>x</sub>-орбіталей утворює МО  $\sigma_{2p_x}^{36}$  і  $\sigma_{2p_x}^*$ , тоді як комбінація 2p<sub>z</sub>-орбіталей  $\pi_{2p_z}^{36}$  і  $\pi_{2p_z}^*$ , а 2p<sub>y</sub> зумовлює утворення  $\pi_{2p_y}^{36}$  і  $\pi_{2p_y}^*$  орбіталей, але повернутих на 90° відносно міжядерної осі молекули.

Молекулярні орбіталі  $\pi_{2p_y}^{36}$  і  $\pi_{2p_z}^{36}$  або  $\pi_{2p_y}^*$  і  $\pi_{2p_z}^*$  мають однакову енергію і форму. Оскільки вихідні  $2p_y$ - та  $2p_z$ -орбіталі вироджені.

Дослідження молекулярних спектрів показало, що орбіталі в молекулах елементів початку 2-го періоду (до Нітрогену включно) розміщуються за порядком зростання енергії:

$$\sigma_{1s}^{36} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s}^{36} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2p_y}^{36} = \pi_{2p_z}^{36} < \sigma_{2p_x}^{36} < \pi_{2p_y}^* = \pi_{2p_z}^* < \sigma_{2p_x}^* .$$

Таблиця 3.7 – Заповнення валентними електронами орбіталей молекул  $O_2$ ,  $F_2$ ,  $Ne_2$  та йона  $O_2^+$ .

Молекули	$O_2^+$	$O_2$	$F_2$	$Ne_2$
Число валентних електронів	11	12	14	16
$\sigma_{2p_x}^*$	—	—	—	$\uparrow\downarrow$
$\pi_{2p_y}^* = \pi_{2p_z}^*$	$\uparrow$ —	$\uparrow$ $\uparrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
$\pi_{2p_y}^{36} = \pi_{2p_z}^{36}$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
$\sigma_{2p_x}^{36}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_{2s}^*$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_{2s}^{36}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
Кратність зв'язку	2,5	2	1	0
Енергія зв'язку, кДж/моль	629	494	151	—
Між'ядерна відстань, А	0,112	0,121	0,142	—
Магнітні властивості	Парамагнітна	Парамагнітна	Парамагнітна	Не існує

Це пояснюється тим, що внаслідок близьких значень енергій  $2s$ - і  $2p$ -орбіталей електрони на  $\sigma_{2s}^{36}$  і  $\sigma_{2p_x}^{36}$ -орбіталах розштовхуються, тому  $\pi_{2p_y}^{36}$  і  $\pi_{2p_z}^{36}$ -орбіталі стають енергетично вигіднішими, ніж  $\sigma_{2p_x}^{36}$ -орбіталь (табл. 3.6 – 3.8).

Для елементів кінця періоду та гетероатомних молекул порядок заповнення молекулярних орбіталей дещо змінюється:

$$\sigma_{1s}^{36} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s}^{36} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2p_x}^{36} < \pi_{2p_y}^{36} = \pi_{2p_z}^{36} < \pi_{2p_y}^* = \pi_{2p_z}^* < \sigma_{2p_x}^* .$$

Таким чином, в молекулі кисню розподілено 12 електронів так, що два із них  $\pi_{2p_y}^*$  і  $\pi_{2p_z}^*$  неспарені, що зумовлює парамагнітні властивості молекули. Ці властивості неможливо пояснити методом ВЗ (0=0), за яким в молекулі O<sub>2</sub> немає неспарених електронів.

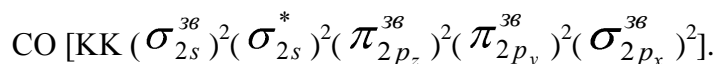
### Гетероядерні двоатомні молекули та йони елементів 2 періоду.

Вивчення молекулярних спектрів гетероядерних двоатомних молекул, утворених елементами 2-го періоду, показує однакову послідовність збільшення енергії МО з гомоядерними молекулами елементів початку 2-го періоду (таблиця 3.8).

Таблиця 3.8 – Заповнення валентними електронами орбіталей молекул N<sub>2</sub>, CO, CN, NO, та йона NO<sup>+</sup>.

Молекули	N <sub>2</sub>	CO	CN	NO	NO <sup>+</sup>
Число валентних електронів	10	10	10	11	10
$\sigma_{2p_x}^*$	—	—	—	—	—
$\pi_{2p_y}^* = \pi_{2p_z}^*$	— —	— —	— —	↑ —	— —
$\sigma_{2p_x}^{36}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
$\pi_{2p_y}^{36} = \pi_{2p_z}^{36}$	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
$\sigma_{2s}^*$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
$\sigma_{2s}^{36}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Кратність зв'язку	3	3	3	2,5	3
Енергія зв'язку, кДж/моль	940	1071	940	623	1050
Між'ядерна відстань, А	0,110	0,113	0,118	0,114	0,106
Магнітні властивості	Діамагнітна	Діамагнітна	Діамагнітна	Парамагнітна	Діамагнітна

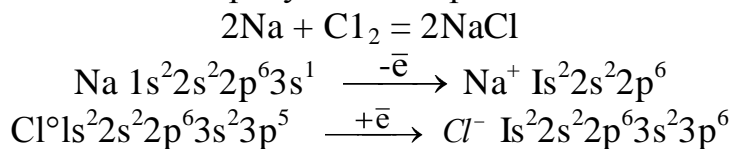
В молекулі CO 10 валентних електронів, які розміщені на МО аналогічно молекулі N<sub>2</sub> і її електронна будова така ж:



Тому у них близькі фізичні властивості, а надлишок  $\sigma$ -зв'язуючих електронів приводить до висновку, що зв'язок в них потрійний: C≡C. Молекули такого типу називаються ізоелектронними. Таким чином, ізоелектронними будуть також, крім CO, CN<sup>-</sup> і NO<sup>+</sup>, які містять 10 валентних електронів.

### 3.4 Характерні особливості йонного зв'язку: ненасиченість і ненапрявленість

Для пояснення хімічного зв'язку між атомами елементів, електронегативність яких різко відрізняється, В Коссель у 1916 р. запропонував теорію йонного зв'язку: хімічна взаємодія трактується як процес утворення йонів, які потім взаємодіють за рахунок електростатичних сил. Наприклад:



Зв'язок, який виникає у результаті електростатичної взаємодії катіонів і аніонів, називається **йонним**. Він характеризується ненапрявленістю і ненасичуваністю.

Йони можна уявити як заряджені кулі, силові поля яких рівномірно розподілені в усіх напрямках у просторі. Тому кожен йон може притягувати до себе йони протилежного знаку у будь-якому напрямку, що характеризує **ненапрявленість** йонного зв'язку. Взаємодія двох йонів протилежного знаку не може привести до повної взаємної компенсації їх силових полів, тому вони зберігають здатність притягувати йони протилежного знаку і в інших напрямках, що характеризує **ненасиченість** йонного зв'язку.

Різниця  $EN$  двох атомів елементів ( $\Delta EN$ ) показує частку йонності хімічного зв'язку. Наприклад, полярність зв'язку у молекулі хлороводню можна визначити за наступною формулою:

$$P_{\text{HCl}} = \frac{E_{\text{Cl}} - E_{\text{H}}}{E_{\text{Cl}} + E_{\text{H}}} \times 100\%$$

де  $P_{\text{HCl}}$  – полярність зв'язку у відсотках;  $E_{\text{Cl}}$  – електронегативність Хлору,  $E_{\text{H}}$  – електронегативність Гідрогену (див. розділ 2.5).

Підставляючи відповідні значення електронегативностей, знаходимо

$$P_{\text{HCl}} = \frac{(-2,1) \cdot 100}{3 + 2,1} \approx 18\%.$$

Якщо полярність йонного зв'язку прийняти за 100 %, а ковалентного – за нуль, то знайдені 18 % означають, що у молекулі  $\text{HCl}_{(г)}$  зв'язок на 18 % носить йонний і на 82 % – ковалентний характер.

Йонний зв'язок виникає між атомами з суттєво відмінною електронегативністю. Якщо різниця електронегативностей елементів більше 1,7 – виникає йонний зв'язок, якщо менше – ковалентний.

### 3.5 Металічний зв'язок

У вузлах кристалічної ґратки металів знаходяться атоми, які мають від 1 до 3 електронів, що зумовлює невелику електронну густину на зовнішньому рівні. Тому в процесі кристалізації атоми легко зближуються і узагальнюють електрони (узагальнені електрони називають електронний газ або електрони провідності). Обмін електронами надає остову атома позитивний потенціал, хоча він і відрізняється від йона. Наявність електронного газу пояснює добру

тепло- і електропровідність металів. Крім електростатичної взаємодії (кулонівські сили), мають місце особливі обмінні та інші сили квантово-механічного походження. Особливість цих сил – їх ненапрямленість і ненасиченість, а для кристалічної структури – великі координаційні числа – 8 або 12, їм відповідає значна густина упакування, яка визначається тим, що йони металу вкладаються у просторі як кулі однакового розміру.

Кристалічна ґратка металів поділяється на три види (рис.3.11):

- а) з координаційним числом (к.ч.) 8 – об'ємноцентрований куб ;
- б) з к.ч. 12 – гранецентрований куб;
- в) гексагональна структура Г-12.

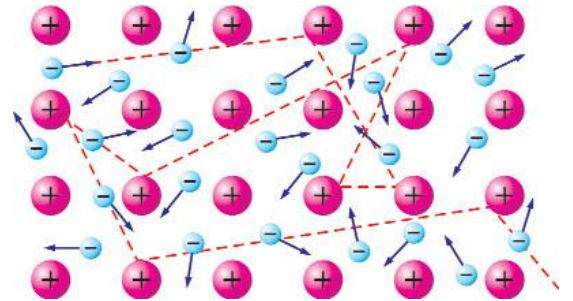


Рисунок 3.10 – «Електронний газ» у кристалі металу.

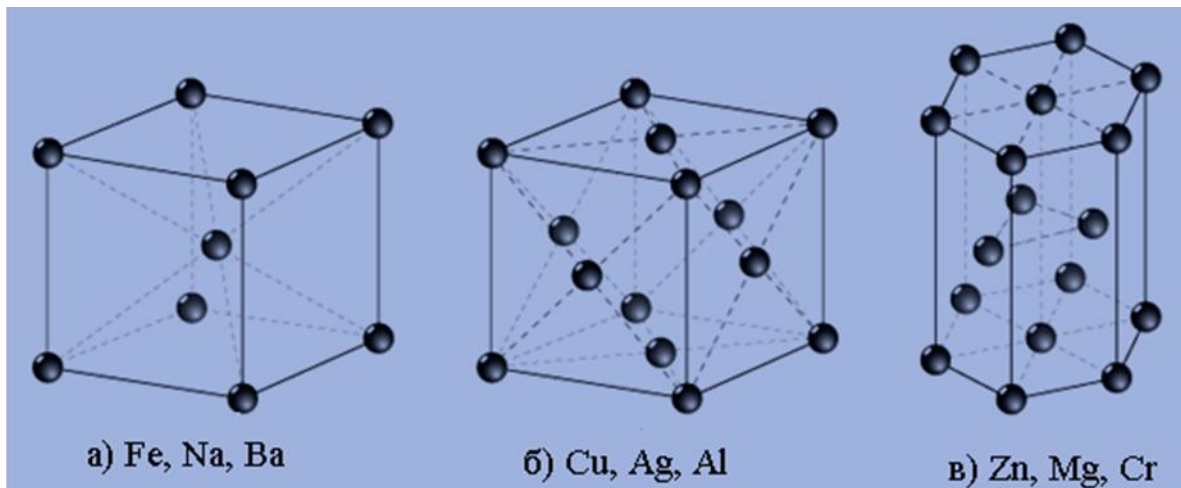


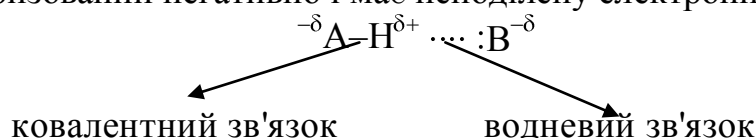
Рисунок 3.11 – Кристалічні ґратки металів.

Отже, у металах має місце сильно делокалізований хімічний зв'язок, який характеризується високою міцністю, яка визначається енергією атомізації металу (переведення металу з твердого стану у поодинокі атоми).

### 3.6 Водневий зв'язок

Дані експерименту свідчать про те, що атом Гідрогену здатний з'єднуватися одночасно з двома іншими атомами.

При цьому, наприклад, ковалентнозв'язаний атом Гідрогену з більш електронегативним атомом А, утворює ще один зв'язок з атомом В, який поляризований негативно і має неподілену електронну пару:



Такий зв'язок характерний для атома Гідрогену, називається водневим. Водневий зв'язок (4-27 кДж/моль) за міцністю перевищує ван-дер-ваальсову взаємодію (16-33 кДж/моль), але поступається міцності ковалентного зв'язку.

Водневий зв'язок має електростатичний характер, обумовлений тим, що при утворенні сильнополяризованого ковалентного зв'язку  $A^{\delta-}-H^{\delta+}$  електронна пара зміщується від атома Гідрогену до атома елементу А, оголюючи протон Гідрогену (ядро). Останній, маючи позитивний заряд і дуже малий розмір, здатний енергійно притягуватись до сусіднього негативно поляризованого атома (рис. 3.10).

Міцні водневі зв'язки виникають між молекулами водневих сполук Флуору, Оксигену і Нітрогену. Так, HF навіть у парі існує у вигляді полімерів  $(HF)_n$ , де  $n = 4 \dots 6$ ; в водних розчинах – у вигляді димерів  $H_2F_2$ , які дисоціюють ступінчасто:  $H_2F_2 \rightleftharpoons H^+ + HF_2^- \rightleftharpoons H^+ + 2F^-$ .

Це підкріплюється наявністю солей  $KHF_2$ ,  $NH_4HF_2$ . Полімери  $(HF)_n$  мають будову зигзагоподібних ланцюгів (рис. 3.10).

З іншого боку, водневий зв'язок має ковалентний характер, оскільки атом Гідрогену має одну валентну орбіталь, яка стає практично вільною внаслідок сильної поляризації зв'язку  $A-H$ , і здатна до часткового перекривання з двоелектронною орбітальною атома В (ковалентний зв'язок, утворений за донорно-акцепторним механізмом).

Таким чином, водневий зв'язок зумовлений як електростатичною, так і донорно-акцепторною взаємодією, але перший фактор вносить незрівнянно більший внесок. Розрізняють міжмолекулярний і внутрішньомолекулярний водневий зв'язок (рис. 3.12).

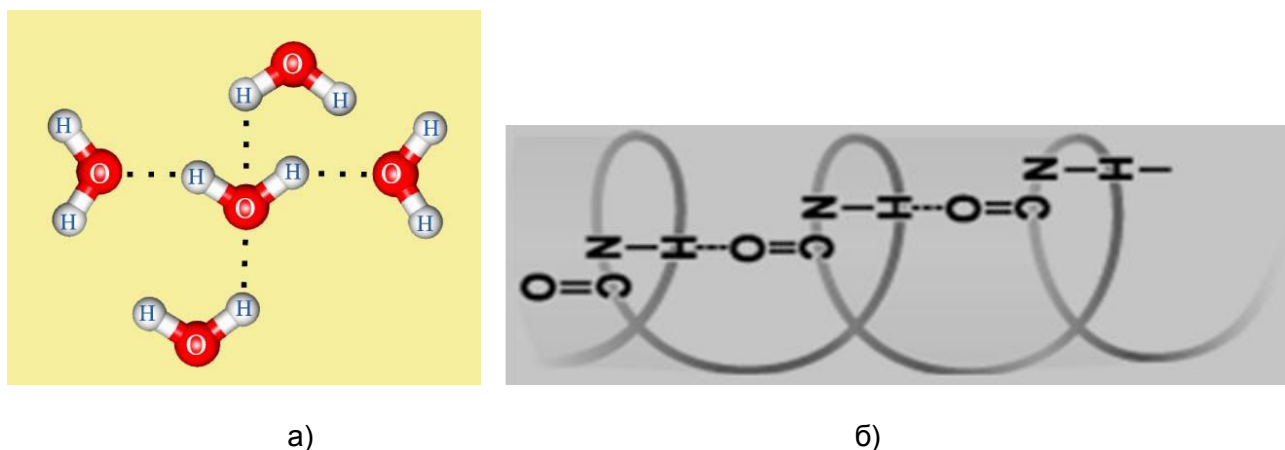


Рисунок 3.12 – Міжмолекулярний водневий зв'язок між молекулами  $H_2O$  (а), внутрішньомолекулярний водневий зв'язок у молекулі білку (в).

Міжатомний водневий зв'язок виявляється у йонах типу  $[HF_2^-]$ ;  $[H(H_2O)_2]^+$  – це найбільш міцний водневий зв'язок (80 - 150 кДж / моль).

#### **Значення водневих зв'язків.**

Такі зв'язки енергетично вигідні, характеризуються низькою енергією активації, сильно впливають на фізичні і хімічні властивості водневих сполук,

зумовлюючи їх асоціацію, аномальні температури плавлення, кипіння та інші властивості, структуру і високу розчинність у воді. Водневий зв'язок має велике значення в хімії, біології (механізм спадковості, дія пам'яті і ін.).

### **3.7 Зв'язок між типом хімічного зв'язку, будовою речовини та її фізичними властивостями. Атомні, молекулярні, йонні та металеві кристали**

В залежності від зовнішніх умов речовина може бути у газоподібному, рідкому або твердому стані, що обумовлено природою матеріальних частинок (йони, атоми, прості або полімерні молекули), які утворюють цю речовину, та характеру їх взаємодії.

Кожний агрегатний стан відрізняється від іншого характером руху однієї частинки відносно другої, що залежить в свою чергу від типу взаємодії їх між собою.

Перехід від одного стану до іншого не супроводжується зміною стехіометричного складу речовини, але обов'язково пов'язаний із зміною її структури (це хімічне явище).

Сили взаємодії між молекулами або атомами називаються ван-дер-ваальсовими, вони проявляються у всіх агрегатних станах речовини, обумовлюють можливість перетворення газів в рідини і у твердий стан, їх енергія невелика (~ в 20 разів менше енергії хімічної взаємодії, біля 8-16 кДж/моль). Сили міжмолекулярної взаємодії мають електричну природу, зумовлену взаємодією диполів.

Розрізняють орієнтаційну (коли полярні молекули орієнтуються одна до одної протилежними полюсами), індукційну (у молекулі, яка попадає в поле сусіднього диполя, виникає індуктований диполь) та дисперсійну (на близьких відстанях внаслідок асиметричного руху електронів і коливань ядер виникають миттєві диполі, величина і орієнтація яких постійно змінюється) взаємодію між молекулами.

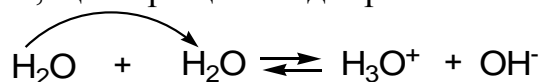
Речовина у газоподібному стані не володіє певною формою і об'ємом, характеризується малою густиною, малою в'язкістю і здатна повністю заповнювати будь-який простір.

Стан газу характеризується його температурою, тиском і об'ємом. Газ знаходиться за нормальних умов, якщо його температура  $0^{\circ}\text{C}$  ( $273,15^{\circ}\text{K}$ ), тиск 760 мм рт.ст. (101,325 кПа).

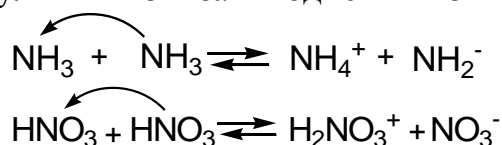
Рідкий стан виникає тоді, коли сили взаємодії між частинками стають достатньо міцними, щоб чинити опір їх хаотичному переміщенню, але все ж недостатніми для того, щоб припинити переміщення однієї частинки відносно іншої.

Подібно твердим тілам, рідини володіють певною структурою: наприклад, структура рідкої води нагадує структуру льоду. У ній молекули  $\text{H}_2\text{O}$  також об'єднані одна з другою за рахунок водневих зв'язків і для більшості молекул зберігається тетраедричне оточення. Структура і фізичні властивості рідин залежать від хімічної індивідуальності частинок, які її утворюють, а

також від характеру і інтенсивності сил, що діють між ними. Здатність молекул переміщуватися визначає можливість їх йонізації. Наприклад, молекули води, які об'єднані у тетраедричні комплекси, взаємно впливають одна на іншу, тепловий рух частинок всередині комплексу і переміщення комплексів одного відносно іншого, послаблює його. При цьому протон передається у сусідній комплекс за рахунок перетворення водневого зв'язку в ковалентний за донорно-акцепторним механізмом, що спрощено відображають таким чином:



Аналогічна картина утворення йонно-молекулярних комплексів має місце і у інших рідинах, молекули яких зв'язані водневими зв'язками, наприклад:



Кристалічний (твердий) стан характеризується певною орієнтацією частинок однієї відносно іншої. Це визначає і зовнішню форму твердих речовин у вигляді будь-якого багатогранника - кристала (форму кристалів вивчає геометрична кристалографія).

#### **Основні структурні типи неорганічних сполук.**

Відповідно до природи складових частинок, кристалічні ґратки можуть бути йонними, атомними (ковалентними або металічними) і молекулярними. За характером міжатомних (міжйонних) відстаней, розрізняють острівні, ланцюгові, шаруваті (сітчасті) і координаційні структури.

**Атомні кристали.** Атомна кристалічна ґратка у своїх вузлах містить атоми багатовалентних елементів, які зв'язані між собою міцними ковалентними зв'язками. Такою ґраткою характеризується невелике коло речовин - це елементарні і деякі складні речовини, утворені атомами Карбону, Силіцію, Германію, Бору. Їм властива дуже велика твердість, мала леткість, дуже висока температура плавлення.

**Молекулярна кристалічна ґратка** містить у своїх вузлах молекули речовин ковалентної природи. Ці вузлові молекули зв'язані між собою слабкими ван-дер-ваальсовими силами. Така ґратка характерна самим різноманітним речовинам: елементарним окисникам, благородним газам, водневим, галогенвмісним, кисневмісним сполукам неметалів, різним кислотам та органічним речовинам, їм властива (невелика) механічна міцність, порівняно велика леткість і низькі температури плавлення.

**Йонна кристалічна ґратка** містить у своїх вузлах йони, які можна уявити як чергування зарядів протилежних за знаком, зв'язаних між собою електростатичною взаємодією.



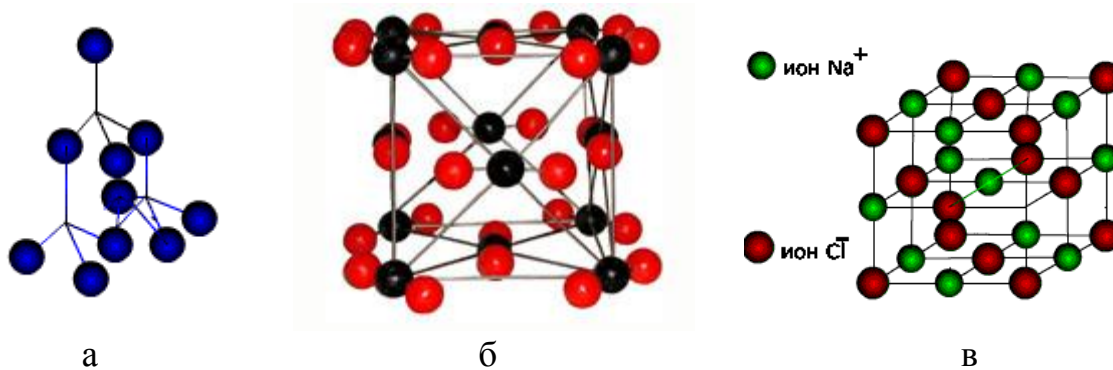


Рисунок 3.14 – Кристалічні ґратки: а – атомна; б – молекулярна; в – йонна.

Число йонів, які скоординовані навколо даного йону, називається координаційним числом. Так, наприклад, в структурі NaCl йони натрію і хлорид-йони закономірно чергуються вздовж трьох взаємно перпендикулярних напрямків (рисунок 3.14), так що координаційне число кожного із них дорівнює 6.

Така ґратка характерна різним солям, їм властива значна твердість, порівняно невелика леткість і високі температури плавлення.

У вузлах кристалічної ґратки металів знаходяться катіони, між якими рухаються спільні для всіх атомів електрони.

#### Контрольні питання.

1. Причини утворення хімічного зв'язку.
2. Основні типи і характеристики хімічного зв'язку.
3. Ковалентний зв'язок і його характеристик.
4. Механізми утворення ковалентного зв'язку. Пояснити на прикладі утворення молекул  $N_2$ ,  $NH_4^+$ ,  $H_2O$ .
5. Гібридизація атомних орбіталей та її значення.
6. Прості та кратні зв'язки (пояснити на прикладі молекул  $Cl_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ).
7.  $\sigma$ - і  $\pi$ -Зв'язки.
8. Полярні і неполярні молекули. Навести приклади.
9. Поляризованість зв'язку. Дипольний момент.
10. Йонний зв'язок, механізм утворення сполук з йонним зв'язком і його характеристика (ненапрявленість і ненасичуваність).
11. Водневий зв'язок і його природа. Міжмолекулярний і внутрішньо-молекулярний водневий зв'язок. Значення водневого зв'язку.
12. Геометрія молекул та її вплив на властивості речовини.
13. Зв'язок між типом хімічного зв'язку, будовою речовини та її фізичними властивостями.
14. Атомні, молекулярні, йонні та металеві кристали.
15. Вказати тип хімічного зв'язку у наступних сполуках:  $C_2H_2$ ,  $H_2$ ,  $BH_3$ ,  $H_2O$ ,  $CaCl_2$ ,  $NaClO_4$ ,  $SO_4^{2-}$ . Для сполук із ковалентним полярним типом зв'язку визначити геометрію молекули (за допомогою методу гібридизації або методу відштовхування валентних електронних пар).

## 4 ЕНЕРГЕТИКА І НАПРЯМОК ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ. КІНЕТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

### 4.1 Термодинамічні параметри (функції) стану системи

Термодинаміка – це наука, яка вивчає взаємні перетворення різних видів енергії, можливість і напрямки хімічних процесів.

**Системою** називають будь-яку частину Всесвіту, ізольовану від навколишнього середовища.

**Термодинамічна система** – це газ, рідина, розчин, тверде тіло, тобто будь-яка сукупність дуже великого числа частинок. Наприклад, газ, поміщений в циліндр – проста термодинамічна система, вода-лід-пара, які знаходяться у рівновазі – складна система.

**Макроскопічна система** – це система, фізичні властивості якої (маса, об'єм, тиск, температура) можна визначити експериментально. Система називається рівноважною, якщо макроскопічні властивості її постійні за часом.

**Фаза** – частина системи, однорідна в усіх точках за хімічним складом та фізичними властивостями і відокремлена від інших частин системи поверхнею розділу. Перехід з одного стану в інший називається фазовим. Наприклад: лід-вода-водняна пара.

Розрізняють наступні види систем:

– ізольовані – не обмінюються із навколишнім середовищем ні масою ні енергією;

– закриті – здійснюють обмін з навколишнім середовищем енергією, але не масою, наприклад розчини в нагрівачах, холодильниках;

– відкриті – обмінюються з навколишнім середовищем і масою і енергією, наприклад, жива клітина, організм.

Стан системи визначається її термодинамічними параметрами або функціями. Основні термодинамічні функції:

**внутрішня енергія ( $U$ )** – включає всі види енергії частинок в системі (енергію руху молекул, коливань атомів, руху всіх електронів, в тому числі електронів хімічного зв'язку, внутрішньоядерну енергію та ін.), крім кінетичної і потенціальної енергії системи, як єдиного цілого;

**ентальпія ( $H$ )** – енергія гранично розширеного тіла, характеризує внутрішній тепловміст системи;

**ентропія ( $S$ )** – кількісна міра неупорядкованості системи, чим більшою є хаотичність системи, тим більше значення ентропії;

**ізобарно-ізотермічний потенціал або енергія Гіббса ( $G$ )** – здатність системи виконувати корисну роботу. Ентальпійний фактор спрямовує процеси до стану з найменшим запасом енергії, оскільки такий стан є найбільш стійким. Ентропійний фактор спрямовує процеси до стану з найбільшою неупорядкованістю, оскільки такий стан є найімовірнішим. Ентальпійний та ентропійний фактори діють незалежно один від одного і можуть спрямувати процеси у взаємно протилежних напрямках. Енергія Гіббса враховує дію обох факторів і дозволяє визначити дійсний напрям перебігу процесу при  $T=const$  і  $P=const$ .

**Хімічна термодинаміка** вивчає рівновагу хімічних реакцій, фазові переходи і фазовий стан, вивчає наскільки повно відбувається реакція, передбачає можливість здійснення тієї чи іншої реакції.

**Перший закон термодинаміки** – *енергія замкненої системи є величиною сталою*. Це означає, що підведена до системи теплота  $Q$  витрачається на зміну її внутрішньої енергії  $\Delta U$  і на виконання роботи  $A$ . У математичному вираженні:

$$Q = \Delta U + A; \quad (4.1)$$

$$\Delta U = U_2 - U_1, \quad (4.2)$$

де  $Q$  – кількість теплоти, що поглинає система;  $\Delta U$  – приріст внутрішньої енергії;  $A$  – сумарна робота, яку виконала система.

Під час **ізобарних процесів** ( $P = const$ ), крім зміни внутрішньої енергії  $\Delta U$  в системі за рахунок зміни об'єму виконується певна робота, яка дорівнює добутку тиску  $P$  на зміну об'єму системи  $\Delta V$ :  $A = P\Delta V$ , тобто

$$Q = \Delta U + P\Delta V \quad (4.3)$$

Суму ( $U + PV$ ) називають ентальпією –  $H$ ,

$$H = U + PV. \quad (4.4)$$

Важливо знати зміну ентальпії –  $\Delta H$ :  $\Delta H = H_2 - H_1$ . Тоді

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V, \quad (4.5)$$

Отже для ізобарного процесу тепловий ефект реакції дорівнює зміні ентальпії системи:

$$Q_p = H_2 - H_1 = -\Delta H. \quad (4.6)$$

Під час **ізохорних процесів** ( $V = const, \Delta V = 0$ ):  $Q_v = \Delta U$ , вся теплота, підведена до системи витрачається на збільшення  $U$ .

Під час **ізотермічних процесів** ( $T = const, U = const, \text{тобто } \Delta U = 0$ ):

$Q_T = A = P\Delta V$ ;  $dQ_T = PdV$ , вся теплота підведена до системи витрачається на роботу. (4.7)

В адіабатичних процесах ( $\Delta Q = 0$ ):  $A = -\Delta H$ , тобто робота виконується за рахунок зменшення внутрішньої енергії.

**Тепловий ефект реакції** – енергетичний ефект, який супроводжує перехід системи з одного стану в інший. Якщо реакція екзотермічна, система віддає теплоту. Для екзотермічної реакції  $Q > 0$  (тобто енергія віддається навколишньому середовищу), а  $\Delta H < 0$  (тобто внутрішній тепловміст системи при зменшується). Якщо реакція ендотермічна, система поглинає теплоту:  $Q < 0$ , а  $\Delta H > 0$ . Одже,

$$Q_p = -\Delta H \quad (4.8)$$

Теплові ефекти реакції вивчає **термохімія**.

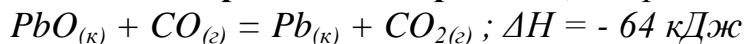
**Закони термохімії.**

В основі термохімічних розрахунків лежать два основні закони.

1. Закон Лавуаз'є-Лапласа: "Тепловий ефект прямої реакції дорівнює тепловому ефекту зворотної реакції з протилежним знаком".
2. Другий закон термохімії (закон Гесса, 1840 р., російський вчений): "Сумарний тепловий ефект ряду послідовних хімічних реакцій дорівнює сумарному тепловому ефекту будь-якого іншого ряду реакцій".

з тими самими початковими і кінцевими продуктами реакції". Інакше кажучи, тепловий ефект хімічної реакції залежить від природи і стану реагуючих речовин та продуктів реакції, але не залежить від шляху (проміжних стадій), яким перебігає процес.

Хімічні рівняння, в яких зазначений тепловий ефект реакції ( $Q$  або  $\Delta H$ ), називаються **термохімічними рівняннями реакцій**, наприклад :



Це означає, що при відновленні 1 молю  $PbO$  Карбон (II) оксидом виділяється 64 кДж теплоти. Скорочення "к", "г", "р" вказують на агрегатний стан речовини: кристалічний, газоподібний або рідкий відповідно.

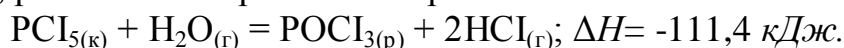
### Висновки із закону Гесса:

1. Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює тепловим ефектам проміжних стадій.
2. Термохімічні рівняння можна додавати (віднімати) одне до одного разом з їх тепловими ефектами, як алгебраїчні рівняння. Наприклад,  
 $2C + O_2 = 2CO; \Delta H_1 = -110,5 \text{ кДж/моль}$   
 $2CO + O_2 = 2CO_2; \Delta H_2 = -283 \text{ кДж/моль}$ . Після додавання рівнянь:  
 $2C + 2CO + 2O_2 = 2CO + 2CO_2$ , і скорочення однакових членів отримуємо:  $C + O_2 = CO_2; \Delta H_3 = -110,5 + (-283) = -393,5 \text{ кДж/моль}$ .
3. Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює суммі теплот утворення продуктів реакції за вирахуванням суми теплот утворення вихідних речовин з урахуванням коефіцієнтів ( $\nu$ ) в рівнянні реакції. Для реакції

$$\begin{aligned} \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 &= \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4 \\ \Delta H_p &= (\nu_3 \Delta H_{f_{A_3}}^\circ + \nu_4 \Delta H_{f_{A_4}}^\circ) - (\nu_1 \Delta H_{f_{A_1}}^\circ + \nu_2 \Delta H_{f_{A_2}}^\circ) \end{aligned} \quad (4.9)$$

де  $\Delta H_f^\circ$  - теплота утворення; зміна кількості речовини  $\Delta \nu = (\nu_3 + \nu_4) - (\nu_1 + \nu_2)$ .

Наприклад, розглянемо термохімічне рівняння:



$$\Delta H_{х.р.}^\circ = (\Delta H_{POCl_3}^\circ + 2 \Delta H_{HCl}^\circ) - (\Delta H_{PCl_5}^\circ + \Delta H_{H_2O}^\circ) = -111,4 \text{ кДж}$$

Для термохімічних даних вибрані стандартні умови: температура 298,16K (25°C) і 103,3 кПа (760 мм.рт.ст., 1 атм).

Тепловий ефект (ентальпія) реакції  $\Delta H_{х.р.}^\circ$  за стандартних умов, віднесений до 1 моль речовини, називається **стандартним тепловим ефектом реакції**.

Теплові ефекти реакції можна розрахувати за теплотами утворення, теплотами згорання речовин, теплотами нейтралізації, розчинення та теплотами інших процесів.

**Теплотою утворення** ( $\Delta H_f^\circ$ ) складної речовини називають стандартний тепловий ефект утворення 1 моль її із простих речовин.  $\Delta H_f^\circ$  простих речовин дорівнює нулю. Величина  $\Delta H_f^\circ$  наближено характеризує стійкість сполук. Наприклад:

$$\Delta H_f^\circ Al_2O_3 = -1670,2 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_f^\circ SiO_2 = -859,3 \text{ кДж/моль}$$

Ці сполуки досить стійкі, для їх розкладу необхідні високі температури. Знак “+” біля  $\Delta H_f^\circ$  свідчить про реакційноздатність сполук.

**Теплотою згорання речовин** називається стандартний тепловий ефект  $\Delta H_{\text{згор.}}^\circ$  реакції його згорання в кисні до вищих оксидів або до відповідних оксигеновмісних сполук.

В довідникових таблицях вказуються стандартні теплоти утворення  $\Delta H_f^\circ$  (відомі для багатьох речовин).

За теплотами згорання:

$$\Delta H_{\text{x.p.}}^\circ = \sum \nu \Delta H_{\text{згор.вих.реч.}}^\circ - \sum \nu \Delta H_{\text{згор.прод.реакц.}}^\circ \quad (4.10)$$

**Теплотою нейтралізації** називають тепловий ефект взаємодії 1 моля еквіваленту кислоти і 1 моля еквіваленту основи.

Для всіх сильних кислот і основ теплота нейтралізації дорівнює:



У випадку слабких кислот або слабких основ тепловий ефект реакції буде нижчий, що зумовлено гідролізом солей, що утворюються.

**Теплотою розчинення речовини** називається тепловий ефект реакції розчинення 1 моля речовини.

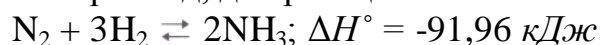
Знаючи тепловий ефект розчинення кристалогідрату і безводної солі, можна обчислити теплоту гідратації цієї солі (тобто теплоту утворення кристалогідрату).

$\Delta H_{\text{розч.}}^\circ CuSO_4 \cdot 5H_2O$  – це тепловий ефект розчинення),

$\Delta H_{\text{розч.}}^\circ CuSO_4$  – це тепловий ефект розчинення і гідратації.

**Ентропія. Енергія Гіббса. Ентальпійний і ентропійний фактори хімічного процесу**

Системи мають тенденцію переходити в стан із найменшою внутрішньою енергією і досягати найбільш стійкого стану. Тому атоми об'єднуються в такі молекули, в результаті яких виділяється найбільша кількість енергії (закон мінімуму енергій). З іншого боку найбільш ймовірні ті реакції, в ході яких зростає число частинок. Наприклад, для реакції



а) мінімуму енергії системи відповідає аміак;

б) найбільша ймовірність стану системи – азотно-воднева суміш.

В хімічних реакціях проявляється закон діалектики єдності і боротьби протилежностей. З одного боку, система прагне до впорядкованості (агрегації), до зменшення  $H$ , а з іншого – до невпорядкованості (деагрегації). Перша тенденція наростає зі зниженням температури, а друга – з її підвищенням.

Для кількісної оцінки відносної ймовірності двох станів системи, або для оцінки ступеня невпорядкованості, введено нову функцію – **ентропію**  $S$  (введена німецьким вченим К. Клаузіусом, 1885 р.). Основною властивістю ентропії є: у будь-якій замкнутій системі, що змінює свій стан у бік рівноваги,

ентропія обов'язково зростає. Тобто при будь-яких самодовільних змінах в ізольованій системі ентропія завжди зростає.

Перехід системи з більш впорядкованого в менш впорядкований стан супроводжується збільшенням ентропії. Чим більша ентропія, тим більш неупорядкована система. Рівноважний стан характеризується максимальною неупорядкованістю і найбільшим значенням ентропії.

Зрозуміло, що ентропія зростає в результаті перетворення твердих речовин у рідину, рідин в газ, а також під час розчинення речовин. У всіх цих випадках спостерігається зменшення порядку в розташуванні частинок системи. Навпаки, під час конденсації, кристалізації ентропія речовин зменшується.

Отже, ймовірність стану речовини (газу, рідини, кристалу) можна охарактеризувати як певну властивість системи, яка кількісно виражається ентропією.

Ентропія пов'язана з термодинамічною ймовірністю реалізації даного стану системи рівнянням

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

де  $K$  – константа Больцмана;  $W$  – термодинамічна ймовірність, або число можливих мікростанів, які можуть реалізуватись для даного макростану системи.

Ентропію  $S$ , Дж/(моль·К) відносять до певної кількості речовини і до певних умов так само, як і ентальпію. З поняття ентропія випливає, що за абсолютного нуля ентропія чистого ідеального кристалу дорівнює нулю. Виходячи з цього, можна обчислити абсолютні значення ентропії за різних температур.

Ентропія залежить від агрегатного стану речовини.  $S_{(г)} > S_{(р)} > S_{(к)}$ .

1. Ентропія алотропічних модифікацій тим менша, чим твердіша речовина (алмаз -  $S_{298}^{\circ} = 2,38$ ; графіт -  $S_{298}^{\circ} = 5,74$ );
2. Чим більш складна будова молекули, тим більшою є ентропія ( $O_2$  -  $S_{298}^{\circ} = 205,03$ ,  $O_3$  -  $S_{298}^{\circ} = 238,8$ );
3. Ентропія пару значно більше ентропії рідини ( $H_2O_{пар}$  -  $S_{298}^{\circ} = 188,74$ ;  $H_2O_p$  -  $S_{298}^{\circ} = 69,96$ ;  $H_2O_{лід}$  -  $S_{298}^{\circ} = 39,33$ );
4. Ентропія типових сполук, наприклад солей або за однакового валентного стану елементів, мало відрізняється одна від одної.

Обчислення  $\Delta S^{\circ}$  здійснюється аналогічно обчисленню  $\Delta H^{\circ}$  за законом Гесса.

Ентальпійний та ентропійний фактори мають протилежний характер. Можливість перебігу хімічного процесу визначають за енергією Гіббса:  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ .

Це математичний вираз другого закону термодинаміки. За постійної температури і тиску умовою принципової можливості перебігу реакції є від'ємне значення  $\Delta G$ , тобто  $\Delta G < 0$ . Якщо реакція відбувається в прямому напрямку, то в зворотному напрямку за даної температури та тиску і концентрації речовини (для реакції в розчинах) вона відбуватися не може, так

як в даному випадку  $\Delta G > 0$ . Ця нерівність є індикатором принципу неможливості процесу.

Коли в системі настає істинна хімічна рівновага, то  $\Delta G_{P,T} = 0$ , так як  $\Delta H = T\Delta S$ . За цих умов можна розрахувати температуру початку реакції:  $T = \Delta H / \Delta S$ .

При  $PV = \text{const}$  напрямок реакції визначається за зміною енергії Гемгольца  $\Delta A$ :  $\Delta A = \Delta U - T\Delta S$ .

Отже, за виразом  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  можна зробити наступні висновки:

– за низьких температур  $\Delta H > T\Delta S$ , напрямок реакції визначається ентальпійним фактором:  $\Delta G \approx \Delta H$ , тобто знаком  $\Delta H$ .

– за високих температур:  $T\Delta S > \Delta H$ , тому напрямок визначається ентропійним фактором (прагненням до розриву зв'язків):  $\Delta G \approx T\Delta S$ .

$\Delta G$  обчислюють згідно із законом Гесса, так як і  $\Delta H$  та  $\Delta S$ , враховуючи, що  $\Delta G$  простих речовин дорівнює 0.

Вплив температури, враховує вираз:

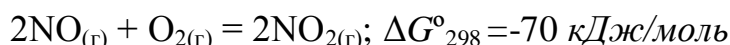
$$\Delta G_T = \Delta G_{298} - \Delta S(T - 298 \text{ K}).$$

## 4.2 Основні фактори, що впливають на швидкість хімічних реакцій

Швидкість і механізм хімічних реакцій вивчає **хімічна кінетика**. Важливість цього питання можна показати на наступних прикладах:



Не дивлячись на те, що  $\Delta G_{298}^{\circ} < 0$ , внаслідок низької швидкості реакція практично не відбувається.



Ця реакція відбувається за кімнатної температури практично миттєво.

Основна задача хімічної кінетики – можливість керування хімічним процесом, з метою прискорення або сповільнення швидкості реакцій, досягнення максимально високого виходу продукту реакції.

В хімічних реакціях можуть приймати участь газоподібні, рідкі або тверді речовини. Тому розрізняють гомогенні та гетерогенні реакції.

**Гомогенні реакції** відбуваються в однорідному середовищі (газові суміші, рідкі розчини).

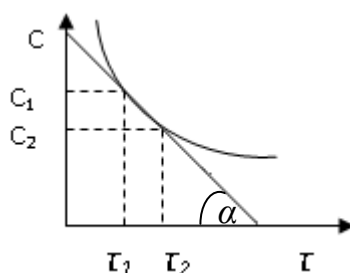
**Гетерогенні реакції** – в неоднорідному середовищі, коли речовини знаходяться в різних фазах.

Для гомогенних процесів, що відбуваються без зміни об'єму, швидкість хімічної реакції визначають як зміну концентрацій реагуючих речовин або продуктів реакції за одиницю часу. Для гетерогенних реакцій швидкість визначають як число елементарних актів реакції, що відбуваються в одиницю часу на одиниці поверхні розділу фаз. Середня швидкість реакції дорівнює:  $V = -\Delta C / \Delta \tau$ , знак “–” означає, що концентрація вихідних речовин зменшується з часом.

Миттєва швидкість реакції виражається першою похідною концентрації “ $C$ ” за часом  $\tau$ :

$$V = \pm \frac{dC}{d\tau}, \text{ моль/л} \quad (4.12)$$

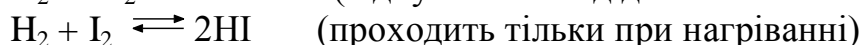
Залежність концентрації вихідної речовини від часу можна представити графіком:



Швидкість реакцій дорівнює тангенсу кута нахилу дотичної до кривої залежності концентрації від часу:  $V = \operatorname{tg} \alpha$ .

### Швидкість хімічної реакції залежить:

1. **Від природи реагуючих речовин.** В даному випадку велику роль відіграють як внутрішньомолекулярні (хімічні) зв'язки, так і міжмолекулярні (ван-дер-ваальсові) сили. Реакції:



2. **Від стану реагуючих речовин.** В даному випадку дуже важливу роль відіграє агрегатний стан речовини, ступінь дисперсності, чим він більший, тим більшою буде поверхня контакту.

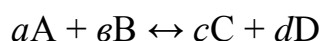
3. **Від середовища,** в якому відбувається реакція. Так на швидкість реакції у розчинах великий вплив має природа розчинника, можливість утворення водневих зв'язків між молекулами розчинника та розчиненої речовини.

4. **Від зовнішніх умов.** В даному випадку велику роль відіграють температура, тиск, наявність каталізатора.

5. **Від концентрації.** Чим вища концентрація, тим більше частинок речовини знаходиться в одиниці об'єму, тим більша ймовірність співударів, що призводить до підвищення швидкості реакції.

Ця залежність визначається **законом діючих мас:** за постійної температури швидкість хімічної реакції прямопропорційна добуткові концентрацій реагуючих речовин, які входять до рівняння хімічної реакції у степенях, що дорівнюють їхнім стехіометричним коефіцієнтам (К. Гульберг, П. Вааге, норвежські вчені; основи для цього закону заложив російський вчений М.М. Бекетов).

Для реакції типу:



закон діючих мас виражається співвідношенням:

$$\bar{v}_1 = k_1 [A]^a \times [B]^b \quad (\text{пряма реакція}), \quad (4.13)$$

$$\bar{v}_2 = k_2 [C]^c \times [D]^d \quad (\text{зворотна реакція}), \quad (4.14)$$



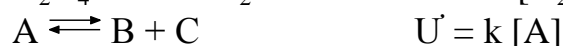
де  $\bar{v}_1$  і  $\bar{v}_2$  – швидкість реакцій,  $k_1$  і  $k_2$  – коефіцієнти пропорційності або сталі швидкості реакцій. “ $k$ ” – це швидкість реакції коли концентрація реагуючих речовин дорівнює 1 моль/л.

$k$  залежить від природи реагуючих речовин і температури, наявності каталізаторів, і не залежить від концентрації;  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$ ,  $[D]$  – концентрації речовин в моль/л;  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  – стехіометричні коефіцієнти в рівнянні реакції. У вираз швидкості реакції не входять концентрації твердих речовин.

Механізм хімічних реакцій. Розрізняють елементарні (одно стадійні) і неелементарні (складні, багатостадійні) реакції, при чому, більшість реакцій – багатостадійні. **Загальна швидкість реакції залежить від найбільш повільної стадії, яку називають лімітуючою.**

Число молекул, які приймають участь в елементарному акті хімічної реакції, називається **молекулярністю** реакції. Це завжди позитивне число, ціле: 1, 2, дуже рідко 3. Розрізняють:

а) мономолекулярні



б) бімолекулярні



в) тримолекулярні (зустрічаються досить рідко)



Чотирьохмолекулярні реакції – невідомі.

Сума показників ступенів в кінетичному рівнянні є загальним (сумарним) **порядком реакції**. Він визначає залежність швидкості реакції від концентрації. Порядок реакції може бути:

– **нульовим**, коли швидкість реакції не залежить від концентрації в об’ємі (відбувається на поверхні різних речовин);

– **першим**:  $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $U = k [\text{H}_2]$ , а молекулярність реакції дорівнює 2;

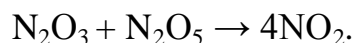
– **другим**, коли сума показників ступенів дорівнює двом:

$$- U = k[\text{A}]^2 \text{ або } U = k [\text{A}][\text{B}].$$

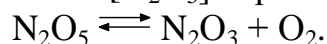
Порядок і молекулярність реакції не завжди співпадають. Наприклад реакція  $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$  є реакцією першого порядку. Вона відбувається у дві стадії. Перша стадія – повільна:



і друга – швидка:



Тоді, не дивлячись на те, що це бімолекулярна реакція  $U = k [\text{N}_2\text{O}_5]^2$ , вона відноситься до реакції першого порядку і її швидкість визначається найбільш повільною стадією:  $U = k[\text{N}_2\text{O}_5]$  із рівняння реакції



## Вплив температури на швидкість реакції

Температура є важливим фактором, що впливає на швидкість реакції. Підвищення температури значно прискорює хімічний процес. Наприклад, для синтезу 15% води за 20°C необхідно 54 млрд. років, а за 500°C – 50 хвилин, при 700°C – реакція відбувається миттєво. Встановлена наступна закономірність (правило Вант-Гоффа) залежності швидкості реакції від температури: з підвищенням температури на кожні 10°C швидкість реакції зростає в 2-4 рази (це правило для сучасної хімії представляє лише історичний інтерес, так, як має наближений характер і справедливе тільки для реакцій з малою енергією активації).

Вплив нагрівання на швидкість реакції визначається, в основному, зростанням константи швидкості реакції  $k$ , так як температура на концентрацію не впливає. Цей вплив характеризується так званим температурним коефіцієнтом швидкості реакції ( $\gamma$ ), який дорівнює відношенню константи швидкості при температурі  $(t_1+10)$  до константи швидкості при температурі  $t_1$ :

$$\gamma_{10} = \frac{k_{t_1+10}}{k_{t_1}}, \quad (4.15)$$

звідси, за правилом Вант-Гоффа:

$$v_{t_2} = v_{t_1} \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}}, \quad (4.16)$$

де  $v_{t_1}$  – швидкість реакції за початкової температури;  $v_{t_2}$  – швидкість реакції при кінцевій температурі;  $\gamma$  – температурний коефіцієнт швидкості, який показує, у скільки разів збільшується швидкість реакції з підвищенням температури на кожні 10°C.

Подібно до нагрівання швидкість реакції зростає під дією світла (видимого, ультрафіолетового), реакції синтезу при цьому називаються фотосинтезом, а розкладу – фотолізом; під впливом  $\gamma$ -проміння – радіолізом.

## Енергія активації

Не кожне зіткнення між молекулами призводить до утворення нової речовини. В хімічну взаємодію вступають тільки активні молекули, які володіють достатнім запасом енергії, для того, щоб подолати сили відштовхування (енергетичний бар'єр) між електронними оболонками. Звідси, молекули, які володіють максимальною енергією, називаються активними, а додаткова енергія, яку необхідно їм надати для переведення в активний стан – **енергією активації** (в кДж/моль). Вона завжди менша, ніж енергія розриву хімічного зв'язку.

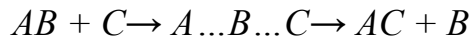
Константа швидкості реакції  $k$  пропорційна не загальному числу молекул в одиниці об'єму системи, а тільки числу активних із них. Тому, чим вища концентрація активних молекул в системі, тим більша  $k$ , і тим швидше відбувається хімічний процес. Залежність константи швидкості реакції від температури (від енергії активації) виражається рівнянням Арреніуса (теорія активних зіткнень):

$$k = A \times e^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (4.17)$$

де  $k$  – константа швидкості;  $A$  – передекспоненціальний множник;  $e$  – основа натурального логарифма ( $e=2,718$ );  $E_a$  – енергія активації;  $R$  – універсальна газова стала;  $T$  – температура.

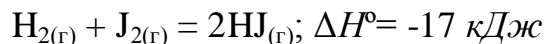
Звідси, константа швидкості реакції тим більша, чим менша енергія активації і чим вища  $T$ .

Сучасною теорією хімічної кінетики є **теорія перехідного стану** (активованих комплексів). Так, для реакції типу:  $AB + C \rightarrow AC + B$  спочатку утворюється активний комплекс ( $A...B...C$ ), а потім – кінцеві продукти:



Таким чином, процес розглядається з точки зору структури, енергетичних змін в системі з урахуванням перерозподілу зв'язків та їх послаблення. Різниця між енергією активованого комплексу і середньою енергією молекул вихідних речовин і є енергія активації. Різниця енергій активації прямої ( $\vec{E}_a$ ) і зворотної ( $\bar{E}_a$ ) реакцій дорівнює тепловому ефекту реакції:  $\Delta H = \vec{E}_a - \bar{E}_a$ . Якщо  $\Delta H > 0$  (ендотермічна реакція), то  $\vec{E}_a > \bar{E}_a$ ; якщо  $\Delta H < 0$  (екзотермічний процес), то  $\vec{E}_a < \bar{E}_a$ . Коли під час розпаду активованого комплексу на продукти реакції енергії виділяється більше, ніж витрачено на активацію молекул вихідних речовин, то реакція буде екзотермічною, а якщо менше – ендотермічною.

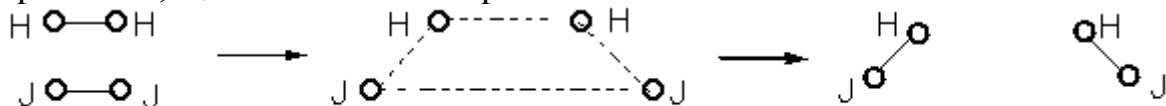
Розглянемо реакцію:



Ця реакція може відбуватися такими двома способами:

а) шляхом дисоціації молекул  $H_2$  і  $J_2$  на атоми із наступною їх взаємодією і утворенням молекули  $HJ$ ;

б) активні молекули  $H_2$  і  $J_2$  при зіткненні об'єднуються в проміжний активований комплекс  $H_2 \dots J_2$ , де зв'язки  $H-H$  і  $J-J$  значно послаблюються і при розпаді  $H_2 \dots J_2$  синхронно рвуться зв'язки  $H-H$  і  $J-J$ , а зв'язки  $H-J$  утворюються, що схематично зображають так:



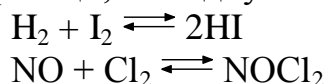
**активованій комплекс**

Розраховано, що у випадку а) енергія активації дорівнює  $571 \text{ кДж/моль}$ , а для випадку б)  $-168 \text{ кДж/моль}$ .

**Висновок:** шлях реакції через проміжний активний комплекс енергетично більш вигідний, ніж шлях через повний розрив зв'язків молекул, які вступають в реакцію. Більшість реакцій відбувається через стадію утворення проміжних активних комплексів. Отже, енергія активації – це енергія, яка необхідна для переведення реагуючих речовин в стан активного комплексу.

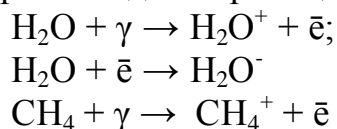
В реакції можуть приймати участь атоми, молекули, радикали або йони. В зв'язку із цим розрізняють прості, йонні та радикальні реакції.

**Простими** називають реакції, які відбуваються між молекулами:



Енергія активації складає  $150 - 450$  кДж/моль.

**Йонними** є реакції, які протікають за участі йонів – заряджених частинок. Енергія активації складає  $0 - 80$  кДж/моль. Утворення йонів може відбуватися при дисоціації речовини, під дією електророзряду, наприклад, випромінюванні високих енергій і т. д. Наприклад, дія  $\gamma$ -проміння:

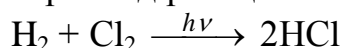


**Молекулярні йони** є надзвичайно реакційноздатними і за звичайних умов існують лише мільйонні долі секунди.

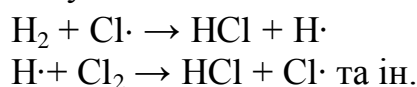
**Радикальні реакції** – реакції, які відбуваються через проміжне утворення вільних радикалів (останні можна уявити як осколки молекул, що містять непарні електрони).

Сюди відносять і вільні атоми. Енергія активації таких реакцій складає  $0 - 40$  кДж/моль.

**Ланцюгові реакції** ( М.М. Семенов, С.Н. Хіншенвульд). Радикальні реакції протікають за ланцюговим механізмом. Їхня особливість полягає в тому, що один первинний акт активації призводить до перетворення великого числа молекул вихідних речовин. Наприклад реакція:



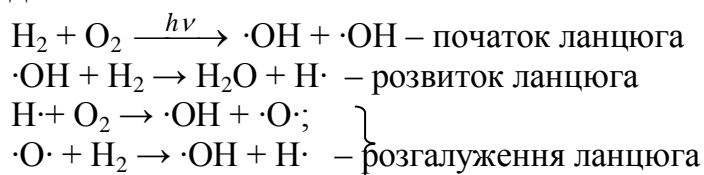
відбувається під час нагрівання або опромінення сонячним світлом. За рахунок поглинання квантів світла ( $h\nu$ ) молекула хлору дисоціює на вільні атоми – радикали Хлору  $\text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{Cl}\cdot + \cdot\text{Cl}$ , які потім реагують з молекулами водню, утворюючи молекулу  $\text{HCl}$  і атом – радикал  $\text{H}\cdot$ , останній взаємодіє з молекулою  $\text{Cl}_2$  з утворенням  $\text{HCl}$  та радикалу  $\text{Cl}\cdot$  і т. д.



Вище були наведені приклади **нерозгалужених** ланцюгових реакцій (утворювався один активний центр). На кожний квант світла, що поглинається утворюється до 100 тисяч молекул  $\text{HCl}$ . За ланцюговим механізмом відбуваються реакції вибуху, горіння, окиснення вуглеводнів, полімеризації, ядерні реакції.

Прикладом **розгалуженої** ланцюгової реакції (утворення двох або більше вільних радикалів) є окиснення Гідрогену.

Спостерігається лавиноподібне проходження процесу з утворенням величезного числа вільних радикалів:



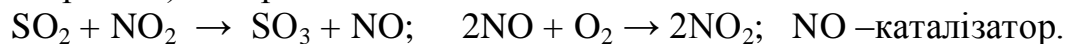
## Каталіз

Каталіз – це селективне прискорення хімічної реакції за наявності речовин-каталізаторів. Він відіграє важливу роль хімічній технології для вирішення проблем прискорення або сповільнення швидкості хімічних реакцій.

**Каталізатори** – речовини, які змінюють швидкість хімічної реакції, приймаючи участь у проміжних стадіях, але самі при цьому не витрачаються. Каталізатори, які прискорюють швидкість реакції називаються позитивними, а ті, які сповільнюють – негативними (інгібітори, стабілізатори, антикаталізатори). Вони широко використовуються в промисловості і в техніці. **Промотори** – речовини, які підвищують активність каталізаторів; **каталітичні отрути** – речовини, які пригнічують дію каталізаторів (знижують або зовсім знищують їх активність).

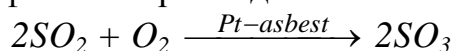
Розрізняють гомогенний та гетерогенний каталіз.

**Гомогенний каталіз** – реакційна суміш і каталізатор утворюють одну фазу (газ або рідина). Наприклад:



Каталіз пояснюється утворенням проміжних сполук за участі каталізатора (активованих комплексів), наприклад  $A + B \rightarrow AB$ ;  $A + K \rightarrow AK$ , де  $K$  – каталізатор;  $AK + B \rightarrow AKB \rightarrow AB + K$ ; при цьому змінюються термодинамічні параметри:  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ , тим самим змінюється константа швидкості і швидкість реакції. Частіше всього каталізатор суттєво знижує  $E_a$  процесу і значно підвищує швидкість реакції. (в  $10^2 - 10^{20}$  разів) при  $A = const$ ; але є реакції в яких  $E_a$  майже не змінюється, а сильно зростає (на декілька десятитисячних порядків) передекспоненціальний множник  $A$  (див. рівняння Арреніуса).

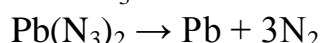
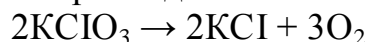
Гетерогенний каталіз характеризується тим, що реакційна суміш і каталізатор утворюють різні фази. Наприклад:



Під час гетерогенного каталізу також утворюються проміжні поверхневі активовані сполуки на активних центрах поверхні каталізатора. Тому, дуже важливе значення в цьому випадку має поверхня контакту, явища адсорбції та хемосорбції.

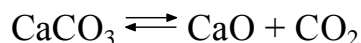
## 4.3 Оборотність хімічних реакцій. Константа хімічної рівноваги

Ряд хімічних процесів відбуваються в одному напрямку, такі реакції називаються **необоротними**. Наприклад:



і проходять, доки не витратиться одна із реагуючих речовин, тобто до кінця.

Інші реакції (їх більшість) відбуваються як у прямому так і в зворотному напрямках, тобто є **оборотними**. Такі реакції не проходять до кінця. Наприклад:



В оборотному процесі, коли швидкість **прямої** і **зворотної** реакції стають однаковими, настає момент рівноваги (концентрації речовин не змінюється і

називаються **рівноважними концентраціями** за даних умов). Але ні пряма, ні зворотна реакція не припиняються, тобто процес відбувається в обох напрямках із однаковими швидкостями. Тому хімічна рівновага є рівновагою динамічною (рухомою).

Для оборотної реакції:



швидкість реакцій відповідно дорівнює

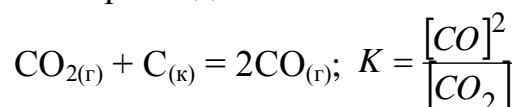
$$\bar{v}_1 = k_1[A]^a \times [B]^b \quad \text{і} \quad \bar{v}_2 = k_2[C]^c \times [D]^d \quad (4.18)$$

в момент рівноваги  $\bar{v}_1 = \bar{v}_2$ :

$$k_1[A]^a \times [B]^b = k_2[C]^c \times [D]^d \quad \text{або} \quad \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K_c, \quad (4.19)$$

де  $K_c$  – константа хімічної рівноваги, а наведене рівняння, де фігурують рівноважні концентрації  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$ ,  $[D]$  – одне із виразів закону діючих мас для реакцій із простим механізмом.

Константа хімічної рівноваги визначає глибину проходження процесу в момент рівноваги. Чим більше  $K$ , тим повільніше взаємодіють речовини.  $K_c$  залежить від природи реагуючих речовин і від температури, але не залежить від концентрації реагуючих речовин. У вираз константи рівноваги не входять концентрації твердих речовин. Наприклад:



Константа хімічної рівноваги пов'язана зі зміною стандартного ізобарно-ізотермічного потенціалу хімічної реакції:  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ .

Для екзотермічної реакції із підвищенням температури константа рівноваги зменшується, а для ендотермічних реакцій зі зростанням температури  $K_c$  збільшується. Якщо  $\Delta H$  прямує до нуля, то температура практично не впливає на константу хімічної рівноваги.

### **Висновки:**

1. Більш негативним значенням  $\Delta G^\circ$  відповідає більше значення  $K_c$ , тобто в рівноважній системі (суміші) переважають продукти взаємодії, і, навпаки, при  $\Delta G^\circ > 0$  – в рівноважній суміші переважають вихідні речовини.
2. Константа рівноваги дуже чутлива до зміни температури.
3. Вплив на константу рівноваги природи реагуючих речовин визначає її залежність від ентальпійного та ентропійного факторів.

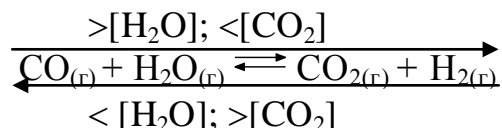
Знаючи концентрацію вихідних речовин і величину  $K_c$ , можна обчислити рівноважні концентрації всіх реагуючих речовин за умов хімічної рівноваги. І, навпаки, за рівноважними концентраціями легко обчислити  $K_c$  і вихідні концентрації взятих для реакції речовин.

При зміні температури, тиску або концентрації реагуючих речовин, рівновага порушується, при цьому змінюються рівноважні концентрації всіх речовин, які беруть участь у реакції. В результаті переважного проходження реакції в одному із можливих напрямків встановлюється новий стан хімічної

рівноваги, який відрізняється від попереднього. Процес переходу від одного рівноважного стану до іншого, називається зміщенням хімічної рівноваги. Визначити напрямок, в який зміститься хімічна рівновага можна за принципом Ле Шательє: *якщо на систему, яка знаходиться в рівновазі, подіяти ззовні (змінити температуру, тиск чи концентрацію реагуючих речовин), то рівновага зміститься в бік тієї реакції, яка послаблює цю дію.*

**Вплив зміни концентрації на хімічну рівновагу:** збільшення концентрації вихідних речовин зміщує рівновагу системи в бік прямої реакції, збільшення концентрації продуктів реакції – в бік зворотної, і навпаки.

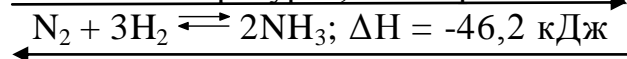
Наприклад,



### **Вплив температури на хімічну рівновагу**

Нагрівання зміщує рівновагу в бік ендотермічного процесу, охолодження, навпаки, – в бік екзотермічного процесу.

зниження температури , екзотермічний процес



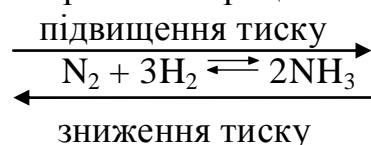
підвищення температури, ендотермічний процес

В реакціях, які відбуваються практично без теплових ефектів, зміна температури не призводить до зміщення рівноваги (наприклад, реакції етерифікації). В даному випадку підвищення температури призводить лише до більш швидкого встановлення тієї ж рівноваги, яка була б досягнута в даній системі і без нагрівання, але за більш довший проміжок часу.

### **Вплив тиску на хімічну рівновагу**

В лівій частині рівняння в сумі 4 молі газів (1 моль азоту і 3 молі водню), а в правій – 2 молі. При збільшенні тиску рівновага зміщується в бік реакції, яка відбувається зі зменшенням об'єму (вправо), а зменшенні тиску – в бік реакції, яка відбувається зі збільшенням об'єму (вліво).

зниження температури , екзотермічний процес



Якщо в ході реакції загальне число молекул не змінюється, то зміна тиску не впливає на стан хімічної рівноваги.

Контрольні питання.

1. Назвіть основні термодинамічні параметри.
2. Сформулюйте перший закон термодинаміки.
3. Як змінюються внутрішня енергія системи під час ізобарних, ізохорних та ізотермічних процесів.
4. Екзо- та ендотермічні реакції. Зв'язок між ентальпією та тепловим ефектом хімічної реакції.
5. Ентропія. Зміна ентропії під час хімічних реакцій.
6. Енергія Гіббса. Зміна енергії Гіббса в ході хімічних реакцій.
7. Розрахунок  $\Delta G^\circ$  хімічної реакції та визначення можливості перебігу хімічного процесу за зміною енергії Гіббса.
8. Швидкість хімічної реакції. Назвіть фактори, які впливають на швидкість реакції.
9. Закон діючих мас.
10. Хімічна рівновага та фактори, які впливають на зміщення хімічної рівноваги.
11. Принцип Ле Шательє.
12. Енергія активації.
13. Що називають перехідним активованим комплексом?
14. Каталіз гомогенний і гетерогенний, відмінності.
15. Виразити константу рівноваги для реакції:  
$$4\text{HCl}(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(g) + 2\text{Cl}_2(g)$$

Як зміниться швидкість зворотної реакції, якщо концентрацію речовини  $\text{Cl}_2$  підвищити в 2 рази?
16. В бік якої реакції зміститься рівновага при підвищенні температури?  
$$\text{CH}_4(g) + \text{CO}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{CO}(g) + 2\text{H}_2(g), \Delta H^\circ_{x.p.} = +247,3 \text{ кДж/моль}$$
17. В бік якої реакції зміститься рівновага при зниженні температури?  
$$\text{Fe}_2\text{O}_3(k) + 3\text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{FeO}(k) + 3\text{H}_2\text{O}(g); \Delta H^\circ_{x.p.} = +96,61 \text{ кДж/моль}$$
18. В бік якої реакції зміститься рівновага при підвищенні тиску?  
$$\text{CH}_4(g) + 2\text{O}_2(g) \rightleftharpoons \text{CO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(g)$$

Як зміниться швидкість реакції, якщо концентрацію речовини  $\text{O}_2$  підвищити в 2 рази?
19. В бік якої реакції зміститься рівновага при підвищенні концентрації  $\text{SO}_2$ ?  
$$2\text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(g)$$
20. Виразити швидкості прямої та зворотної реакції:  
$$2\text{NO}(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(g)$$

Як зміниться швидкість зворотної реакції, якщо концентрацію речовини  $\text{NO}_2$  підвищити в 2 рази?



# 5 КЛАСИФІКАЦІЯ ТА НОМЕНКЛАТУРА НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

## 5.1 Назва хімічних елементів та простих речовин

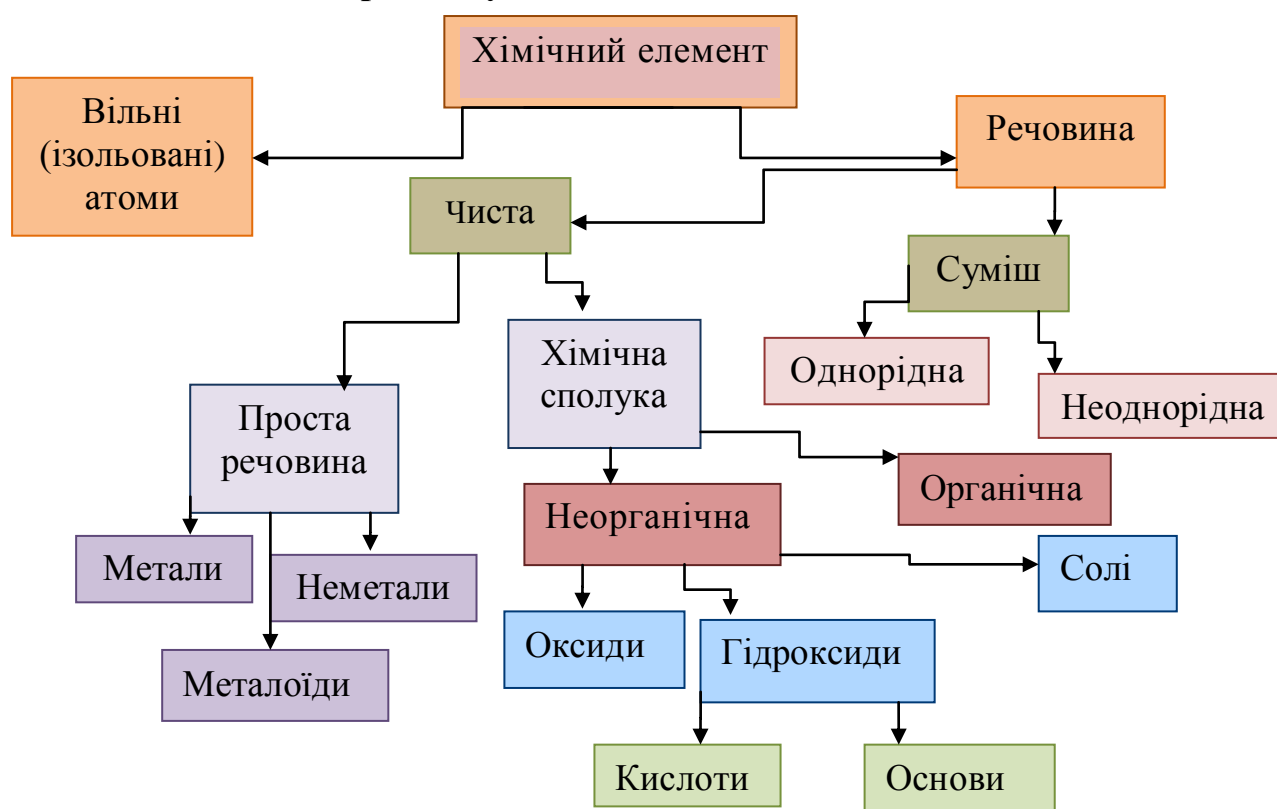
Відповідно Державному стандарту України ДСТУ 2439–94 "Елементи хімічні та речовини прості. Терміни та визначення основних понять. Умовні позначення" назви хімічних елементів – це суто наукові терміни, призначені для професійної мови.

Назви більшості елементів походять від латинських назв. Наприклад: Borum – Бор, Natrium – Натрій, Kalium – Калій, Magnium – Магній, Chlorum – Хлор, Phosphorum – Фосфор, Iodum – Йод.

Елементи, що у вигляді простих речовин були відомі давно (залізо, срібло, золото, мідь, пізніше ртуть, азот, вуглець тощо), у кожній мові отримували штучні назви, які не походять від латинських. У той же час вимова символів елементів-металів у західнослов'янських мовах, зокрема, в українській, традиційно відповідала їх латинській назві: Cu – купрум (Cuprum), Ag – аргентум (Argentum), Fe – ферум (Ferrum), Pb – плюмбум (Plumbum), Au – аурум (Aurum) тощо. Тому УНКОХіТерН схвалила уніфікувати цю практику терміноутворення, поширивши її на назви самих елементів. Замість невдалих термінів, таких як миш'як, кремній, сурма, вісмут, марганець, вживають міжнародні, латинські за походженням назви Арсен (As), Силіцій (Si), Стийбій (Sb), Бісмут (Bi), Манган (Mn).

Паралельно можна використовувати і традиційні українські назви для таких елементів як Водень, Азот, Кисень, Сірка, Нікель тощо.

### Форми існування хімічного елемента



**Назви простих речовин** пишуть з малої літери. Називаючи прості речовини, можна надавати перевагу традиційним назвам елементів, що їх утворили, наприклад: водень, кисень, залізо, мідь, манган, цинк, вуглець, азот, ртуть тощо.

Якщо число структурних одиниць невизначене, то використовують префікси полі- та цикло-. Приклад:  $S_8$  – цикло-октасульфур, цикло-октасірка;  $P_n$  – цикло-поліфосфор.

Для твердих поліморфних модифікацій можна використовувати їх позначення грецькими літерами, а також використовувати назви за одною з ознак: кольором, кристалічним станом або кристалічною структурою.

Наприклад:

$\alpha$ -Fe – альфа-залізо;

$\alpha$ -Sn –  $\alpha$ -станум,  $\alpha$ -олово, сірий станум;

$\beta$ -Sn –  $\beta$ -станум,  $\beta$ -олово, білий станум;

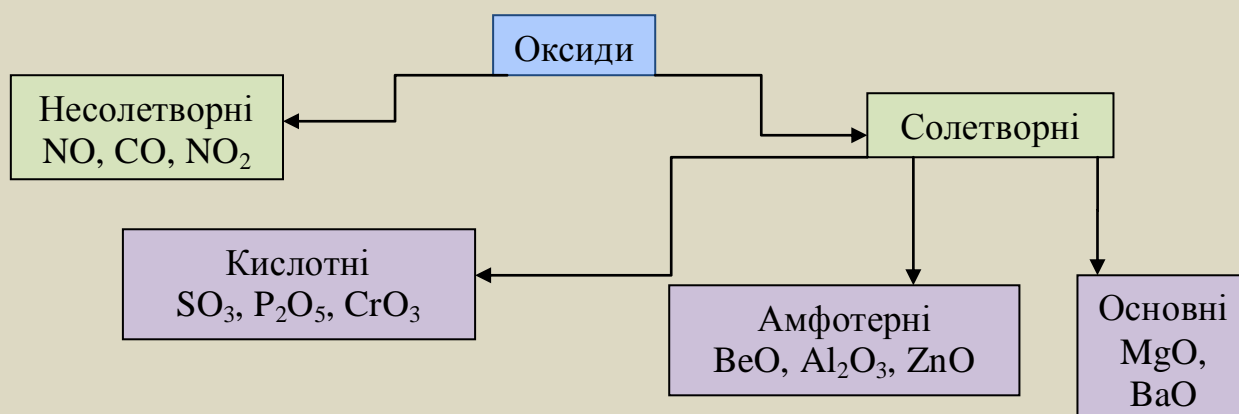
$\gamma$ -Sn –  $\gamma$ -станум,  $\gamma$ -олово, ромбічний (ромб) станум, крихкий-станум;

$S_8$  – кристалічна сірка.

Згідно з ДСТУ 2439-94 можна вживати також традиційні для української мови назви, наприклад, алмаз, графіт, озон.

## 5.2. Основні класи хімічних неорганічних сполук та їх номенклатура

**Оксиди** – бінарні сполуки елементів з Оксигеном, в яких він проявляє ступінь окиснення -2. За хімічними властивостями оксиди поділяють на:



*Несолетворні оксиди* – реакційно здатні сполуки, які не утворюють солей.

*Солетворні оксиди* – оксиди, які утворюють солі.

*Основні оксиди* – це оксиди металічних елементів, їм відповідають основи, де металічний елемент виявляє той самий ступінь окиснення, що й в оксиді. Основні оксиди взаємодіють з розчинами кислот з утворенням солей і води.

*Кислотні оксиди* – це оксиди неметалічних елементів та оксиди деяких металічних елементів, в яких металічні елементи виявляють високі ступені окиснення (+5, +6, +7). Кислотним оксидам відповідають оксигеновмісні кислоти, де елемент виявляє той самий ступінь окиснення, що й в оксиді.

*Амфотерні оксиди* – виявляють кислотні або основні властивості.

## Номенклатура оксидів.

Назви оксидів можна будувати наступними способами:

- за допомогою латинських та грецьких числових множників (множних префіксів) (моно-(ген-), ди-(ді-), три-, тетра-, пента-, гекса-, гепта-, окта-, нона-, дека-, ундека-(гендека-), додека- і т.д., закінчення завжди зберігається);
- за допомогою числа Штока (вказується ступінь окиснення атома елемента, якій утворює оксид);
- за допомогою числа Еванса–Бассета (вказується заряд йона).

### Утворення назви оксидів за допомогою числових множників.

Називають числовий множник атома електропозитивного елемента – катіона, потім дають систематичну назву атома електропозитивного елемента – катіона в називному відмінку, далі називають числовий множник атома Оксигену – аніона і насамкінець додається назва аніона – оксид.

Наприклад:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – **ди**хром **три**оксид

*числовий множник атома електропозитивного елемента*      *систематична назва атома електропозитивного елемента в називному відмінку*      *назва аніону*  
*числовий множник атома Оксигену*

Числовий префікс моно-, звичайно, опускається, за винятком тих випадків, коли назва стає неоднозначною.

Наприклад:  $\text{CO}$  – карбон монооксид, вуглець монооксид;  
 $\text{NO}$  – нітроген монооксид, азотмонооксид  
 $\text{PbO}$  – плюмбум монооксид;  
 $\text{SnO}$  – станум монооксид.

### Утворення назви оксидів за допомогою числа Штока.

Називається:

- ✓ систематична назва атома електропозитивного елемента – катіона;
- ✓ ступінь окиснення атома електропозитивного елемента – число Штока (вказується в дужках римською цифрою при написанні, **без знака “плюс” чи “мінус” і без пробілу після назви елемента**);
- ✓ додається назва аніона – оксид.

Наприклад:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – хром(III) оксид;  
 $\text{Cl}_2\text{O}_5$  – хлор(V) оксид;  
 $\text{Mn}_2\text{O}_7$  – манган(VII) оксид;  
 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  – стибій(III) оксид;  
 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  – бісмут(III) оксид.

**Якщо атом елемента проявляє сталий ступінь окиснення, або елемент утворює лише один оксид, або єдиний оксид у звичайній валентності, то в назві оксиду можна не вказувати число Штока (ступінь окиснення) і назву його скласти лише з назви елемента та слова "оксид".**

Наприклад:  $\text{Li}_2\text{O}$  – літій оксид;       $\text{Na}_2\text{O}$  – натрій оксид;  
 $\text{BeO}$  – берилій оксид;       $\text{MgO}$  – магній оксид.

### Утворення назви оксидів за допомогою числа Еванса-Бассета.

У назві оксидів вказується заряд йона електропозитивного елемента – число Еванса–Бассета.

Наприклад:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – хром(3+) оксид;  
 $\text{FeO}$  – ферум(2+) оксид;  
 $\text{Cu}_2\text{O}$  – купрум(1+) оксид.

В назвах оксидів втілюється важливий принцип: **послідовність частин назви сполуки збігається з традиційним порядком написання її хімічної формули** (спочатку стоїть атом менш електронегативного елемента чи катіони, а потім – більш електронегативного елемента чи аніони).

**Хімічну (систематичну) назву оксиду складають з двох слів: перше є назвою елемента в називному відмінку, а друге слово – оксид.**

Подвійні, потрійні та інші оксиди називають аналогічно простим оксидам, перелічуючи назви катіонів у алфавітному порядку, наприклад:

$\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$  – ферум(II) диферум(III) тетраоксид; триферум(II, 2III) тетраоксид;

$\text{Al}_2\text{BeO}_4$  – діалюміній берилій оксид;

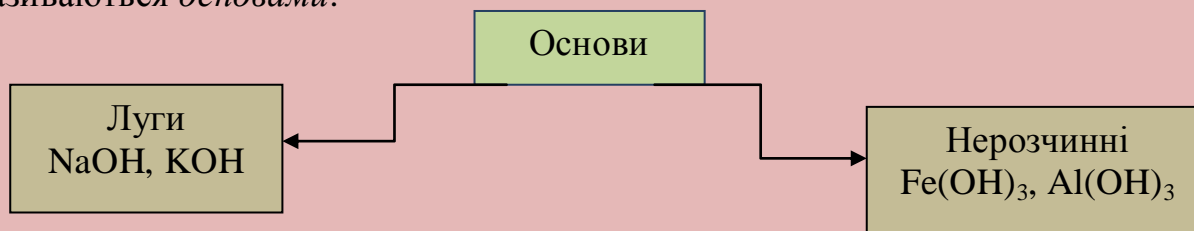
$\text{K}_6\text{MgO}_4$  – гексакалій магній тетраоксид.

**Гідроксиди** – це хімічні сполуки, до складу яких входять атоми деякого елемента E (за винятком елементів Флуору та Оксигену) і одновалентні гідроксогрупи  $\text{OH}^-$ . Загальну формулу гідроксидів можна представити у вигляді  $\text{E}(\text{OH})_n$ , де  $n = 1-8$ , тобто  $n$  дорівнює ступеню окиснення атома елемента, який формально визначається номером групи періодичної таблиці.

Всі гідроксиди поділяють на дві протилежні за хімічними властивостями групи: **основні гідроксиди** – основи та **кислотні гідроксиди** – кислоти.

Знаючи, які властивості має гідроксид, відповідно і записують його формулу, ставлячи на перше місце у формулі гідроксиду атом металу (M), коли це основний чи амфотерний гідроксид, або атом Гідрогену, якщо це кислотний гідроксид – кислота.

Гідроксиди, які у водних розчинах дисоціюють з утворенням аніонів гідроксилу  $\text{OH}^-$  і ніяких інших негативно заряджених йонів не утворюють, називаються *основами*.



**Кислотність основ** визначається числом гідроксогруп  $-\text{OH}^-$  (гідроксид-аніонів  $\text{OH}^-$ ): Натрій гідроксид  $\text{NaOH}$  – однокислотна основа; Кальцій гідроксид  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – двокислотна основа.

### Номенклатура основ.

Назви основних гідроксидів, як і оксидів, можна будувати, використовуючи числові множники або число Штока чи заряд йона.

Наприклад:  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  – ферум дигідроксид;  
ферум(II) гідроксид;  
ферум(2+) гідроксид.

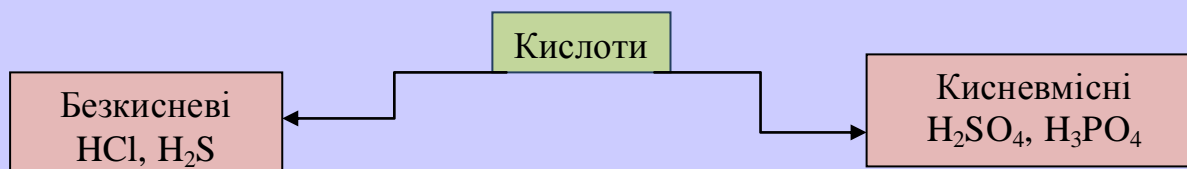
Якщо метал утворює тільки один основний гідроксид, то назви таких гідроксидів утворюються з назви катіона і слова "гідроксид".

Приклад:  $\text{LiOH}$  – літій гідроксид;  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – кальцій дигідроксид;  
 $\text{KOH}$  – калій гідроксид;  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  – стронцій дигідроксид;  
 $\text{CsOH}$  – цезій гідроксид;  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  – барій дигідроксид.

Якщо у складі сполуки, крім гідроксид-іонів є ще й оксид-іони, то в назві перелічують обидва аніони з відповідними числовими префіксами.

Наприклад:  $\text{CrO}(\text{OH})$  – хром(III) гідроксид оксид;  
 $\text{Fe}_3\text{O}_2(\text{OH})_5$  – триферум пентагідроксид діоксид.

**Кислоти** – складні речовини, які у водних розчинах дисоціюють з утворенням катіонів Гідрогену  $\text{H}^+$  і ніяких інших позитивно заряджених йонів не утворюють. Кислоти класифікуються на:



**Основність кислот** визначається числом атомів Гідрогену, здатних заміщуватися атомами металу з утворенням солі. Розрізняють (рис. 5.1):

одноосновні кислоти –  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_2$  або  $\text{H}(\text{H}_2\text{PO}_2)$ ;

двохосновні кислоти –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;

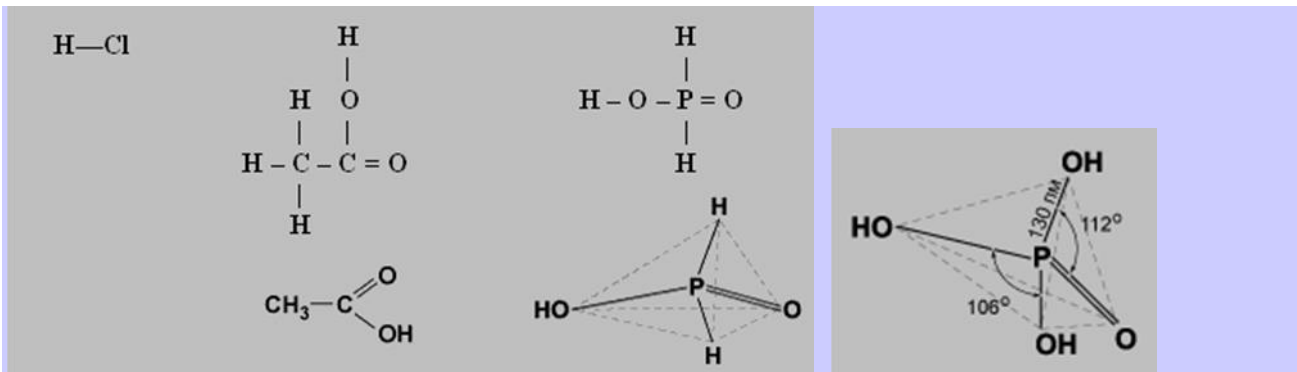
трьохосновні кислоти –  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Атоми Гідрогену, які у кисневмісних кислот з'єднані безпосередньо з центральним атомом, а не через атом Оксигену, на атоми металів під час реакції не заміщуються.

### Номенклатура кислот.

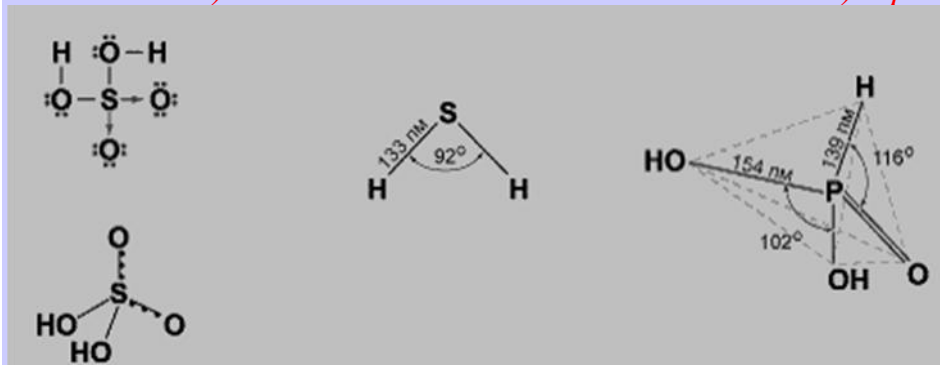
Кислоти мають назви двох типів – тривіальні (**традиційні**) і хімічні (**систематичні, раціональні**). Перші вживаються у промисловості, сільському господарстві, торгівельній мережі, в побуті (наприклад,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – сірчана кислота,  $\text{HNO}_3$  – азотна кислота,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – ортофосфорна кислота,  $\text{HCl}$  – соляна кислота), другі – здебільшого в науковій і навчальній літературі. Проте чіткого розподілу сфер їх вживання немає.

**Назва кислот за систематичною номенклатурою.** Систематичні назви складаються з двох слів. Перше слово відображає наявність атомів Гідрогену. Кислотні атоми Гідрогену називають "гідроген або водень". Якщо необхідно, то застосовують числові множники: моно-, ди-(ді-), три-, тетра-, пента і т.д. Друге слово – це назва аніона.



а) одноосновні кислоти

в) трьохосновні –  $H_3PO_4$



б) двоосновні кислоти

Рисунок 5.1 – Структурні формули одно- (а), дво- (б) та трьохосновних (в) кислот.

Назви *одноелементних аніонів* складаються з коренів латинських назв елементів (іноді скорочених) із суфіксом -ид (-ід) та групової назви "іон", що пишеться через дефіс.

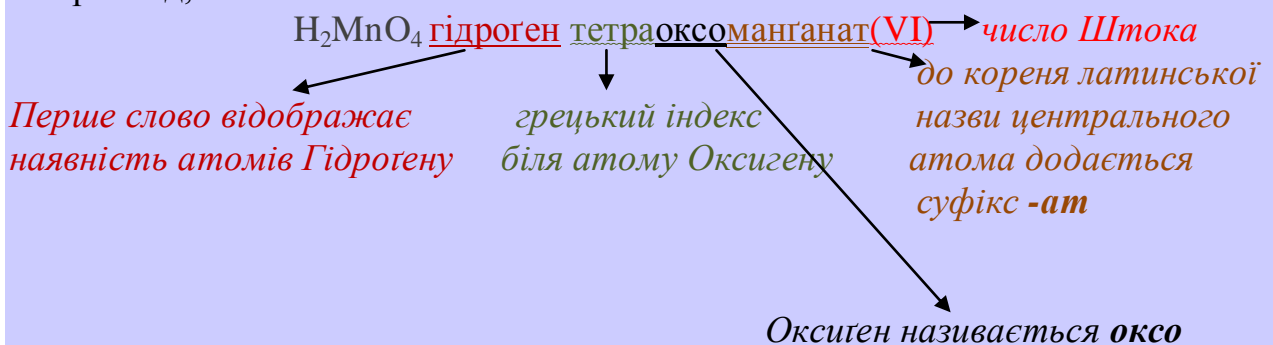
Наприклад:  $H^-$  –гідрид-іон;

$F^-$  –флуорид-іон.

Назва складних *Оксигенвмісних аніонів* будується наступним чином:

- ✓ називається грецькою індекс біля атому Оксигену (ди-, три-, тера- і т.д.);
- ✓ Оксиген називається **оксо**;
- ✓ до кореня латинської назви центрального атома додається суфікс **-ат**;
- ✓ число Штока або число Еванса–Бассета (називається або пишеться в дужках, іноді замість них використовують числові множники перед атомом Гідрогену).

Наприклад,



Також, цій сполуці можна дати назви водень тетраоксоманганат(VI); гідроген тетраоксоманганат(2-); дигідроген тетраоксоманганат; диводень тетраоксоманганат.

Оскільки гідроген-катіон вказує на належність сполуки до кислот, то систематичну назву кислот можна будувати, використовуючи назву аніона замість прикметника, додаючи до нього іменник "кислота".

Наприклад:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – сульфатна(VI) кислота;  
 $\text{H}_6\text{TeO}_6$  – гексаоксотелуратна(VI) кислота;  
 $\text{HNO}_3$  – нітратна(V) кислота;  
 $\text{H}_3\text{PO}_4$  – фосфатна(V) кислота.

Якщо кислотний гідроксид (кислота) містить центральний атом елемента в найвищому ступені окиснення, що дорівнює номеру групи в періодичній таблиці, то число Штока і число атомів Оксигену можна не вказувати.

Наприклад:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – сульфатна кислота;  
 $\text{H}_2\text{SeO}_4$  – селенатна кислота;  
 $\text{HNO}_3$  – нітратна кислота;  
 $\text{H}_2\text{CrO}_4$  – хроматна кислота;  
 $\text{H}_3\text{PO}_4$  – фосфатна кислота.

Для найпоширеніших у вживанні кислот, що містять центральний атом у нижчому, ніж максимальний, ступені окиснення **дозволяється залишити тривіальні назви із суфіксом -ит (-іт)**.

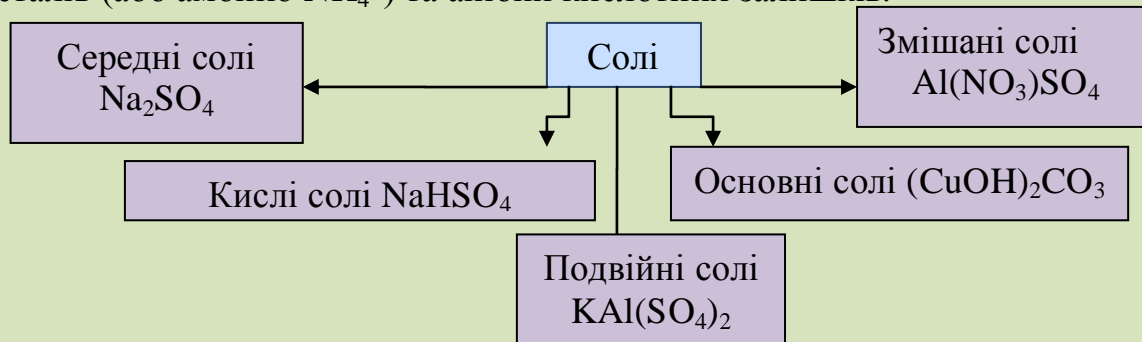
Наприклад:  $\text{HNO}_2$  – нітритна кислота;  $\text{HClO}$  – гіпохлоритна кислота;  
 $\text{HClO}_2$  – хлоритна кислота;  $\text{HIO}$  – гіпоіодитна кислота;  
 $\text{H}_2\text{SO}_3$  – сульфитна кислота;  $\text{HBrO}$  – гіпобромитна кислота.

### *Амфотерні гідроксиди.*

За своїм складом амфотерні гідроксиди не відрізняються від основних гідроксидів. Тому номенклатура амфотерних гідроксидів аналогічна номенклатурі основних гідроксидів, *тобто систематичні назви амфотерних гідроксидів, як і основних, складають аналогічно назвам оксидів: з назви елементів (у разі необхідності зазначають його ступінь окиснення) і слова гідроксид (це – назва аніона OH)*.

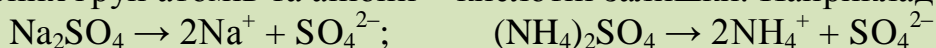
Наприклад:  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  – хром(III) гідроксид; хром тригідроксид;  
 $\text{Al}(\text{OH})_3$  – алюміній(III) гідроксид; алюміній тригідроксид.

**Солі** – складні речовини, що у водних розчинах дисоціюють на катіони металів (або амонію  $\text{NH}_4^+$ ) та аніони кислотних залишків.



У середній солі залишком основи є катіон металу, а кислотний залишок не містить атомів Гідрогену.

При дисоціації середні солі утворюють лише катіони металу чи металопоподібних груп атомів та аніони – кислотні залишки. Наприклад:



### **Номенклатура середніх солей.**

Назви солей легко утворюються з назв катіонів і аніонів, застосовуючи числові множники, число Штока або число Еванса–Бассета.

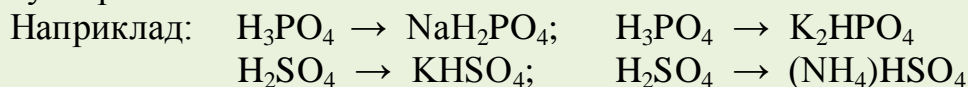
Наприклад:  $\text{Hg}_2\text{CrO}_4$  – димеркурій хромат(VI); димеркурій(I) хромат(VI); димеркурій(2+) хромат(VI);

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  – діалюміній трисульфат(VI); алюміній(III) сульфат(VI); алюміній(3+) сульфат(VI).

Але солі можна називати і неповністю. Такі назви дозволяються у тих випадках, коли катіон має сталий ступінь окиснення.

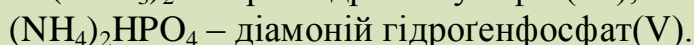
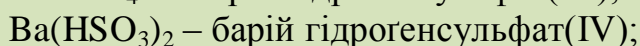
Наприклад:  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  – натрій фосфат(V);  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  – кальцій нітрат(V), кальцій динітрат;  $\text{K}_2\text{CO}_3$  – калій карбонат;  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  – калій силікат.

*Кислі солі* – це продукти неповного заміщення атомів Гідрогену, які визначають основність кислотних гідроксидів, на метал або металопоподібні групи атомів. Кислі солі – це солі, які у водному розчині при дисоціації утворюють катіони металу і гідрогену(1+) та аніони кислотного залишку. Кислі солі утворюють лише багатоосновні кислоти.



### **Номенклатура кислих солей.**

Кислі солі багатоосновних кислот називаються так, як і середні, але з додаванням до назви аніона слова "гідроген", якщо треба, то з числовими множниками. Наприклад:  $\text{NaHSO}_4$  – натрій гідрогенсульфат(VI);



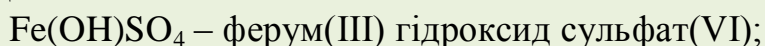
*Основні солі* розглядають як продукти неповного заміщення гідроксид-іонів основних або амфотерних гідроксидів на залишки кислотних гідроксидів (кислот). В основних солях атом металу разом зі зв'язаною з ним гідроксогрупою утворює складний катіон, який вказується в їх формулах.

Наприклад:  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$  замість  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  чи  $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ , або  $(\text{AlOH})\text{SO}_4$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$  замість  $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$ .

Основні солі утворюють лише багатоосновні гідроксиди. Основні солі містять катіони металу і аніони кислотного залишку та гідроксо- або оксо-групи. Тому основні солі є гідроксидо- та оксидосоли. Наприклад:  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$  – гідроксидосоли;  $\text{SbONO}_3$ ,  $\text{BiONO}_3$  – оксидосоли.

### **Номенклатура основних солей.**

Основні солі (гідроксидо- та оксидосоли) можна називати як подвійні солі, вважаючи  $\text{OH}^-$  та  $\text{O}^{2-}$  за гетероаніони. Аніони перелічуються в алфавітному порядку. Приклад:



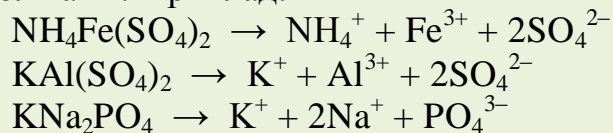


$\text{Al(OH)SO}_4$  – алюміній гідроксид сульфат(VI);  
 $\text{Bi(NO}_3)_3\text{O}$  – бісмут(III) нітрат(V) оксид;  
 $\text{Sb(NO}_3)_3\text{O}$  – стибій(III) нітрат(V) оксид;  
 $\text{SbOBr}$  – стибій(III) бромід оксид;  
 $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  – дикупрум(II) дигідроксид карбонат;  
 $\text{CaCl(OH)}$  – кальцій гідроксид хлорид.

*Подвійними солями* називаються такі солі, які утворені кількома різними катіонами і одним і тим же аніоном (кислотним залишком). Наприклад:  $\text{KAl(SO}_4)_2$ ,  $(\text{NH}_4)\text{Fe(SO}_4)_2$ ,  $\text{KNa}_2\text{PO}_4$  тощо.

Отже, подвійні солі – це продукти заміщення атомів Гідрогену в молекулах кислот на атоми двох чи кількох металів або металопоподібних груп атомів. Утворення подвійних солей характерне для багатоосновних кислот та деяких металів (приклад: Al, Cr, Fe, V тощо).

Подвійні солі у водних розчинах дисоціюють з утворенням двох видів катіонів і одного аніона, тобто тих йонів, які є у кристалічній структурі солі, і є сильними електролітами. Приклад:



### **Номенклатура подвійних солей.**

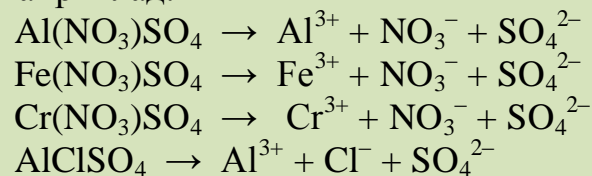
У назві подвійних солей катіони перераховуються в алфавітному порядку (порядок назви солі може відрізнитися від порядку запису формули).

Наприклад:  $\text{KAl(SO}_4)_2$  – алюміній калій дисульфат(VI);  
 $\text{NH}_4\text{Fe(SO}_4)_2$  – амоній ферум(III) дисульфат(VI);  
 $\text{K}_2\text{NaPO}_4$  – дикалій натрій фосфат(V);  
 $\text{LiNaKPO}_4$  – калій літій натрій фосфат(V);  
 $\text{NaNH}_4\text{KPO}_4$  – амоній калій натрій фосфат(V);  
 $\text{KCr(SO}_4)_2$  – калій хром(III) дисульфат(VI).

*Змішані солі* – солі, до складу яких входить один катіон металу або одна металопоподібна група атомів, але два різних аніони, називаються змішаними.

Наприклад:  $\text{Al(NO}_3)_3\text{SO}_4$ ,  $\text{Cr(NO}_3)_3\text{SO}_4$ .

Такі солі при дисоціації у водних розчинах утворюють один вид катіонів і два види аніонів. Наприклад:



Змішані солі розчиняються у воді і є сильними електролітами. Такі солі утворюють лише багатоокислотні основні або амфотерні гідроксиди.

Формули змішаних солей записуються і читаються в алфавітному порядку.

Приклад:  $\text{Al(NO}_3)_3\text{SO}_4$  – алюміній нітрат(V) сульфат(VI);  
 $\text{Bi(NO}_3)_3\text{SO}_4$  – бісмут(III) нітрат(V) сульфат(VI);  
 $\text{Cr(NO}_3)_3\text{SO}_4$  – хром(III) нітрат(V) сульфат(VI);  
 $\text{Fe(ClO}_4)_3\text{SO}_4$  – ферум(III) сульфат(VI) хлорат(VII).

**Назва оксиду, гідроксиду, солі вживається як цілісне словосполучення; відміняється лише друге слово (назва аніона): взяли порцію речовини калій хлориду (а не порцію речовини калію хлориду); змішали з барій оксидом (а не з барію оксидом); йони в калій гідроксиді (а не в калію гідроксиді).**

#### Контрольні питання.

1. Який документ регламентує назви хімічних елементів та їх сполук?
2. Назвіть основні форми існування хімічного елементу.
3. Основні класи неорганічних сполук та їх визначення.
4. Дайте назву оксидам  $Fe_2O_3$ ,  $PbO$ ,  $NO_2$  за допомогою числових множників, числа Штока та числа Еванса-Бассета.
5. Дайте визначення поняттям кислотність основ та основність кислот.
6. Дайте назву кислотам  $H_2CrO_4$ ,  $H_2SO_3$ ,  $H_2S$ , використовуючи числові множники, числа Штока та Еванса-бассета. Для яких кислот широко вживаються традиційні назви?
7. Як будуються назви основ?
8. Солі та їх класифікація.
9. Номенклатура кислих, середніх та основних солей. Поясніть на прикладі  $SbOBr$ ,  $(CuOH)_2CO_3$ ,  $Na_3PO_2$ ,  $Mg(HCO_3)_2$ .
10. Подвійні та змішані солі: визначення та номенклатура (проілюструйте на прикладі).

## 6 РОЗЧИНИ

### План

- 6.1 Дисперсні системи
- 6.2 Сольватна (гідратна ) теорія Д.І. Менделєєва
- 6.3 Концентрація розчинів і способи її вираження
- 6.4 Розчинність та її залежність від зовнішніх умов
- 6.5 Властивості розчинів. Розчини неелектролітів

### 6.1 Дисперсні системи

**Дисперсні системи** – це системи, які складаються із двох або більше компонентів (речовин), один із яких (дисперсна фаза) рівномірно розподілений в іншому (дисперсійне середовище) у вигляді дрібних частинок.

Система може складатися із речовин різної природи і різного агрегатного стану (наприклад: вода-лід-пара).

За ступенем дисперсності (величиною частинок дисперсної фази) розрізняють:

**грубодисперсні системи** – це системи, в яких розмір частинок дисперсної фази 0,1 мкм, до них належать суспензії (наприклад, крейда у воді) і емульсії (наприклад, масло у воді);

**дрібнодисперсні системи** – це колоїдні розчини, розмір частинок дисперсної фази в яких коливається в межах 1нм...0,1 мкм (наприклад, розчин клею, желатини, сироватка крові, туман, дим), для них характерний ефект Тіндалля, опалесценції (світлорозсіювання);

**істинні (молекулярні) розчини** – це системи, в яких розчинена речовина знаходиться у вигляді молекул або йонів. Розмір частинок менше 1 нм.

**Розчинами** називають гомогенні (однорідні), термодинамічно стійкі системи змінного складу із двох або більше компонентів.

Розчини займають проміжний стан між хімічними сполуками і механічними сумішами. Склад розчинів в деякому інтервалі концентрацій, температур і тиску може змінюватися безперервно. Відсутність сталості складу і неможливість застосування законів стехіометрії наближує розчин до механічної суміші. Їхня подібність до хімічних сполук полягає в однорідності, значних об'ємних і енергетичних ефектах, якими супроводжується процес розчинення більшості речовин.

Розчини бувають газовими (повітря), рідкими (морська вода) і твердими (сплави). Найбільше практичне значення мають рідкі розчини (у хімії, біології, медицині, промисловості та ін.).

Розчини складаються із розчинника і розчиненої речовини (речовин), хоча ці поняття умовні, але прийнято вважати для розчинів газів і твердих речовин у рідині, що рідина є розчинником. У інших випадках розчинником вважається той компонент, якого більше.

## 6.2 Сольватна (гідратна) теорія Д.І. Менделєєва

Фізична теорія розчинів Якоба Генріха Вант-Гоффа і Сванте Арреніуса, розглядала процес розчинення як хаотичний розподіл частинок розчиненої речовини в індиферентному середовищі.

Однак перехід із індивідуального стану в розчин супроводжується зміною структури компонентів і властивостей системи, про що свідчать теплові ( $\Delta H$ ) і об'ємні ( $\Delta V$ ) ефекти при розчиненні. Так, із 1 л абсолютного спирту і 1 л води одержують 1,93 л (25 °С) суміші, а не 2 л. Зменшення об'єму (контракція) обумовлено, головним чином, утворенням водневих зв'язків і руйнуванням льодоподібної структури води.

Розроблена Д.І.Менделєєвим хімічна або сольватна (гідратна) теорія враховує взаємодію розчиненої речовини з розчинником з утворенням сольватів за рахунок диполь-дипольної, йонно-дипольних взаємодій і водневих зв'язків. Наприклад, встановлено існування гідратів складу  $H_2SO_4 \cdot H_2O$ ,  $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$  та ін.

Термін сольватація відноситься частіше до неводних розчинників, він більш універсальний ніж термін гідратація. Під сольватацією розуміють сукупність енергетичних і структурних змін у розчині при взаємодії розчиненої речовини з молекулами розчинника.

Наприклад, молекули з ковалентним полярним зв'язком HCl (диполі), потрапляючи в середовище полярного розчинника, дисоціюють на йони (рис. 6.1). Сольватація полярних молекул (диполь-дипольна взаємодія) спочатку приводить до йонізації зв'язку, а потім до розділення утворених сольватних йонів. В процесі сольватації йонів найбільш суттєвою складовою є орієнтаційна йон-дипольна взаємодія. Суть її полягає в тому, що до катіону полярні молекули розчинника орієнтуються і далі притягуються негативним полюсом, а до аніону – позитивним полюсом. Під час сольватації можуть виникати і більш міцні донорно-акцепторні зв'язки.

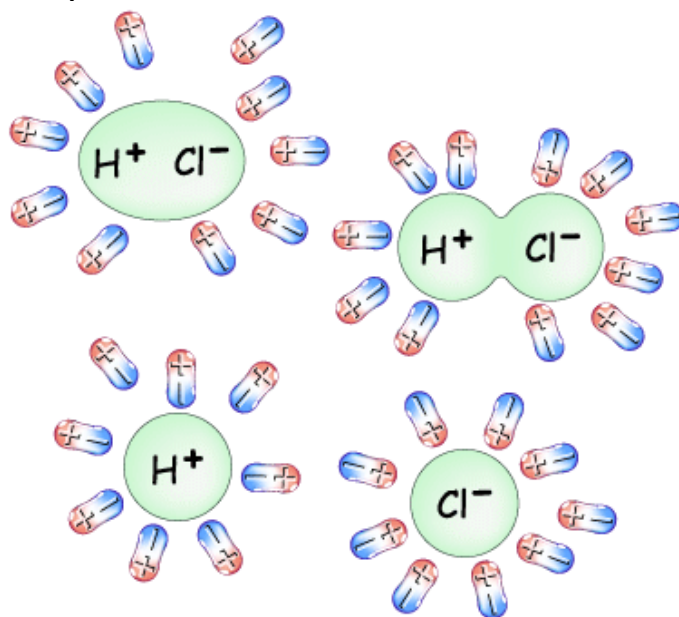
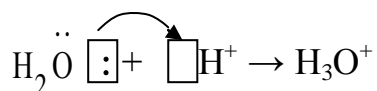


Рисунок 6.1 – Механізм йонізації молекули HCl

Наприклад, йон  $\text{H}^+$  має вакантну 1s-орбіталь і сполучається з молекулою води, де атом Оксигену має незв'язувальні пари електронів, за донорно-акцепторним механізмом. В результаті утворюється йон гідроксонію:



який далі додатково сольватується молекулами води.

### 6.3 Концентрація розчинів і способи її вираження

Поряд з температурою і тиском, основним параметром стану розчину є **концентрація** – *вміст розчиненої речовини у певній масі або об'ємі розчину або розчинника.*

Основними способами вираження концентрації розчинів є:

– **масова частка (W)** – це відношення маси розчиненої речовини до маси розчину:

$$W = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \text{ або } W\% = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cdot 100\%, \quad (6.1)$$

де  $m_1$  – маса розчинника, г;  $m_2$  – маса розчиненої речовини, г;

– **молярна концентрація ( $C_M$ )** – це кількість молів розчиненої речовини в 1 л розчину, моль/л:

$$C_M = \frac{\nu}{V} = \frac{m_2}{M_2 \cdot V}, \quad (6.2)$$

де  $\nu$  – кількість молів розчиненої речовини, моль;  $V$  – об'єм розчину, л;  $m_2$  – маса розчиненої речовини, г;  $M_2$  – молярна маса розчиненої речовини, г/моль;

– **молярна концентрація ( $C_m$ )** – це кількість молів розчиненої речовини в 1 кг (1000 г) розчинника, наприклад, води:

$$C_m = \frac{m_2 \cdot 1000}{m_1 \cdot M_2}, \quad (6.3)$$

де  $m_1$  і  $m_2$  – маса розчинника і розчиненої речовини відповідно,  $M_2$  – молярна маса розчиненої речовини;

– **молярна частка ( $N_2$ )** – це відношення кількості молів розчиненої речовини ( $n_2$ ) до загальної кількості молів у системі. Для бінарного розчину:

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (6.4)$$

– **молярна концентрація еквіваленту або нормальність ( $C_H$ )** – це кількість моль-еквівалентів розчиненої речовини в 1 л розчину, моль/л або моль-екв/л:

$$C_H = \frac{m_2}{m_e \cdot V}, \quad (6.5)$$

де  $m_e$  – еквівалентна маса, г/моль;  $m_2$  – маса розчиненої речовини, г;  $V$  – об'єм розчину, л;

– **титр розчину (Т)** – це маса розчиненої речовини, яка міститься у 1 см<sup>3</sup> розчину:

$$T = \frac{C_H \cdot m_e}{1000} \text{ або } T = \frac{m}{V} \quad (6.6)$$

де  $C_H$  – молярна концентрація еквіваленту розчиненої речовини, моль/л;  $m_e$  – еквівалентна маса, г/моль;  $m$  – маса розчиненої речовини, г;  $V$  – об'єм розчину, мл.

При переході від одного способу вираження концентрації до іншого користуються формулами:

$$C_M = \frac{W\% \cdot 10 \cdot \rho}{M_2}; C_n = \frac{W\% \cdot 10 \cdot \rho}{m_e}; W\% = \frac{C_M \cdot M_2}{10 \cdot \rho}; W\% = \frac{C_H \cdot m_e}{10 \cdot \rho}; C_M = \frac{C_H \cdot m_e}{M},$$

а для визначення нормальності одного розчину за нормальністю іншого розчину формулою:  $C_{H1} \cdot V_1 = C_{H2} \cdot V_2$ , де  $C_{H1}$  і  $C_{H2}$  та  $V_1$  і  $V_2$  – молярна концентрація еквіваленту та об'єм розчинів 1 і 2 відповідно.

#### 6.4 Розчинність та її залежність від зовнішніх умов

**Розчинність** – це здатність речовини розчинятися у тому чи іншому розчиннику. Розчинність речовини вимірюється концентрацією її насиченого розчину і виражається значенням коефіцієнта розчинності ( $S$ ) – масою речовини, яка розчиняється за даних умов у 100 грамах розчинника з утворенням насиченого розчину.

Процес розчинення пов'язаний з дифузією, тобто самодовільним розподілом частинок однієї речовини між частинками іншої ( $\Delta G^\circ < 0$ ) і розчин залишається ненасиченим до того часу, доки у системі не настає стан рівноваги ( $\Delta H^\circ = T\Delta S^\circ$ , звідси  $\Delta G^\circ = 0$ ). Розчин стає насиченим (за даних умов і може існувати невизначено довго). Перенасичений розчин – розчин, концентрація якого вище концентрації насиченого розчину за даних умов ( $T$  і  $P$ ). Для нього  $\Delta G^\circ > 0$ , тому перенасичені розчини нестійкі і легко перетворюються у насичені, виділяючи надлишок речовини в осад.

Розчинність речовини наводиться у спеціальних таблицях або у вигляді кривих розчинності, які показують залежність між розчинністю і температурою.

Якщо ввести в систему, яка складається з двох рідин, що не змішуються між собою, розчинну в них речовину, то вона розподілиться між рідинами таким чином (за даних  $T$  і  $P$ ), що її концентрація у цих розчинниках  $C_1$  і  $C_2$  буде незмінною:  $C_1/C_2 = K$ , де  $K$  – константа рівноваги або коефіцієнт розподілу, а саме рівняння – вираз закон розподілу: у двохфазній рідкій системі (за постійних зовнішніх умов) незалежно від попередньої кількості розчиненої речовини, відношення концентрації її в обох фазах є величина постійна. На цьому законі ґрунтується процес екстрагування (витягування) розчиненої речовини з одного розчинника в інший – екстрагент. Наприклад, для системи

$\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ , в якій розчиняють  $\text{I}_2$ ,  $K$  для йоду дорівнює 130, це означає, що концентрація йоду у  $\text{CHCl}_3$  буде у 130 разів більшою, ніж у воді.

Розчинність залежить від трьох чинників: природи речовини, її агрегатного стану і зовнішніх умов ( $T$ ,  $P$  та ін.).

До теперішнього часу відсутня єдина теорія, за допомогою якої можна було б передбачити і обчислити розчинність. Багатовіковий досвід виробив правило – **подібне розчиняється в подібному**. Наприклад, розчинність неполярних і мало полярних речовин у полярних розчинниках (вода) є невелика.

Розчинність солей у воді залежить від різниці енергії кристалічної ґратки і енергії гідратації йонів, обчислити яку з достатньою точністю не завжди можливо. Тому часто на практиці користуються емпіричними закономірностями. Добре розчинні нітрати, галогеніди (крім  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ), сульфати (крім  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$ ), невелика розчинність сульфідів (крім  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ), карбонатів (крім  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ), фосфатів (крім  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ), гідроксидів перехідних металів (див. таблицю розчинності).

При розчиненні рідин у рідинах можливі три варіанти:

- а) необмежена розчинність, наприклад, вода-спирт, вода-ацетон та ін.;
- б) обмежена розчинність, наприклад, етер-вода, хлороформ-вода;
- в) практично повна нерозчинність, наприклад, нафта-вода.

Розчинність газів у рідинах – процес екзотермічний (виняток – розчинення благородних газів у деяких органічних розчинниках), тому за принципом Ле - Шательє:

Газ + Рідина  $\rightleftharpoons$  Насичений розчин газу в рідині

а) при нагріванні рівновага зміщується вліво, при охолодженні – вправо;

б) підвищення тиску зміщує рівновагу вправо ( $> \vec{P}$ ). Ця залежність для малорозчинних речовин виражається **законом Генрі** (1802 р.): "Розчинність газу за постійної температури пропорційна його парціальному тиску";  $m = K^1 \cdot P$ , де  $m$  – маса газу розчиненого в даному об'ємі;  $P$  – парціальний тиск газу;  $K^1$  – коефіцієнт пропорційності (константа Генрі).

## 6.5 Властивості розчинів. Розчини неелектролітів

Розчин має властивості відмінні від властивостей чистого розчинника. Більшість із них, такі як смак, колір, запах, кислотність або лужність тощо, залежать від природи розчиненої речовини, тоді як деякі інші залежать виключно від кількості розчиненої речовини і не залежать від її природи. Такі властивості називаються колігативними. Найбільш важливі із них:

- ✓ зниження тиску пари над розчином;
- ✓ підвищення температури кипіння розчину;
- ✓ зниження температури замерзання;
- ✓ осмотичний тиск.

*Зниження тиску пари над розчином.* Розчин, що містить нелетку розчинену речовину має завжди тиск пари над розчином нижчий ніж над чистим розчинником.

$$P = P_0 \cdot N_2, \quad (6.7)$$

де  $P_0$  і  $P$  відповідно тиск пари чистого розчинника і розчиненої речовини,  $N_2$  – мольна частка розчиненої речовини.

Якщо  $N_1 + N_2 = 1$  (де  $N_1$  – мольна частка розчинника), то тиск пари можна представити як:  $P = (1 - N_2)P_0$ , звідки  $P = P_0 - P_0N_2$ , або  $\Delta P = N_2 \cdot P_0$ .

Таким чином, *зниження тиску пари над розчином пропорційне мольній частці розчиненої речовини (перший закон Рауля).*

Тиск пари залежить від властивостей молекул поверхні покидати рідку фазу. В розчині, присутність частинок розчиненої речовини, незалежно від її властивостей, гальмує рух частинок розчинника за рахунок сил міжмолекулярної взаємодії, таким чином розчин покидає менша кількість молекул.

*Підвищення температури кипіння розчину та зниження температури замерзання.*

Розчин може досягнути такого ж тиску пари над розчином як і чистий розчинник тільки у випадку, якщо молекули розчинника зможуть подолати перешкоду, яку їм чинять молекули розчиненої речовини, тобто за вищої температури. При замерзанні частинки розчиненої речовини перешкоджають частинкам розчинника нормально переходити в упорядкований стан, тому розчини замерзають при більш низьких температурах ніж чисті розчини.

Отже, *розчин кипить при вищій температурі, ніж чистий розчинник, ця властивість називається ебуліоскопічним підвищенням, а замерзає при температурі нижчій, ніж чистий розчинник – кріоскопічне зниження (другий закон Рауля).*

$$\Delta T_{\text{еб}} = K_{\text{еб}} \cdot C_m, \quad (6.8)$$

де  $C_m$  – моляльність розчину,  $\Delta T_{\text{еб}}$  – підвищення температури кипіння розчину;  $K_{\text{еб}}$  – **ебуліоскопічна постійна** (для різних розчинників має різні значення, наприклад для води  $0,52^\circ\text{C} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{кг}$ ).

$$\Delta T_{\text{кр}} = K_{\text{кр}} \cdot C_m, \quad (6.9)$$

де  $C_m$  – моляльність розчину,  $\Delta T_{\text{кр}}$  – зниження температури замерзання розчину;  $K_{\text{кр}}$  – **кріоскопічна постійна** (залежить від природи розчинника, для води  $1,68^\circ\text{C} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{кг}$ ).

На вимірюванні  $\Delta T_{\text{еб}}$  і  $\Delta T_{\text{кр}}$  розчинів ґрунтуються ебуліоскопічні і кріоскопічні методи визначення молекулярної маси розчиненої речовини, а отже її ідентифікації.

*Осмотичний тиск.*

Якщо з'єднати розчин і чистий розчинник за допомогою напівпроникної мембрани (а), то молекули розчинника будуть переходити через неї в розчин до тих пір доки рівень рідини над розчином не підніметься на певну висоту  $h$  (б), що створить більший тиск, який буде перешкоджати подальшому переходу.



Щоб запобігти переходу частинок розчинника в розчин необхідно застосувати до розчину зовнішній тиск (в) (рисунок 6.2).

Одностороннє спонтанне переміщення (дифузія) молекул розчинника через мембрану в розчин називається **осмосом**. А **осмотичний тиск** – це гідростатичний тиск, який запобігає спонтанному переходу молекул розчинника через напівпроникну мембрану в розчин. Величина осмотичного тиску залежить від концентрації розчину і від його температури.

Математичне вираження осмотичного тиску  $P_{осм}$  відоме, як рівняння Вант-Гоффа:  $P_{осм} = C_M RT$ , де  $P_{осм}$  – осмотичний тиск, атм;  $R$  – універсальна газова стала, 0,082 (атм·л)/К;  $T$  – температура, К.

Це рівняння дає можливість визначити молекулярну масу розчиненої речовини за величиною осмотичного тиску.

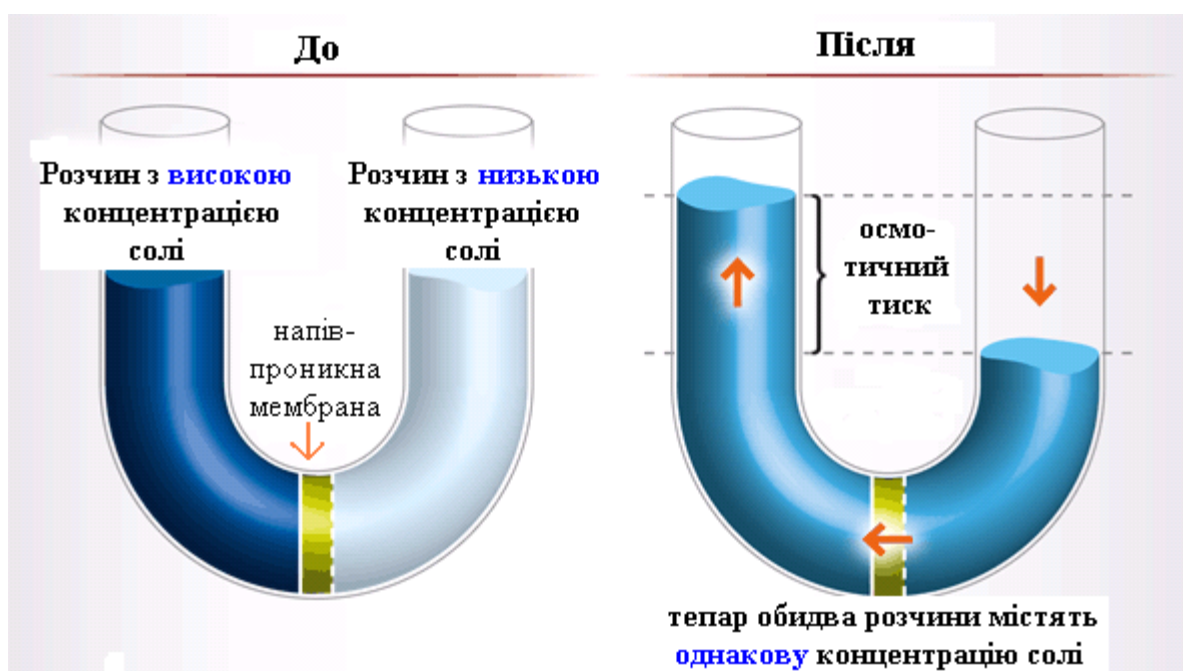


Рисунок 6.2 – Осмотичний тиск

Осмоз має важливе значення в житті живих організмів, так як визначає розподіл розчинних речовин і води в тканинах і клітинах. Наприклад, коли зменшується вміст води в організмі виникає почуття спраги, яку людина втамовує за рахунок пиття великої кількості води, при цьому відновлюється водно-сольова рівновага і осмотичний тиск плазми крові.

Вихід води із клітин в концентрований розчин називається плазмолізмом. Розчини з осмотичним тиском, рівним осмотичному тиску стандартного розчину, називаються **ізотонічними**, а з більш високим – **гіпертонічними** і з більш низьким – **гіпотонічними**. Завдяки осмотичному тиску вода піднімається по капілярах у стеблах рослин на значну висоту. Від осмотичного тиску залежить всмоктувальна сила клітини, яка у насінні становить за 6%-ній вологості навколишнього середовища  $4,05 \cdot 10^7$  Па (400 атм.). Це забезпечує

необхідну для проростання насіння кількість води, що поглинається навіть із порівняно сухого ґрунту. В той же час на солонцюватих ґрунтах не всі рослини можуть прорости через існуючий там обернений осмос, тобто виведення води із насіння в ґрунт.

Обернений осмос використовують у техніці для опріснення морської води, очистки стічних вод. Якщо до розчину прикласти тиск, більший за осмотичний, то молекули розчинника будуть рухатися через напівпроникну перегородку із розчину, тобто в зворотному до осмосу напрямку.

*Контрольні питання.*

- 1. Дисперсні системи та їх види.*
- 2. Зміст фізичної теорії розчинів.*
- 3. Чим розчини подібні до хімічних сполук, і чим вони подібні до механічних сумішей?*
- 4. Хімічна теорія розчинів.*
- 5. Які види міжмолекулярної взаємодії включає в себе процес сольватації при розчиненні спирту у воді, аміаку у воді?*
- 6. Поняття про розчинність.*
- 7. Основні способи визначення вмісту речовини у розчині та їх математичний вираз.*
- 8. Сформулюйте та поясніть фізичний зміст першого закону Рауля.*
- 9. Другий закон Рауля та його фізичний зміст.*
- 10. Закон Вант-Гоффа (для осмотичного тиску).*

# 7 ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ. ПРОТОЛІТИЧНА ТЕОРІЯ КИСЛОТ І ОСНОВ

## 7.1 Властивості розчинів електролітів

За здатністю речовин в розчиненому або розплавленому вигляді проводити електричний струм їх поділяють на електроліти (кислоти, основи, солі) і неелектроліти (спирти, етери, вуглеводи та ін.). Електроліти – це речовини розчини або розплави яких проводять електричний струм, тоді як розчини або розплави неелектролітів його не проводять.

Для розчинів електролітів характерні такі ж властивості, як і для розчинів неелектролітів, але експериментально виміряні величини осмотичного тиску, температур кипіння та замерзання значно більші, ніж розраховані за відповідними математичними рівняннями. Вант-Гофф не зміг пояснити причину цього явища, але запропонував використовувати в обчисленнях поправку – **ізотонічний коефіцієнт ( $i$ )**. Його можна отримати із наступних відношень:

$$i = \frac{P_{\text{осм.факт.}}}{P_{\text{осм.теор.}}} \quad (7.1);$$

$$i = \frac{\Delta t_{\text{факт.}}}{\Delta t_{\text{теор.}}} \quad (7.2)$$

де,  $P_{\text{осм. факт.}}$  та  $\Delta t_{\text{факт.}}$  – експериментально визначені відповідно осмотичний тиск та температура кипіння (або замерзання) розчину електроліту,  $P_{\text{осм. теор.}}$  та  $\Delta t_{\text{теор.}}$  – осмотичний тиск та температура кипіння (або замерзання) розчину електроліту, розраховані за законами Рауля.

Тоді  $\Delta t_{\text{еб.}}$  та  $\Delta t_{\text{кр.}}$  для розчинів електролітів можна розрахувати за формулами:

$$\Delta t_{\text{еб.}} = i \cdot K_{\text{еб}} \cdot C_m \quad (7.3);$$

$$\Delta t_{\text{кр.}} = i \cdot K_{\text{кр}} \cdot C_m \quad (7.4)$$

Відхилення від законів Вант-Гоффа і Рауля, характерні для розчинів електролітів, привели до створення теорії електролітичної дисоціації шведським вченим С.Арреніусом (1887 р.).

Головні положення **теорії електролітичної дисоціації** зводяться до наступного:

а) при розчиненні у воді електроліти дисоціюють (розпадаються на позитивно і негативно заряджені частинки (йони); при цьому сума позитивних і негативних зарядів однакова (розчин залишається електронейтральним);

б) під впливом електричного струму катіони рухаються до катода (негативно заряджений електрод), а аніони до анода (позитивно заряджений електрод);

в) атоми і йони відрізняються за фізичними, хімічними і біологічними властивостями;

г) не всі електроліти в однаковій мірі розпадаються на йони, це залежить від природи електроліту, концентрації, характеру розчинника і температури.

Арреніус експериментально дійшов висновку, що в розчині електроліту збільшується число частинок, тому що електроліт в процесі розчинення

розпадається на йони. Їх рух в електричному полі пояснює здатність електролітів проводити електричний струм. Фізичний зміст ізотонічного коефіцієнту, запропонованого Вант-Гоффом, в тому, що він показує в скільки разів зростає число частинок в розчині електроліту внаслідок дисоціації на йони. Наприклад, для розчину  $\text{HNO}_2$  ізотонічний коефіцієнт повинен дорівнювати 2, бо під час дисоціації молекули  $\text{HNO}_2$  число частинок в розчині збільшиться вдвічі ( $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$ ), для розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 3.

Насправді значення ізотонічного коефіцієнту не набувають цілих чисел. Ареніус припустив, що дисоціація відбувається не повністю і процес дисоціації оборотний.

Для кількісної характеристики співвідношення дисоційованих і недисоційованих молекул електроліту за даних умов Ареніус ввів поняття **ступінь дисоціації** – відношення кількості молекул електроліту, які розпалися на йони ( $X$ ) до загальної кількості молекул у розчині ( $n$ ):

$$\alpha = X/n \cdot 100\% \quad (7.5)$$

Ступінь електролітичної дисоціації ( $\alpha$ ) можна визначити за осмотичним тиском, підвищенням або зниженням температури кипіння чи замерзання розчину. Якщо концентрація розчину  $C$ , ступінь електролітичної дисоціації –  $\alpha$ , число йонів, одержаних при дисоціації –  $n$ , тоді  $C\alpha$  буде показувати число молекул, які протисоціювали, а  $(C - C\alpha)$  – число недисоційованих молекул,  $C\alpha n$  – число йонів. Загальне число частинок  $N$  у розчині буде дорівнювати:

$$N = C - C\alpha + C\alpha n = C[1 + \alpha(n-1)] \quad (7.6)$$

$$i = \frac{C[1 + \alpha(n-1)]}{C} = 1 + \alpha(n-1) \quad \text{або} \quad \alpha = \frac{i-1}{n-1} \quad (7.7)$$

За ступенем дисоціації електроліти поділяються на:

**сильні** –  $\alpha > 30\%$  (кислоти:  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ; основи  $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Sr(OH)}_2$ ,  $\text{Ba(OH)}_2$ ,  $\text{La(OH)}_3$ ; розчинні солі);

**середні** –  $3\% < \alpha < 30\%$  ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ );

**слабкі** –  $\alpha < 3\%$  ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Ступінь дисоціації залежить:

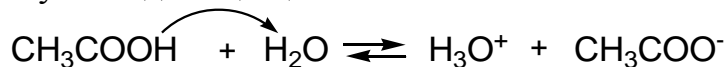
- від природи електроліту;
- від природи розчинника. За законом Кулона сила взаємодії між зарядженими частинками  $F$  дорівнює

$$F = \frac{e_1 \cdot e_2}{\varepsilon \cdot r^2}, \quad (7.8)$$

де  $e_1$  і  $e_2$  – заряди йонів;  $\varepsilon$  – діелектрична проникненість (величина, яка показує, у скільки разів сили взаємодії між двома зарядами в даному середовищі менші, ніж у вакуумі);  $r$  – відстань між йонами. Чим вища діелектрична проникненість, тим більше значення ступеня дисоціації. Наприклад,  $\varepsilon(\text{H}_2\text{O})=81$ ,  $\varepsilon(\text{бензен})=2$ ,  $\varepsilon(\text{вакуум})=1$ , тоді розчин  $\text{HCl}$  у воді – сильний електроліт, а у бензені – неелектроліт.

- від температури (дисоціація ендотермічний процес, тому з підвищенням температури, ступінь дисоціації зростає);

- від концентрації розчину (зі зменшенням концентрації ступінь дисоціації зростає);
- від добавки в електроліт однойменно заряджених йонів, що призводить до зниження ступеня дисоціації



Добавка до розчину оцтової кислоти натрій ацетату ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ), який містить  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -йони ( $\text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ ), згідно з принципом Ле-Шательє. Оборотноість хімічних реакцій. Константа хімічної рівноваги, зміщує рівновагу вліво (у бік утворення недисоційованих молекул  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), тому значення  $\alpha$  для оцтової кислоти зменшується.

Сильні електроліти дисоціюють у водних розчинах майже необоротно, але ізотонічний коефіцієнт для сильних електролітів також не набуває цілих чисел, тому що йони сильного електроліту оточені в розчині йонами протилежного знаку, так званою йонною атмосферою, що впливає на швидкість переміщення молекул в електричному полі (зниження електропровідності зі збільшенням концентрації).

Тому розчини сильних електролітів характеризуються, так званим, уявним ступенем дисоціації. Льюїс (США, 1907 р.) ввів поняття про активну (ефективну) концентрацію – **активність ( $a$ )** – величину, яку можна підставити у рівняння закону дії мас і це зробить його справедливим для сильних електролітів:

$$a = fC_M, \quad (7.9)$$

де  $f$  – коефіцієнт активності (безрозмірна величина), який вносить поправку на взаємодію даного йона з оточуючим середовищем;  $C_M$  – молярна концентрація розчину.

Для дуже розбавлених розчинів ( $C_M > 10^{-4}$  моль/л),  $f = 1$ , тоді  $a = C_M$ .

Коефіцієнт активності визначають за теорією сильних електролітів Дебая і Хюккеля (1923 р.).  $f$  залежить від йонної сили розчину (міри електростатичної взаємодії між йонами):

$$\lg f = -0,52Z^2\sqrt{M}, \quad (7.10)$$

де  $Z$  – заряд йону;  $M$  – істинна сила розчину, це половина суми добутків концентрації  $C_M$  йонів, присутніх у розчині, на їх заряд піднесений в

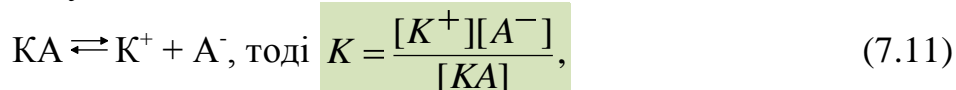
квадрат,  $M = 1/2 \sum_{i=1}^n C_{M_i} Z_i^2$ . Наприклад,  $M$  для розчину  $\text{BaCl}_2$  з концентрацією

$$C_M = 0,1 \text{ складає: } M = \frac{1}{2}(C_{\text{Ba}^{2+}} \cdot (Z_{\text{Ba}^{2+}})^2 + C_{\text{Cl}^-} \cdot (Z_{\text{Cl}^-})^2) = \frac{1}{2}(0,1 \cdot (+2)^2 + (2 \cdot 0,1 \cdot (-1)^2) = 0,3$$

## 7.2. Рівновага в розчинах електролітів

Дисоціація слабких електролітів процес оборотний (на відміну від дисоціації сильних електролітів), тому для неї справедливі загальні закони рівноваги (принципи Ле-Шательє).

У розчині слабого електроліту встановлюється рівновага між йонами і недисоційованими молекулами:



де  $K$  – константа рівноваги або константа дисоціації, а  $[K^+]$ ,  $[A^-]$ ,  $[KA]$  – рівноважні концентрації відповідно катіона, аніона і недисоційованих молекул.

Взаємозв'язок між  $K$ ,  $\alpha$  і  $C$  виражається законом розведення Оствальда:

$$K = C \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \quad (7.12)$$

якщо  $\alpha < 5\%$ , то  $K = C\alpha^2$  звідки

$$\alpha = \sqrt{K/C}, \text{ а } C = \frac{K}{\alpha^2} \quad (7.13)$$

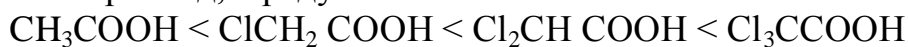
Якщо ступінь дисоціації бінарного електроліту  $KA$  дорівнює  $\alpha$ , то концентрація йонів  $K^+$  і  $A^-$  в розчині буде однаковою і складе:

$$[K^+] = [A^-] = \alpha C, \text{ оскільки } \alpha = \sqrt{K/C}, \text{ тоді: } [K^+] = [A^-] = C \sqrt{K/C} = \sqrt{KC} \text{ звідки}$$

$$C_{\text{йона}} = \sqrt{KC} \quad (7.14)$$

Отже при збільшенні концентрації розчину слабого електроліту ступінь дисоціації зменшується, і навпаки, при розбавленні розчину – зростає.

Величина  $K$  залежить від характеру хімічного зв'язку у молекулі сполуки, яка дисоціює. Наприклад, в ряду:



$K$  зростає, що пояснюється відтягуванням електронів від карбоксильної групи електронегативним атомом Хлору.

Константа йонізації  $K$  – характерна величина для даного електроліту і розчинника, залежить від температури, яка впливає на гідратацію йонів і нейтральних молекул.

Силу електроліту краще характеризувати за величиною  $K$  або  $pK$  – показник константи дисоціації або силовий показник електроліта:

$$pK = -\lg K \quad (7.15)$$

$pK < 0$  – дуже сильні електроліти;

$pK 0 \dots 4,5$  – сильні або середньої сили;

$pK 4,5 \dots 9$  – слабкі електроліти;

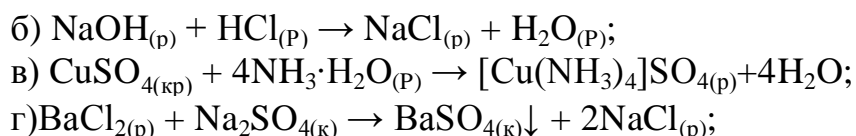
$pK 9 \dots 14$  – дуже слабкі електроліти;

$pK > 14$  – надзвичайно слабкі електроліти.

Якщо відома  $pK_a$  (“acidum” – кислоти), то можна обчислити  $pK_b$  (“basicum” – основа):  $pK_a + pK_b = 14$ ; тоді  $pK_b = 14 - pK_a$  (7.16)

Реакції обміну між йонами відбуваються з великими швидкостями. Зміщення рівноваги у бік утворення продуктів реакції спостерігається у тому випадку, коли реакції супроводжуються утворенням газоподібних (летких) речовин (а), слабких електролітів (б), комплексних йонів (в) і осадів (г) (за правилом Бертолле). Наприклад:





Якщо кристали малорозчинної солі побудовані із йонів, то у розчин переходять не молекули, а йони солі. Для малорозчинної сполуки, наприклад  $\text{BaSO}_4$  або  $\text{AgCl}$ , що перебуває у рівновазі із своїм насиченим розчином, рівняння динамічної рівноваги матиме вигляд:  $\text{BaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ , тобто за сталої температури в одиницю часу у розчин переходить така кількість солі, яка в той же самий час із розчину випадає в осад.

Для наведеного вище процесу за сталої температури можна записати:

$$K = \frac{[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{BaSO}_4]}, \text{ де } K \text{ – константа рівноваги.}$$

З вище наведеного рівняння випливає, що у насиченому при певній температурі розчині, добуток концентрації йонів малорозчинного електроліту є сталою величиною, яка називається **добутком розчинності**.

$$DР_{\text{BaSO}_4} = K \cdot [\text{BaSO}_4] = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}].$$

У загальному вигляді вираз добутку розчинності насиченого розчину малорозчинної речовини  $\text{K}_x\text{A}_y$ , що розпадається на йони за рівнянням  $\text{K}_x\text{A}_y \rightleftharpoons x\text{K}^{y+} + y\text{A}^{x-}$ , матиме вигляд:

$$DР_{\text{K}_x\text{A}_y} = [\text{K}^{y+}]^x [\text{A}^{x-}]^y \quad (7.17)$$

Виходячи із значень ДР, можна порівнювати розчинність різних сполук, які дисоціюють на однакове число йонів. Знаючи ДР, можна знайти концентрацію йонів, або солі в насиченому розчині, тобто розчинність цієї солі.

**Приклад:**  $DР_{\text{PbI}_2} = 8,0 \cdot 10^{-9}$ . Обчислити розчинність солі у моль/л і г/л.

**Розв'язування:** Позначають розчинність через  $S$  (моль/л). Тоді, у насиченому розчині  $\text{PbI}_2$ , буде міститися  $S$  моль/л  $\text{Pb}^{2+}$  - іонів і  $2S$  моль/л  $\text{I}^-$  - іонів. Звідки:

$$DР_{\text{PbI}_2} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$$

$$\text{Тоді: } S = \sqrt[3]{DР_{\text{PbI}_2} / 4} = \sqrt[3]{8,0 \cdot 10^{-9} / 4} = \sqrt[3]{2 \cdot 10^{-9}} = 1,3 \cdot 10^{-3}, \text{ моль/л}$$

$$M_{\text{PbI}_2} = 461 \text{ г/моль, звідки розчинність } \text{PbI}_2 \text{ складе: } 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot 461 \text{ г/л} = 0,6 \text{ г/л.}$$

Оскільки ДР за певної температури є сталою величиною, то збільшення концентрації у розчині одного із йонів, на які дисоціює сполука, призводить до зменшення концентрації іншого. Так, якщо до насиченого розчину  $\text{BaSO}_4$  додати розчин сполуки, яка містить йон  $\text{SO}_4^{2-}$ , то рівновага порушується, і згідно з принципом Ле-Шательє, вона зміститься вліво ( $\text{BaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ ), тобто з розчину почне випадати  $\text{BaSO}_4$ . Те саме відбудеться і при введенні в насичений розчин  $\text{BaSO}_4$  надлишку йонів  $\text{Ba}^{2+}$ .

**Приклад:** Обчислити  $[Ag^+]$  у насиченому розчині  $AgCl$ , що містить  $NaCl$  у концентрації 0,1 моль/л.

**Розв'язування:** У даному випадку  $[Ag^+] \neq [Cl^-]$ , оскільки  $[Cl^-]$  значно більша завдяки наявності у розчині солі  $NaCl$  і буде дорівнювати сумі концентрацій  $Cl^-$ -іонів, одержаних за реакціями:



Оскільки сіль  $NaCl$  повністю дисоціює на йони, тоді  $[Cl^-] = 0,1$  моль/л (нехтуємо  $[Cl^-]$  із  $AgCl$ ). Оскільки  $ДР_{AgCl} = 1,56 \cdot 10^{-10}$ , можна записати:  $ДР = [Ag^+] \cdot 0,1 = 1,56 \cdot 10^{-10}$ , звідки:

$$[Ag^+] = 1,56 \cdot 10^{-10} / 0,1 = 1,56 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}$$

Таким чином, якщо в 1 л насиченого розчину  $AgCl$  міститься  $[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{1,56 \cdot 10^{-10}} = 1,25 \cdot 10^{-5}$  моль/л  $Ag^+$ - і  $Cl^-$ -іонів, то у розчині солі  $NaCl$  (0,1 моль), концентрація  $Cl^-$ -іонів буде більше:

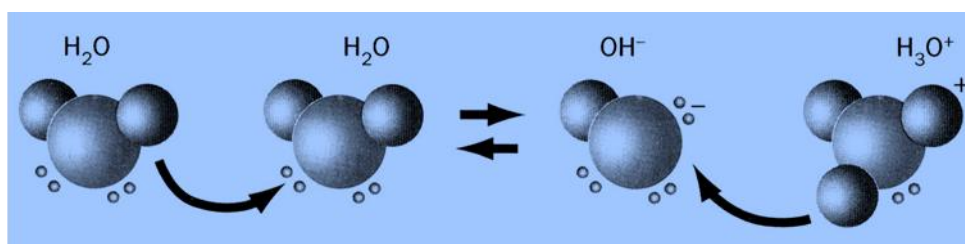
$[Cl^-] > 1,25 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 = 1,25 \cdot 10^{-6} \approx 10000$  разів, тоді як концентрація  $Ag^+$ -іонів буде на цю величину меншою ( $< \approx 10000$  разів).

Отже введення однойменних йонів в розчин малорозчинного електроліту знижує його розчинність. Цей висновок має велике практичне значення, зокрема у кількісному аналізі, оскільки дає змогу практично повністю осаджувати той чи інший йон у вигляді малорозчинної сполуки.

Зміна температури або розчинника також є важливим чинником, який впливає на величину  $ДР$ . При підвищенні температури  $ДР$  деяких речовин істотно зростає, що використовують для розділення осадів, наприклад, погано розчинний за кімнатної температури осад плюмбум (І) хлориду повністю переходить у розчин за температури  $80^\circ C$ , оскільки його добуток розчинності збільшується майже у 400 раз. Заміна одного розчинника іншим може зменшити або збільшити добуток розчинності сполуки, так додавання етилового спирту до розчину кальцій сульфату істотно зменшує його добуток розчинності. Тому підбір температурних режимів, розчинників відіграє важливу роль при розробці технологій виготовлення продовольчих та непродовольчих товарів.

### 7.3. Дисоціація води. Йонний добуток води. Водневий показник

Вода є типовим амфолітом. Це – слабкий електроліт, який у незначній мірі розпадається на йони (схематично):  $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$





Константа рівноваги реакції дисоціації води за 22 С° дорівнює:

$$K_{H_2O} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16}, \quad (7.18)$$

Нехтуючи концентрацією молекул води, які продисоціювали і приймаючи масу 1 л води за 1000 г, можна визначити концентрацію молекул води, які не продисоціювали в 1л:  $[H_2O] = 1000\text{г} / 18\text{г/моль} = 55,56$  моль. З формули 7.18 отримаємо

$$[H^+][OH^-] = 55,56 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} = 1 \cdot 10^{-14} = K_w$$

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \quad (7.19)$$

Рівняння (7.19) називають **йонним добутком води**. Добуток концентрацій йонів Гідрогену і гідроксид-йонів у водному розчині є величиною постійною за даної температури. У чистій воді  $[H^+] = [OH^-]$ , тому  $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$  моль-йонів/л

У будь-якому водному розчині присутні одночасно  $H^+$  і  $OH^-$  -йони, і як би не змінювалися їх концентрації, добуток  $[H^+][OH^-]$  буде постійною величиною за даної температури. Для нейтрального середовища –  $[H^+][OH^-] = 10^{-7}$  моль/л; у кислому середовищі –  $[H^+] > 10^{-7}$ , а  $[OH^-] < 10^{-7}$ ; у лужному середовищі –  $[H^+] < 10^{-7}$ , а  $[OH^-] > 10^{-7}$ . Для характеристики кислотності (лужності) середовища можна використати будь-яку з цих величин:

$$[H^+] = 10^{-14} / [OH^-] \quad (7.20) \quad [OH^-] = 10^{-14} / [H^+] \quad (7.21)$$

Для водних розчинів сильних кислот і основ сталість йонного добутку води справедлива, якщо замість концентрації йонів використовувати їх активності.

Більш зручніше виражати кислотність середовища у логарифмічних одиницях (через введені Дж. Серенсенем водневий або гідроксильний показники рН і рОН відповідно).

рН сильних кислот обчислюють за формулою:

$$pH = -\lg[H^+] \quad (7.22)$$

рН сильних основ за формулою:

$$pH = 14 - pOH, \quad (7.23)$$

де  $pOH = -\lg[OH^-]$ .

Наприклад:  $C_M(HCl) = 10^{-5}$  моль/л, тоді  $pH = -\lg[H^+] = -\lg 10^{-5} = 5$ .

Отже, в нейтральному середовищі (розчині)  $pH = 7$ ; у кислому –  $pH < 7$  і у лужному  $pH > 7$ . Сума  $pH + pOH = 14$ .

Для слабких кислот  $[H^+] = \sqrt{KC}$ , тому рН слабких кислот обчислюють за формулою:

$$pH = 1/2 pK_a - 1/2 \lg C_a, \quad (7.24)$$

Для слабкої основи:

$$pH = 14 - 1/2 pK_b + 1/2 \lg C_b \quad (7.25)$$

Водневий показник вимірюють різними методами. Грубо, але швидко, його вимірюють індикаторами (спеціальними реактивами, які змінюють своє забарвлення залежно від концентрації  $H^+$  і  $OH^-$ -йонів, наприклад, метиловий

оранжевий, фенолфталеїн, лакмус, універсальний індикатор та ін.). Значно точніше – за допомогою рН-метрів на основі потенціометричного методу.

рН питної води, хліба, молока та ін. продуктів повинно відповідати вимогам технічних умов, ДСТУ або іншим нормативним документам. Відхилення значення рН від допустимого вказує на неможливість вживання цих продуктів. Наближені рН деяких продовольчих та непродовольчих товарів наведені на рисунку 7.1.

0	1М НСІ, свинцевий акумулятор
1	шлунковий сік, 0,1 М НСІ
2	лимон, апельсин
3	оцет, вино, кока-кола
4	помідор, пиво, яблуко
5	кава, банан
6	сеча, дощова вода, молоко
7	дистильована вода, кров
8	морська вода, розчин $\text{Na}_2\text{CO}_3$
9	розчин бури
10	вапняна вода
11	аміак
12	розчин для проявки фото
13	сода, засоби для миття посуду
14	1М NaOH

Рисунок 7.1 – Значення рН деяких товарів.

#### 7.4 Поняття про буферні розчини

Для підтримання значення рН практично незмінним застосовують **буферні розчини**. Це суміш слабкої кислоти (або основи) та її солі, яка здатна зв'язувати йони  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$  при додаванні незначних, помірних кількостей сильних кислот або лугів. Наприклад:

- кислотний буферний розчин (буфер): суміш  $\text{CH}_3\text{COOH}$  та  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (ацетатний буфер);
- основний буферний розчин: суміш  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  та  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (аміачний буфер).

На практиці знаходять застосування й інші буфери:

$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$  – дикарбонатний буфер;

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$  – фосфатний буфер та ін.

Механізм дії буферного розчину розглянемо на прикладі ацетатного буферу:  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ .

В результаті додавання до розчину кислоти (надлишку  $\text{H}^+$ ) рН розчину залишається постійним за рахунок зв'язування надлишкових  $\text{H}^+$ -йонів  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -йонами, з утворенням слабкої кислоти  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Коли ж додати луг, то  $\text{OH}^-$ -йони будуть зв'язуватися в слабкий електроліт  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ .

рН кислотного буферу розраховується за формулою:

$$pH = pK_a - \lg(C_K/C_C) \quad (7.26)$$

$$\text{для основного буферу: } pH = 14 - pK_b + \lg(C_O/C_C), \quad (7.27)$$

де  $C_K$ ,  $C_O$ ,  $C_C$  – молярна концентрація кислоти, основи та солі відповідно.

pH буферного розчину не змінюється і під час розбавлення, оскільки залежить лише від співвідношення концентрації солі  $C_C$  та кислоти  $C_K$  (основи  $C_O$ ) і не залежить від ступеня розбавлення.

Буферні розчини відіграють важливу роль в регулюванні життєвих процесів в організмах тварини і рослин, широко застосовується в лабораторній практиці.

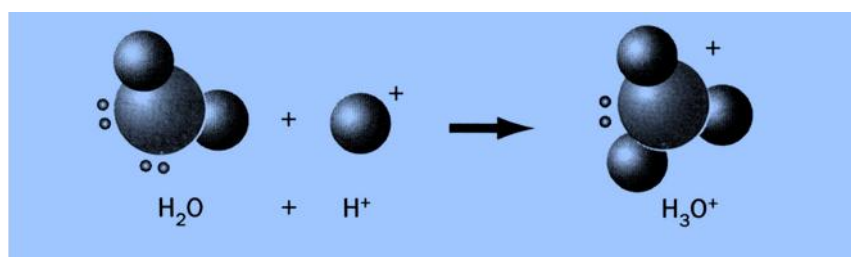
## 7.5 Протолітична теорія кислот і основ

Погляд на кислоти і основи з точки зору теорії електролітичної дисоціації С. Арреніуса, справедливий лише для їх водних розчинів.

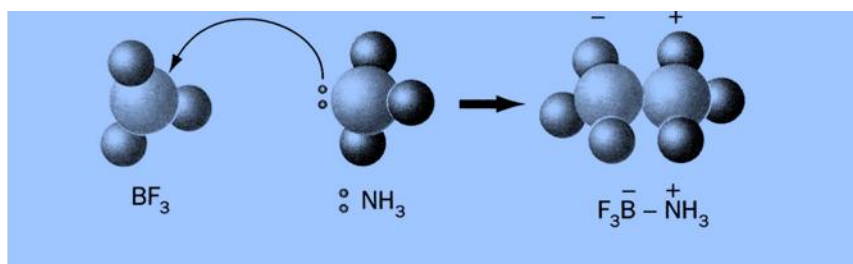
Використовують декілька узагальнених теорій кислот і основ: протолітична теорія (Бренстед, Лоурі), теорія сольватосистем (Кеді, Франклін) і електронна теорія (Льюїс).

Згідно з цими теоріями визначення кислот і основ пов'язане із їх здатністю:

- віддавати йон  $H^+$  (кислоти) та йон  $OH^-$  (основи) – теорія електролітичної дисоціації;
- віддавати йони  $H^+$  (кислоти) та приєднувати йони  $H^+$  (основи) – протолітична теорія (рисунок 7.2 а);
- приймати електронні пари (кислоти) та віддавати електронні пари (основи) – електронна теорія (рисунок 7.2 б).



а

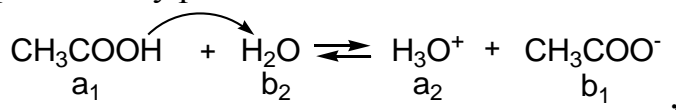


б

Рисунок 7.2 – Донори і акцептори протонів

Згідно із **протолітичною (протонною) теорією кислот і основ: кислота (acidum) – це донор протонів; основа (basicum) – акцептор протонів.**

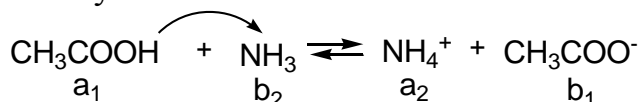
Отже, всі протолітичні реакції полягають у перенесенні протона від молекули кислоти до молекули основи. Вони є оборотними. Наприклад, кислотно-основна рівновага у розчині оцтової кислоти:



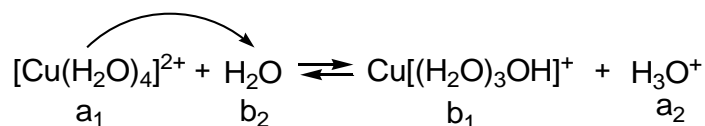
де  $a_1 \rightarrow b_1$  і  $b_2 \rightarrow a_2$  – кислотно-основні пари.

За теорією Бренстеда-Лоурі кислотою чи основою може бути:

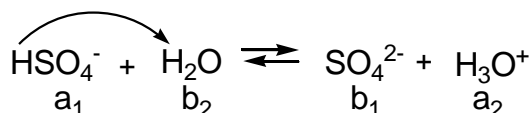
а) нейтральна молекула



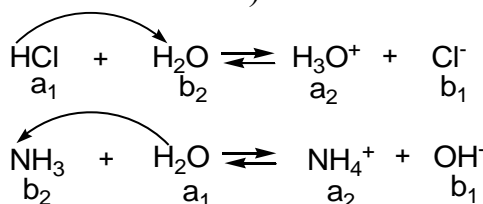
б) катіон;



в) аніон



Реакції кислота-основа частіше за все відбуваються за участю молекули розчинника. Молекули води є амфолітами (в залежності від умов можуть виступати або кислотами або основами):



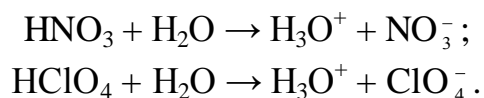
Для кислотно-основних пар існує таке загальне правило: кислота реагує в першу чергу з найбільш сильною у даних умовах основою, а основа – з найбільш сильною кислотою. Розрізняють:

а) речовини, які легко віддають протони – протогенні:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  – вони є кислотами;

б) речовини, які легко приєднують протон – прототільні:  $\text{NH}_3$ , аміни та ін. – вони є основами (як розчинники називаються прототільними розчинниками);

в) речовини, які не проявляють ні основних, ні кислотних властивостей (не здатні ні приєднувати, ні віддавати протони), вони називаються апротонними розчинниками (бензен, толуен та ін.).

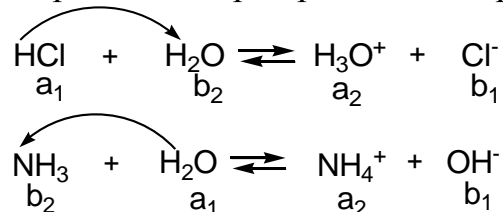
Якщо ввести у водне середовище молекулу (йон) з більшою здатністю до віддачі протона, ніж у  $\text{H}_3\text{O}^+$ , то вона (він) прореагує з молекулами води необоротно:



## Типи протолітичних реакцій

Протолітичними реакціями є: а) дисоціація (йонізація), б) нейтралізація і в) гідроліз.

**Реакції дисоціації** – згідно із протонною теорією під час дисоціації молекулярних кислот і основ молекули розчинника відіграють значну роль, виконуючи функції акцептора або донора протонів. Наприклад:

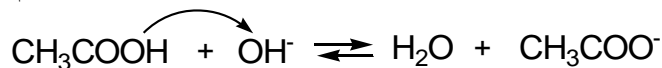


Для реакцій нейтралізації (за теорією Бренстеда-Лоурі) характерні такі випадки:

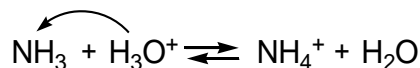
1) нейтралізація сильної кислоти сильною основою:



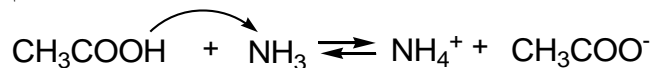
2) нейтралізація слабкої кислоти сильною основою:



3) нейтралізація сильної кислоти слабкою основою:



4) нейтралізація слабкої кислоти слабкою основою:



Різниця між реакціями дисоціації і нейтралізації полягає в тому, що при дисоціації нейтральні молекули розчинника приймають участь у реакції як реагенти, а при нейтралізації – вони є продуктами реакції (виняток випадок 4).

## 7.6 Гідроліз солей

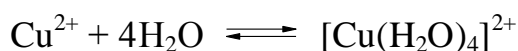
**Гідроліз** – це оборотний процес взаємодії речовин з водою (солі, вуглеводи, білки, естери, жири та ін.), що призводить до утворення нового слабкого електроліту і зміщення йонної рівноваги води. Гідроліз солей характеризується величинами:  $K_r$ ,  $h$  (ступінь гідролізу, рН).

**Гідроліз за катіоном.** Катіони металів існують у водних розчинах у вигляді аквакомплексів певного складу. Наприклад:  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  тощо, у яких молекули води зв'язані з центральним атомом (катіоном металу) ковалентними зв'язками, утвореними за донорно-акцепторним механізмом (катіон – акцептор, молекули води – донори електронних пар).

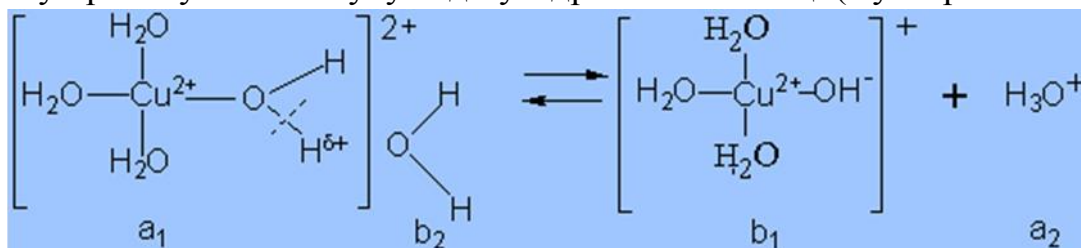
Подальша гідратація таких аквакомплексів здійснюється за рахунок водневих зв'язків. Наприклад:



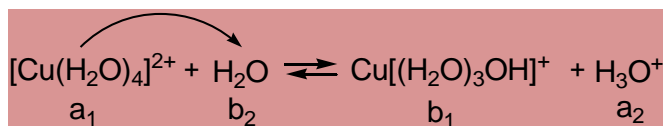
йон  $\text{Cu}^{2+}$  утворює з молекулами води аквакомплекс



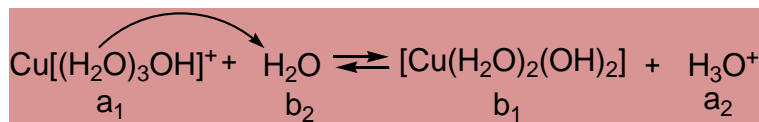
Центральний атом  $\text{Cu}^{2+}$  поляризує зв'язок  $-\text{O}-\text{H}^{\delta+}$  у молекулі води, координованій біля нього, відштовхуючи від себе позитивно поляризований атом Гідрогену, що призводить до послаблення і розриву цього зв'язку і переносу протону на молекулу води у гідратній оболонці (з утворенням  $\text{H}_3\text{O}^+$ ).



Таким чином, аквакомплекс у даній рівноважній системі виступає як донор протону, тобто як кислоти ( $a_1$ ), якій відповідає спряжена основа ( $b_1$ ). Основою ( $b_2$ ) є молекула води (розчинника), якій відповідає спряжена кислота  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $a_2$ ). Вона зумовлює кисле середовище розчину. Спрощено записують так:  
Перша стадія:



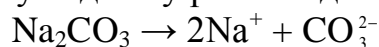
Друга стадія:



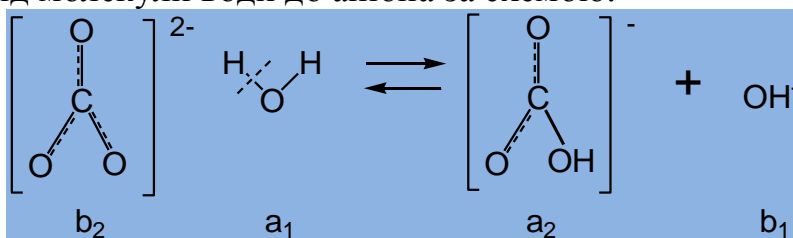
Гідролізу за катіоном піддаються солі, утворені слабкими основами. Для них характерна така закономірність: чим менше  $K_b$  (або більше  $\text{p}K_b$ ) основи тим більше гідролізується сіль. Солі, утворені сильними основами, гідролізу за катіоном не піддаються.

**Гідроліз за аніоном:** гідратація аніонів здійснюється за рахунок водневих зв'язків, утворених негативно поляризованим атомом аніона і позитивно поляризованим атомом Гідрогену молекули води у гідратній оболонці невизначеного складу (залежить від низки умов).

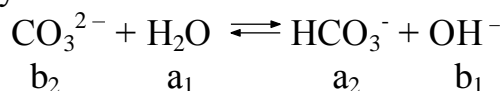
Наприклад, карбонат натрію у водному розчині дисоціює на йони:



Негативно заряджений  $\text{CO}_3^{2-}$ -йон притягує до себе позитивно поляризований атом водню молекули води, додатково поляризує її з перетворенням водневого зв'язку у ковалентний, в результаті чого протон переноситься від молекули води до аніона за схемою:



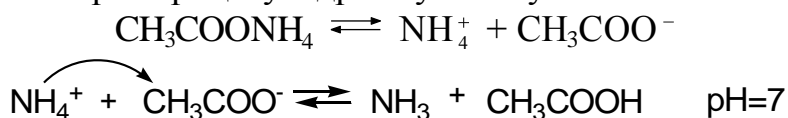
Скорочено записують так:



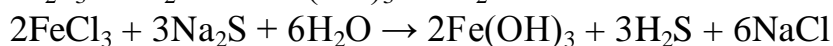
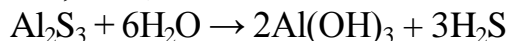
Реакція середовища лужна, що зумовлено накопиченням у розчині  $\text{OH}^-$ -іонів.

Чим більший заряд і менший розмір аніона, тим краще гідролізується сіль. Такі реакції найбільш характерні для аніонів  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  та ін., тобто гідролізу за аніоном піддаються солі, утворені слабкою кислотою. Для них характерна така закономірність: чим менше  $K_a$  (або більше  $\text{p}K_a$ ) кислоти тим краще гідролізується сіль.

**Сіль слабкої кислоти і слабкої основи** гідролізується і за катіоном і за аніоном сумарний вираз процесу гідролізу записують таким чином:



Більшість солей такого типу повністю розкладаються водою і процес гідролізу стає необоротним, що особливо є характерним для сульфідів і карбонатів  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ .



Для розрахунку ступеня гідролізу використовують закон розведення Оствальда:

$$h = \sqrt{\frac{K_r}{C}}, \quad (7.28)$$

де  $h$  - ступінь гідролізу;  $K_r$  - константа гідролізу і  $C$  - молярна концентрація солі.

Для розрахунку константи гідролізу використовують формули:

- якщо гідроліз відбувається за аніоном  $K_r = K_b = \frac{K_w}{K_a}$  (7.29)

- якщо гідроліз відбувається за катіоном  $K_r = K_a = \frac{K_w}{K_b}$  (7.30)

- для солей слабкої кислоти і основи  $K_r = \frac{K_w}{K_a K_b}$  (7.31)

де  $K_r$ ,  $K_b$ ,  $K_a$  - відповідно константа гідролізу, йонізації основи, йонізації кислоти.

Константа гідролізу  $K_r$  залежить від температури і природи солі (природи слабких кислот, основ). Ступінь гідролізу залежить від природи солі, її концентрації і температури розчину (гідроліз - ендотермічний процес). З розбавленням і підвищенням температури розчину  $h$  зростає.

Для розрахунку pH солі, яка піддається гідролізу, використовують формули:

- для солі, що утворена слабкою кислотою та сильною основою:  
 $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \lg C_s$  (7.32)

- для солі, що утворена слабкою основою та сильною кислотою:  
 $\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \lg C_s$  (7.33)

- для солі, що утворена слабкою кислотою та слабкою основою:  
 $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \text{p}K_b$  (7.34)

Гідроліз солей має велике значення у техніці і природі. Значенням рН обумовлюється агресивність середовища робочих розчинів, що необхідно враховувати при застосуванні миючих засобів (мила, пральні порошки, засоби для чистки посуду тощо), експлуатації металовиробів у розчинах солей тощо.

*Контрольні питання.*

- 1. Ізотонічний коефіцієнт та його фізичний зміст.*
- 2. Основні положення теорії електролітичної дисоціації С.Ареніуса.*
- 3. Ступінь дисоціації. Слабкі та сильні електроліти.*
- 4. Активна концентрація та її фізичний зміст.*
- 5. Як можна визначити чи буде утворюватись осад малорозчинного електроліту в розчині? Які умови утворення та розчинення осадів? Які фактори впливають на розчинність осадів?*
- 6. Що називають йонним добутком води? Яке він має практичне значення?*
- 7. Назвіть основні теорії кислот і основ та поясніть їх зміст.*
- 8. Як можна підтримати постійним значення рН розчину? Наведіть приклади буферних систем і поясніть механізм їх дії.*
- 9. Що називається гідролізом? Які солі підлягають гідролізу? Складіть йонно-молекулярні рівняння гідролізу солей  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_2)_2$ .*
- 10. Як визначають експериментально і обчислюють теоретично рН розчинів солей, що зазнають гідролізу.*



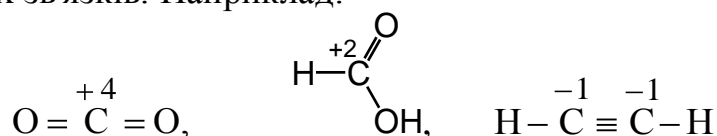
## 8 ТЕОРІЯ ОКИСНЮВАЛЬНО-ВІДНОВНИХ ПРОЦЕСІВ

### 8.1 Ступінь окиснення елементів

Ступінь окиснення – це умовний заряд атому елементу в молекулі, розрахований з припущення, що сполука складається із йонів і в цілому є електронейтральною.

Для найпростіших ковалентних сполук значення позитивного ступеня окиснення відповідає числу електронних пар, зміщених від атому, а величина негативного ступеня окиснення – числу електронних пар, зміщених до атому. Наприклад, у молекулі води  $\text{H}:\text{O}:\text{H}$  атом Оксигену більш електронегативний, він зміщує до себе дві електронні пари, його ступінь окиснення  $-2$ , ступінь окиснення Гідрогену  $+1$ , він зміщує від себе одну елетронну пару.

У багатьох випадках значення ступеня окиснення елементу не співпадає з числом утворених зв'язків. Наприклад:



Число хімічних зв'язків утворених Карбоном у всіх цих сполуках – чотири, а ступінь окиснення різний.

Поняття про супінь окиснення атому елементу умовне, воно дає можливість спростити складання окисно-відновних реакцій, передбачити напрямок їх перебігання. Але ступінь окиснення не відповідає справжньому характеру і ступеню поляризації атомів у молекулі. Наприклад, ефективний заряд ( $\delta$ ) атому Хлору в молекулі  $\text{HCl}$  складає  $-0,2$ , а в кристалі  $\text{NaCl}$   $-0,92$ , ступінь же окиснення атому Хлору в цих сполках вважається таким, що дорівнює  $-1$ .

Ступінь окиснення в хімічній сполуці визначають користуючись наступним:

- ступінь окиснення елементів в простих речовинах дорівнює нулю;
- ступінь окиснення простого йону дорівнює його заряду:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ;
- ступінь окиснення Гідрогену у сполуках дорівнює  $+1$ , за винятком гідридів, наприклад  $\text{NaH}$ , де ступінь окиснення Гідрогену  $-1$ ;
- ступінь окиснення лужних металів дорівнює  $+1$ ;
- ступінь окиснення Оксигену дорівнює  $-2$ , за винятком пероксидів –  $\text{H}_2\text{O}_2$  (ст. ок. Оксигену є  $-1$ ); надпероксидів –  $\text{KO}_2$  (ст. ок. Оксигену є  $-1/2$ ); озонідів –  $\text{KO}_3$  (ст. ок. Оксигену є  $-1/3$ ); сполук Оксигену з Флуором –  $\text{OF}_2$  (ст. ок. Оксигену  $+2$ ),  $\text{O}_2\text{F}_2$  (ст. ок. Оксигену  $+1$ );
- ступінь окиснення металів ІІа групи  $+2$ , за винятком пероксидів, наприклад  $\text{Mg}_2\text{O}$ , де ступінь окиснення  $\text{Mg} +1$ ;

- вищий ступінь окиснення, відповідає номеру групи. Наприклад:  $\text{H}\overset{+5}{\text{N}}\text{O}_3$ ,  
 $\overset{+7}{\text{Mn}}\text{O}_4$ ,  $\overset{+7}{\text{N}}\text{ClO}_4$ ,  $\overset{+6}{\text{H}_2\text{S}}\text{O}_4$  та ін. Винятком є  $\text{F}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ , вищий ступінь окиснення яких нижчий, ніж відповідний номер групи, а також

елементи Cu, Ag, Au, вищий ступінь окиснення яких +3, хоча вони

належать до першої групи. Наприклад:  $\overset{+2}{\text{C}}\text{uO}$ ,  $\overset{+1}{\text{C}}\text{u}_2\text{O}$ ,  $\overset{+3}{\text{C}}\text{u}_2\text{O}_3$ ;

- алгебраїчна сума ступенів окиснення атомів у хімічній сполуці завжди дорівнює нулю, а в складному йоні – заряду йона.

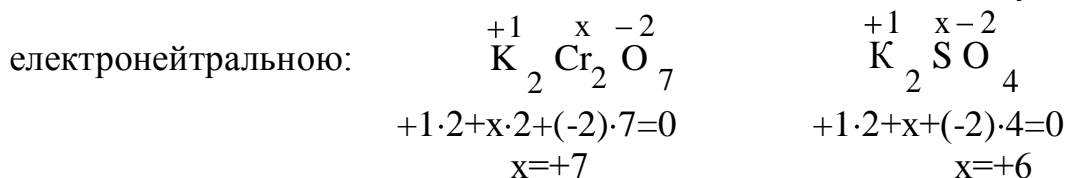
Існують елементи для яких характерний тільки один ступінь окиснення.

Але в більшості випадків елементи мають декілька ступенів окиснення: вищий, нижчий і проміжні. Наприклад, для Мангану характерні ступені окиснення 0, +2,

+4, +6, +7:  $\overset{0}{\text{Mn}}$ ,  $\overset{+2}{\text{Mn}}(\text{OH})_2$ ,  $\overset{+4}{\text{K}_2}\text{MnO}_3$ ,  $\overset{+6}{\text{K}_2}\text{MnO}_4$ ,  $\overset{+7}{\text{KMnO}_4}$ .

Нижчий ступінь окиснення визначає відновні властивості елементу, вищий – окисні, а проміжний вказує на двоїсту природу елементу.

Ступінь окиснення одного з елементів можна визначити за ступенем окиснення інших елементів, виходячи з того, що молекула в цілому є



## 8.2 Основні поняття: окисник, відновник, окиснення, відновлення. Активні окисники і відновники

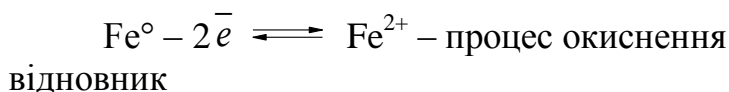
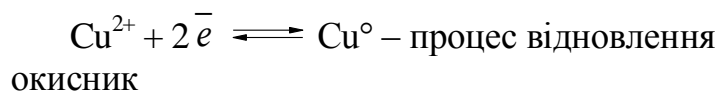
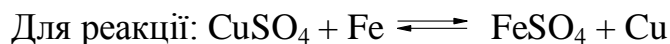
Зміна ступеня окиснення елементу пов'язана зі зміною електронної структури частинок: віддачею або приєднанням електронів.

Процес віддачі електронів супроводжується підвищенням ступеня окиснення і називається **окисненням**.

Процес приєднання електронів супроводжується зниженням ступеня окиснення і називається **відновленням**.

Реакції, які супроводжуються зміною ступенів окиснення елементів називаються **окисно-відновними** (редокс-реакціями). Під час цих реакцій відбуваються два процеси: окиснення і відновлення.

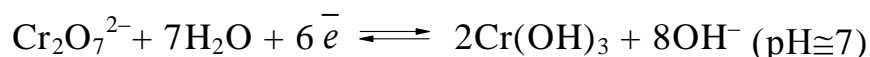
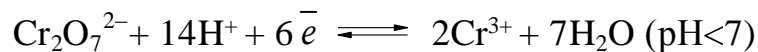
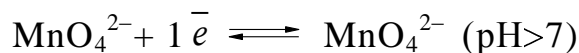
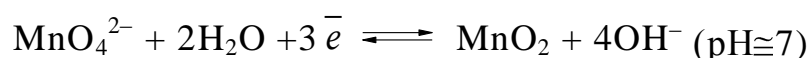
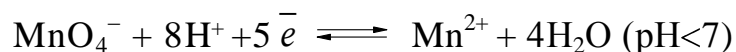
Частинки, які приєднують електрони – **окисники** (акцептори електронів); частинки, які віддають електрони – **відновники** (донори електронів). Таким чином, у цьому випадку має місце окисно-відновна рівновага:



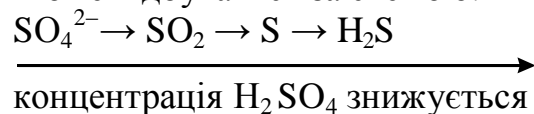
Великий вклад у розвиток теорії окисно-відновних процесів внесли Л.В. Писаржевський, Я.Л. Михайленко, М.О. Шилов, Г.В. та ін.

Всі речовини за їх здатністю до окиснення чи відновлення поділяються на три групи:

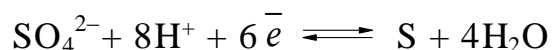
I – **безумовні окисники** – речовини, які можуть тільки відновлюватися (приймати електрони). До них належать прості речовини, утворені елементами, що характеризуються великими значеннями електронегативності, наприклад: F<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>. Складні речовини є безумовними відновниками тільки тоді, коли до їх складу входить елемент з вищим ступенем окиснення (KMnO<sub>4</sub><sup>+7</sup>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>+7</sup>). Складні йони (аніони), що містять елементи з вищим або високим ступенем окиснення: MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> та ін., в залежності від рН середовища можуть відновлюватись за наступними схемами рівнянь:



Залежно від концентрації кислоти-окисника і сили відновника, процес відновлення SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> може відбуватися за схемою:

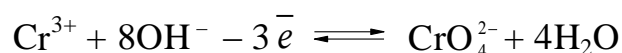
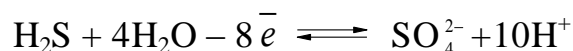
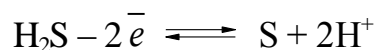


Наприклад,  $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$



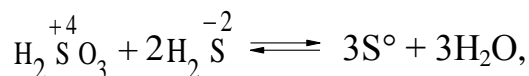
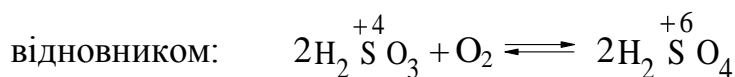
II – **безумовні відновники** – речовини, здатні віддавати електрони. Це можуть бути прості речовини – метали (найбільш активні лужні та лужно-земельні), та неметали – водень і вуглець; складні сполуки, що містять елементи з мінімальним ступенем окиснення (NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, KJ, CO, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>); прості йони (катіони) з нижчим ступенем окиснення елементів: Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Cr<sup>2+</sup>, Ti<sup>2+</sup>; прості аніони з нижчим ступенем окиснення елементів: J<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, N<sup>3-</sup> (нітридний Нітроген).

Деякі схеми окиснення відновників:



III – **сполуки, які можуть проявляти властивості як окисників, так і відновників** залежно від умов.

Наприклад:  $\text{H}_2\overset{+4}{\text{S}}\text{O}_3$  – двоїста природа, може бути і окисником, і

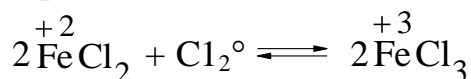


тоді як  $\text{H}_2\overset{+6}{\text{S}}\text{O}_4$  – окисник, може тільки приймати електрони, а  $\text{H}_2\overset{-2}{\text{S}}$  – відновник.

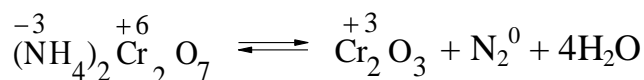
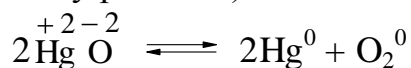
### 8.3 Типи окисно-відновних реакцій

Розрізняють такі типи окисно-відновних реакцій:

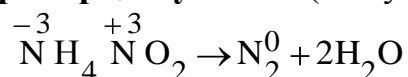
а) **міжмолекулярні** реакції, які відбуваються між різними молекулами (найбільш широка група реакцій):



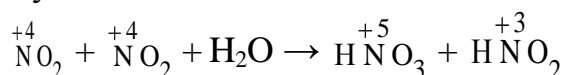
б) **внутрішньомолекулярні** реакції, які відбуваються зі зміною ступеня окиснення різних атомів однієї й тієї ж молекули (переважно це реакції термічного розкладу речовин):



Внутрішньомолекулярні реакції окиснення-відновлення, в ході яких відбувається вирівнювання ступеня окиснення одного й того ж елемента, є процесами **контрдиспропорціонування** (комутації):



в) реакції **самоокиснення-самовідновлення** (диспропорціонування) – перебігають з одночасним збільшенням і зменшенням ступеня окиснення одного й того ж елемента:



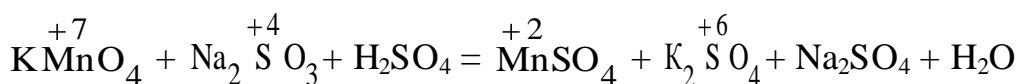
### 8.4 Методики складання рівнянь окисно-відновних реакцій.

#### Еквіваленти речовин

Для розрахунку коефіцієнтів ОВР використовують два методи: метод електронного балансу та йонно-електронний. Обидва методи базуються на одних і тих же положеннях: *в ОВР загальне число електронів, що віддає відновник, дорівнює загальному числу електронів, які приєднує окисник.* Причому, трактування окисно-відновного процесу як простого переходу електронів – це лише зручний спосіб для написання рівняння реакції і підбору коефіцієнтів.

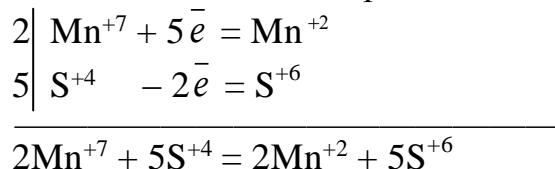
**Метод електронного балансу** ґрунтується на підрахунку числа приєднаних або втрачених електронів, проводиться виходячи із значень ступенів окиснення елементів до і після реакції.

Наприклад для реакції:



Ступінь окиснення змінюють тільки Манган і Сульфур.

Переходу  $\text{Mn}^{+7} \rightarrow \text{Mn}^{+2}$  формально відповідає приєднання п'яти електронів, а переходу  $\text{S}^{+4} \rightarrow \text{S}^{+6}$  – втрата двох електронів. Отже,  $\text{KMnO}_4$  – окисник, а  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  – відновник. Баланс "електронного обміну" такий:

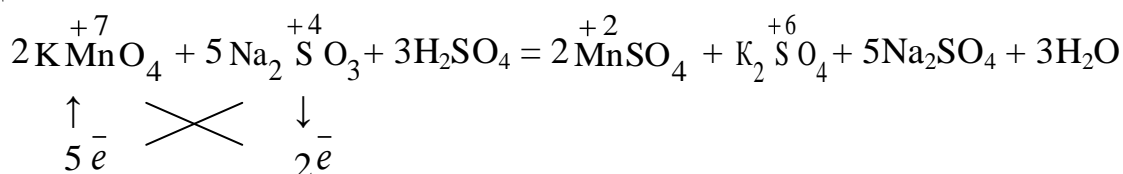


Знайдені коефіцієнти (множники) переносять в рівняння реакції, інші коефіцієнти знаходять за підрахунком балансу елементів, що не змінили свій ступінь окиснення:



Розглянуті операції здійснюють без багаторазового переписування рівняння реакції.

Для спрощення можна також використати наступний запис підбору коефіцієнтів:

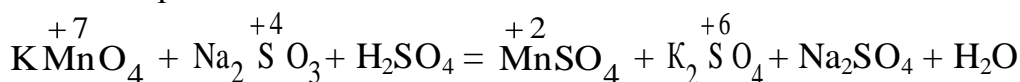


Знайдені коефіцієнти 2 і 5 записують в рівняння реакції перед  $\text{KMnO}_4$  та  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  відповідно, інші коефіцієнти знаходять за підрахунком балансу елементів, що не змінили свій ступінь окиснення.

**Метод йонно-електронного балансу** ґрунтується на складанні окремих рівнянь реакцій відновлення і окиснення (напівреакцій), які потім сумують в загальне рівняння, при цьому дотримуються наступного:

- сильні електроліти в напівреакціях записуються у вигляді йонів;
- неелектроліти, слабкі електроліти, гази і осадки в напівреакціях записуються у вигляді молекул;
- йони, які не змінюються в ході реакції, в йонну схему не включаються;
- при зміні вмісту Оксигену у окисника чи відновника користуються правилами наведеними в таблиці 8.1.

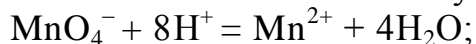
Наприклад для реакції:



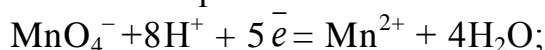
**Процес відновлення:**  $\text{MnO}_4^- = \text{Mn}^{2+}$

1) урівнюють кількість атомів Мангану (у даному випадку не потрібно);

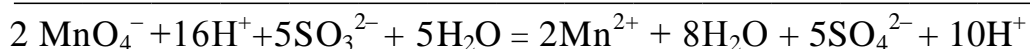
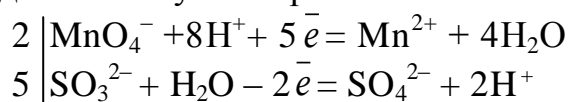
2) урівнюють кількість атомів Оксигену (табл. 8.1):



3) урівнюють заряд: для балансу зарядів в лівій частині рівняння необхідно додати п'ять електронів:



4) складають обидві напівреакції, перемноживши їх на додаткові множники для балансу електронів:



5) скорочують однакові йони і молекули (у даному випадку  $\text{H}^+$  і  $\text{H}_2\text{O}$ ) у лівій і правій частинах рівняння (шляхом віднімання, наприклад, в лівій частині  $\text{H}_2\text{O}$  скорочуємо, а в правій частині залишаємо  $8-5=3$  молекули води) і записують рівняння у молекулярному вигляді таким чином:



На практиці користуються спрощеною схемою (без багаторазового переписування рівнянь напівреакцій).

Таблиця 8.1 – Правила урівнювання кількості атомів Оксигену

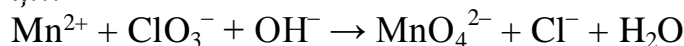
Реакція середовища	Кількість атомів Оксигену в окисненій або відновленій формі	
	за надлишку Оксигену	за недостачі Оксигену
Кисла (pH<7)	На кожний зайвий атом Оксигену приписують два йони Гідрогену, а у праву частину переносять стільки ж молекул води, скільки може утворитися з даної кількості йонів Гідрогену (із $2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ) Наприклад: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	На кожний атом Оксигену, якого бракує, приписують молекулу води, а у праву частину переносять стільки ж йонів Гідрогену, скільки може утворитися з даної кількості молекул води (із $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+$ )
Нейтральна (pH≈7)	На кожний зайвий атом Оксигену приписують молекулу води, а у праву частину переносять стільки ж гідроксид-йонів, скільки може утворитися з даної кількості молекул води (із $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}^-$ ) Наприклад: $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	На кожний атом Оксигену, якого бракує, приписують молекулу води, а у праву частину переносять стільки ж йонів Гідрогену, скільки може утворитися з даної кількості молекул води (із $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+$ ) $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$
Лужна (pH>7)	На кожний зайвий атом Оксигену приписують молекулу води, а у праву частину переносять стільки ж гідроксид-йонів, скільки може утворитися з даної кількості молекул води (із $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}^-$ ) Наприклад: $\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	На кожний атом Оксигену, якого бракує, приписують два гідроксид-йони, а у праву частину переносять стільки ж молекул води, скільки може утворитися з даної кількості гідроксид-йонів (із $2\text{OH}^- \rightarrow 1\text{H}_2\text{O}$ )

### Приклад окисно-відновної реакції в лужному середовищі.

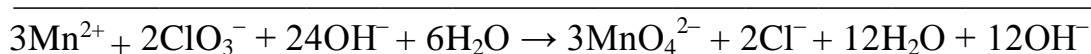
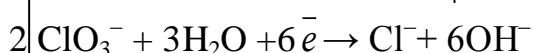
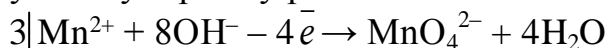
Молекулярна схема:



Йонна схема реакції:

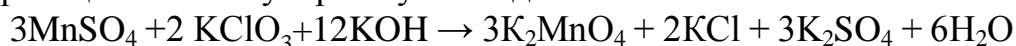


Процеси окиснення і відновлення складають окремо аналогічно попередньому прикладу, урівнюють кількість атомів Оксигену в лужному середовищі (табл. 8.1). Сумують обидві напівреакції, перемножуючи їх на додаткові множники для балансу електронів і скорочуючи однакові йони та молекули в сумарному рівнянні:



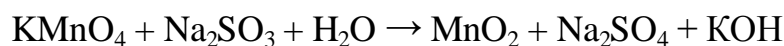
Після скорочення:  $3\text{Mn}^{2+} + 2\text{ClO}_3^- + 12\text{OH}^- \rightarrow 3\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{Cl}^- + 6\text{H}_2\text{O}$

Записують реакцію в молекулярному вигляді:

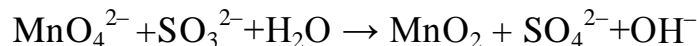


### Приклад окисно-відновної реакції в нейтральному середовищі.

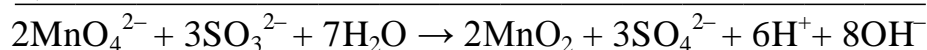
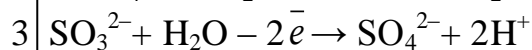
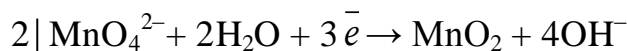
Молекулярна схема:



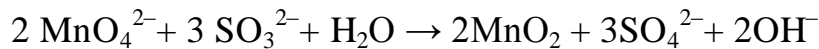
Йонна схема:



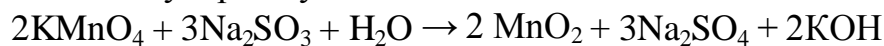
Процеси окислення і відновлення складають аналогічно наведеним вище прикладам. Сумують обидві напівреакції, перемножуючи їх на додаткові множники для балансу електронів і скорочуючи однакові йони та молекули в сумарному рівнянні:



Після скорочення:

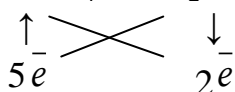


Записують реакцію в молекулярному вигляді:



**Еквівалентні маси окисника і відновника** обчислюють за формулою:  $m_e = M/n$ , де  $M$  – молекулярна маса;  $n$  – число прийнятих (відданих) електронів одним атомом, йоном або молекулою.

Для реакції:



$$m_{e\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{5};$$

$$m_{e\text{Na}_2\text{SO}_3} = \frac{M_{\text{Na}_2\text{SO}_3}}{2}.$$

## 8.5 Гальванічні елементи. Електрохімічний ряд напруг металів. Стандартні потенціали окисників і відновників

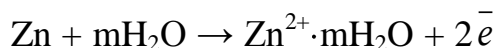
Якщо сила окисників і відновників, наприклад, неметалів, металів та їх солей в твердому вигляді визначається за величинами енергій спорідненості електрону до атому (окисник) і енергії йонізації (відновник), то для характеристики сили окисників і відновників у водних розчинах користуються для металів величинами стандартних електродних потенціалів, наприклад,  $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0} = -0,76 \text{ В}$ ,  $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = +0,34 \text{ В}$  та ін., або стандартною величиною редокс-потенціала (окисно-відновного потенціалу) для інших окисно-відновних систем, наприклад,  $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ В}$ ;  $E^0_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-} = +0,96 \text{ В}$ ;  $E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = +1,61 \text{ В}$  та ін.

**Електродний потенціал** – це різниця потенціалів, яка виникає на межі розділу фаз «метал-розчин» при зануренні електроду (металічної пластини, дроту) в розчин електроліту, за рахунок утворення подвійного електричного шару.

На межі метал-розчин встановлюється рівновага:

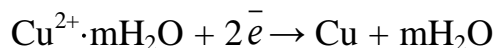


Для активних металів (Mg, Zn, Fe та ін.), у яких невелика енергія йонізації і суттєва енергія гідратації, позитивні йони металів в гідратованому вигляді переходять в розчин, а пластинка заряджається негативно за рахунок надлишку електронів:



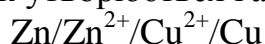
або спрощено  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$ .

Для неактивних металів (Cu, Ag, Hg та ін.), у яких низька енергія гідратації і значна енергія йонізації, йони металу будуть розряджатися на поверхні електроду, забираючи з електроду електрони, внаслідок чого електрод буде заряджатися позитивно:



або спрощено  $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}$ .

Негативно і позитивно заряджені електроди будуть притягувати з розчину протийони. Таким чином, утворюється подвійний електричний шар, який характеризує певну різницю потенціалів на межі "метал-розчин". Якщо з'єднати обидва електроди через гальванометр, то він зафіксує в системі електричний струм. Так утворюється гальванічний елемент:



Цю різницю потенціалів безпосередньо виміряти неможливо. Тому її визначають непрямим шляхом відносно стандартних електродів, потенціал яких відомий (наприклад, водневого, каломельного, хлорсрібного та ін.). Водневий електрод (рисунок 8.1) – це платиновий дротик, на який нанесені дрібнодисперсні частинки Pt, занурений у водний розчин  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $[\text{H}^+] = 1 \text{ моль/л}$ ),



через який пропускають водень (стандартні умови:  $T=298\text{K}$ ,  $P=101\text{kPa}$ ). Платинова пластинка активний поглинач водню, тому Pt-електрод поводить себе як водневий.

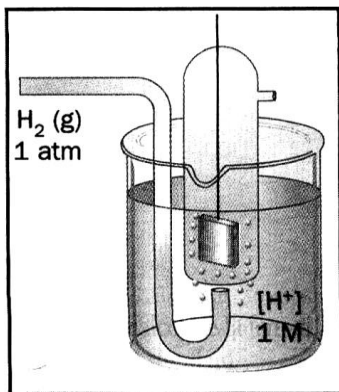
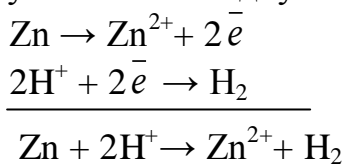


Рисунок 8.1 –  
Водневий електрод.

Потенціал водневого електроду за стандартних умов  $E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059\text{pH}$ , тому якщо  $[\text{H}^+]$  у водному розчині  $\text{H}_2\text{SO}_4$  складає 1 моль/л, то  $\text{pH} = 0$  і  $E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$ ; при  $\text{pH} = 7$   $E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot 7 = -0,41\text{ V}$ .

Для вимірювання електродних потенціалів металів складають гальванічний елемент (ГЕ) із металічного електроду, наприклад, цинкового і водневого електроду.

В результаті чого відбуваються такі процеси:



Вимірюють електрорушійну силу (Е.р.с.) цього ГЕ за допомогою гальванометра. У даному випадку Е.р.с. =  $\Delta E^0 = 0,76\text{ V}$ :

$$\Delta E^0 = \Delta E^0_{\text{ок.}} - \Delta E^0_{\text{відн.}} = \Delta E^0_{\text{кат.}} - \Delta E^0_{\text{анод.}}$$

Тому можна записати:

$$\Delta E^0 = E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} - E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0} = 0,76\text{ V}, \text{ де } E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0\text{ V}; E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0} = -0,76\text{ V}.$$

Таким чином були встановлені стандартні електродні потенціали (СЕП), для інших металів, за якими складено електрохімічний ряд напруг (табл.8.2):



СЕП враховують особливості взаємодії йонів металу із молекулами розчинника. Наприклад, йон Літію характеризується високим значенням енергії гідратації, в порівнянні з іншими металами, чим і пояснюється його місце в ряді напруг:

$E^0_{\text{Li}^+/\text{Li}^0} = -3,05\text{ V}$ , тоді як для  $E^0_{\text{Na}^+/\text{Na}^0} = -2,71\text{ V}$ . Цей ряд, який раніше називали витісняльним рядом М.М. Бекетова, характеризує активність металів як відновників (максимальна активність у літію та інших лужних металів, мінімальна у Аргентуму та Ауруму), а також активність йонів металів як окисників (максимальна активність у  $\text{Au}^+$ ,  $E^0_{\text{Au}^+/\text{Au}} = 1,692\text{ V}$ , висока

активність у  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $E^0_{\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}^0} = 1,188\text{ V}$  та  $\text{Ag}^+$ ,  $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,8\text{ V}$ ).

Таким чином, ряд напруг характеризує хімічні властивості металів:

- чим більш негативне значення  $E^0$ , тим більша відновлювальна здатність металів і менша окиснювальна здатність їх йонів;
- чим лівіше знаходиться метал в ряді напруг, тим він більш хімічно активний, і навпаки, чим правіше – тим менш активний.

- кожний метал ряду відновлює катіони всіх наступних за ним металів із розчинів їх солей:  $\text{HgCl}_2 + \text{Fe} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{Hg}$
- метали, що знаходяться лівіше Гідрогену, відновлюють його із розбавлених кислот (крім  $\text{HNO}_3$ ), а Mg і метали, що знаходяться лівіше від нього витісняють Гідроген із води (за звичайних умов). Метали, які розмішені правіше Гідрогену, не витісняють його із кислот.

Таблиця 8.2 – Стандартні потенціали

Електрод	Електрична реакція	$E^0, \text{В}$
Стандартні електродні потенціали металів		
$\text{Li}^+ / \text{Li}$	$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	– 3,045
$\text{K}^+ / \text{K}$	$\text{K}^+ + e = \text{K}$	– 2,925
$\text{Ba}^{2+} / \text{Ba}$	$\text{Ba}^{2+} + 2e = \text{Ba}$	– 2,906
$\text{Ca}^{2+} / \text{Ca}$	$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	– 2,866
$\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	– 2,363
$\text{Al}^{3+} / \text{Al}$	$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	– 1,662
$\text{Ti}^{2+} / \text{Ti}$	$\text{Ti}^{2+} + 2e = \text{Ti}$	– 1,628
$\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}$	$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	– 1,180
$\text{Cr}^{2+} / \text{Cr}$	$\text{Cr}^{2+} + 2e = \text{Cr}$	– 0,913
$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	– 0,763
$\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}$	$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	– 0,744
$\text{S}^0 / \text{S}$	$\text{S}^0 + 2e = \text{S}^{2-}$	– 0,510
$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	– 0,440
$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$	$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	– 0,136
$\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	– 0,126
$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}$	$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$	– 0,036
$\text{H}^+ / \text{H}_2$	$\text{H}^+ + e = \frac{1}{2} \text{H}_2$	0,000
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	+ 0,337
$\text{Ag}^+ / \text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	+ 0,799
$\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}$	$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	+ 0,854
$\text{Br}_2 / \text{Br}^-$	$\frac{1}{2} \text{Br}_2 + e = \text{Br}^-$	+ 1,065
$\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$	$\frac{1}{2} \text{Cl}_2 + e = \text{Cl}^-$	+ 1,359
Стандартні окисно-відновні потенціали		
$\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$	– 0,408
$\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+} + 2e = \text{Sn}^{2+}$	+ 0,150
$\text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{S}$	$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e = \text{H}_2\text{S}_{\text{aq}} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 0,303
$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	+ 0,771
$\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e = \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,940
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+ 1,330
$\text{PbO}_2 / \text{Pb}^{2+}$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,455
$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1,510
$\text{PbO}_2 / \text{PbSO}_4$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2e = \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	+ 1,640
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,776
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{SO}_4^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e = 2\text{SO}_4^{2-}$	+ 2,010

Отже, за алгебраїчним значенням стандартного електродного (редокс-потенціалу) можна встановити напрямок окисно-відновної реакції. Для цього потрібно порівняти значення стандартних  $E^0$ , знайти окиснювач (той, якому відповідає більший  $E^0$ ) і відновник (з меншим значенням  $E^0$ ), величина  $\Delta E^0$  повинна мати позитивне значення ( $\Delta E^0 > 0$ ).

Наприклад, реакція  $\text{Cu}^0 + \text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Zn}$  буде відбуватися в зворотному напрямку, тому що  $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0} = -0,76 \text{ В}$ , а  $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = +0,34 \text{ В}$ . Тобто  $\text{Cu}^{2+}$  – окисник, а  $\text{Zn}^{2+}$  – відновник. Дійсно  $\Delta E^0 = 0,34 - (-0,76) = +1,1 \text{ В} > 0$ .

Якщо умови реакції відрізняються від стандартних,  $E$  знаходять за рівнянням Нернста

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg a_{\text{Me}^{z+}}, \quad (8.1)$$

де  $E^0$  – стандартний електродний потенціал, В;  $R$  – універсальна газова стала,  $8,31 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$ ;  $T$  – абсолютна температура, К;  $n$  – число електронів, які віддає відновник або приймає окисник;  $F$  – число Фарадея,  $96\,500 \text{ Кл}$ .

Врахувавши, що  $\frac{2,3RT}{F} = 0,059$ :

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Me}^{z+}} \quad \text{або} \quad E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{окисн.}}}{a_{\text{відн.}}} \quad (8.2)$$

Е.Р.С. ( $\Delta E^0$ ) зв'язана з енергією Гіббса:  $-\Delta G^0 = n \cdot F \cdot \Delta E^0$ , але  $-\Delta G^0 = -2,3RT \lg K$ , де  $K$  – константа хімічної рівноваги, тому

$$\lg K = -\frac{\Delta G^0}{2,3RT} = \frac{nF \cdot \Delta E^0}{2,3RT} = \frac{(E^0_{\text{ок}} - E^0_{\text{відн}}) \cdot n}{0,059} \quad (8.3)$$

За величиною  $K$  можна також встановити напрямок ОВР

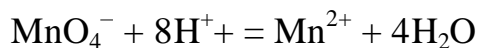
$K > 10^4$  – реакція відбувається необоротно;

$K = 10^3 \dots 10^{-3}$  – оборотні реакції;

$K \geq 10^{-4}$  – можуть відбуватися за умови надлишку реактиву;

$K < 10^{-4}$  – реакції не відбуваються.

Величина  $E$  залежить від значення рН розчину (концентрації  $\text{H}^+$ -йонів). Наприклад, для реакції:



$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad (8.4)$$

Величина  $E$  залежить також від  $T$  за рівнянням Нернста-Петерса:

$$E = E^0 + 2 \cdot 10^{-4} \frac{T}{n} \lg \frac{a_{\text{окисн.}}}{a_{\text{відн.}}} \quad (8.5)$$

**Гальванічні елементи (ГЕ)** – хімічні джерела електричної енергії. ГЕ є незворотним джерелом одноразової дії. Гальванічний елемент працює доти, доки не витратиться один з електродів. В ГЕ завжди розчиняється найбільш

активний метал. Згідно схемі ГЕ, наприклад, Cu–Zn (рисунок 8.2) в ньому відбуваються такі процеси:

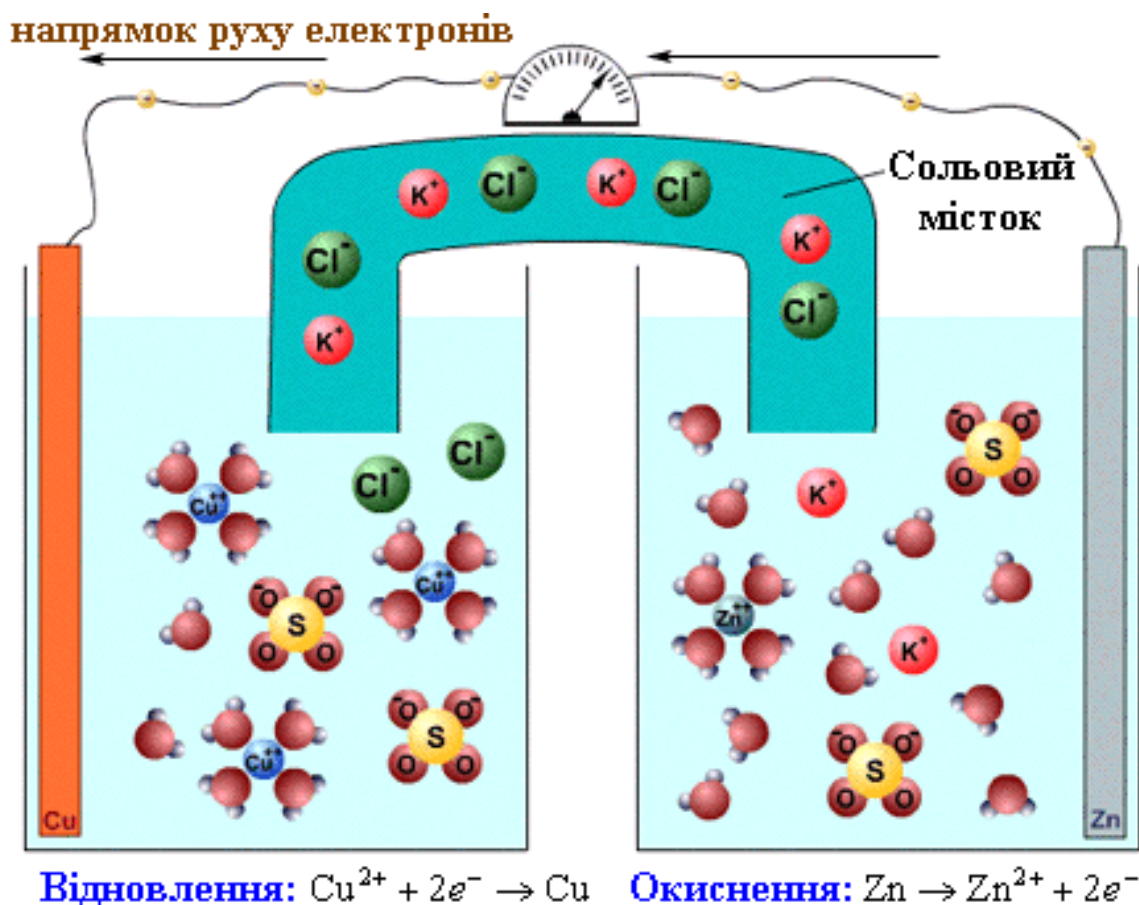
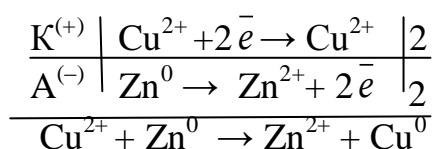


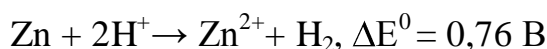
Рисунок 8.2 – Принципова схема гальванічного елемента.



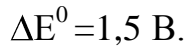
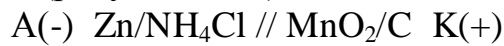
Електрони прямують з мідного електроду до цинкового. Електрод на якому перебігає процес окиснення ( $\text{Zn}^0 \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ , процес окиснення) буде анодом, електрод на якому відбувається процес відновлення ( $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$ , процес відновлення) – катодом. В гальванічному елементі анод заряджений від'ємно, катод – позитивно.

$$E^0 = \Delta E^0_{\text{ок.}} - \Delta E^0_{\text{відн.}} = \Delta E^0_{\text{кат.}} - \Delta E^0_{\text{анод}} = E^0_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^0} - E^0_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}^0} = 0,34 - (-0,76) = 1,1\text{В.}$$

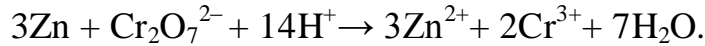
Перший ГЕ був запропонований італійським вченим Александро Вольта. Це цинкові і мідні пластини, між якими знаходиться сукно, зволене сульфатною кислотою:  $\text{Zn}/\text{H}^+/\text{Cu}$ . Тоді на цинковій пластині:  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$ ; на мідній (інертний електрод в даному випадку):  $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2$ . Сумарний процес:



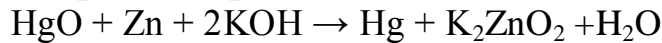
В техніці широко використовують сухі гальванічні елементи. Наприклад ГЕ Лекланше (рисунок 8.3 а):



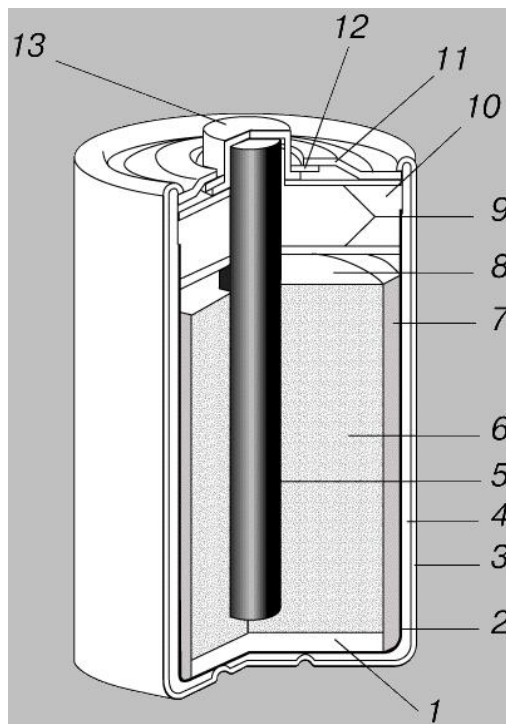
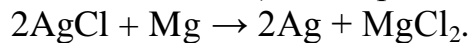
ГЕ Грене:



ГЕ окиснортутний (рисунок 8.3 б):

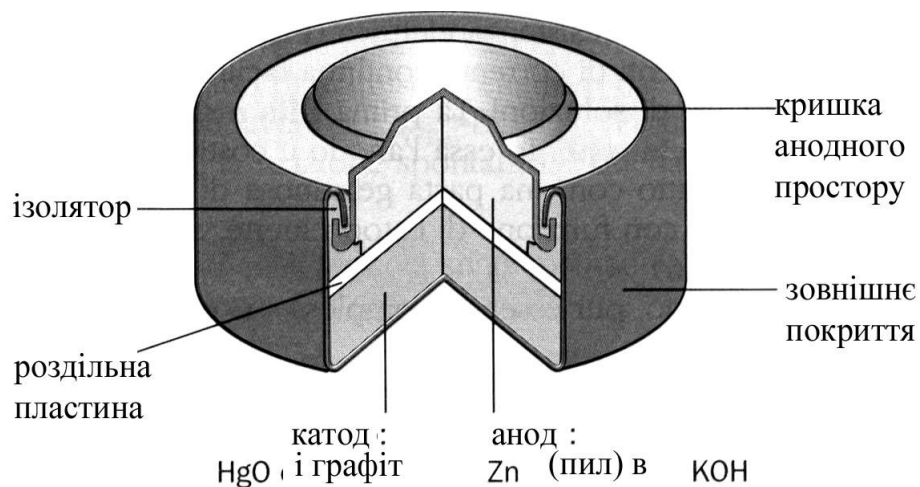


ГЕ срібно-магнієвий (може працювати за низьких температур):



- 1 – ізолююча прокладка;
- 2 – безшовний цинковий стакан (від’ємний електрод);
- 3 – ізольована металева оболонка;
- 4 – пористий розділюючий стакан;
- 5 – графітовий стержень (позитивний електрод);
- 6 – деполяризуюча суміш;
- 7 – пастоподібний електроліт;
- 8 – простір для розширення;
- 9 – запресовані прокладки;
- 10 – полімерний герметик;
- 11 – металічна кришка;
- 12 – ізолююча прокладка;
- 13 – металевий ковпачок

а



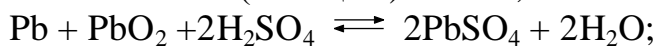
б

- а – гальванічний елемент Лекланше
- б – окиснортутний гальванічний елемент

Рисунок 8.3 – Гальванічні елементи.

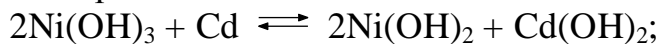
**Акумулятори** – це оборотні джерела електричної енергії (багаторазової дії). Вони бувають:

– кислотними (свинцеві)  $\Delta E^0 = 2,1 \text{ В}$ :

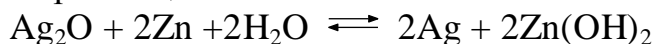


– кадмій-нікелеві (Юнгера) (рис. 8.4),

електроліт – KOH:



– срібно-цинкові:



та інші (нікель-цинкові, літій полімерні, літій-йонні).



Рисунок 8.4 – Кадмій-нікелеві акумулятори.

## 8.6 Суть процесу електролізу. Закони М.Фарадея

**Електролізом** називається окисно-відновний процес, який відбувається на електродах під час пропускання постійного електричного струму через розплав або розчин електроліту.

Хімічні реакції на електродах здійснюються за рахунок електричної енергії. На катоді відбувається процес приєднання електронів (відновлення). На аноді – процес окиснення (рисунок 8.5).

На відміну від гальванічного елемента при електролізі катод – негативно заряджений електрод, а анод – позитивно.

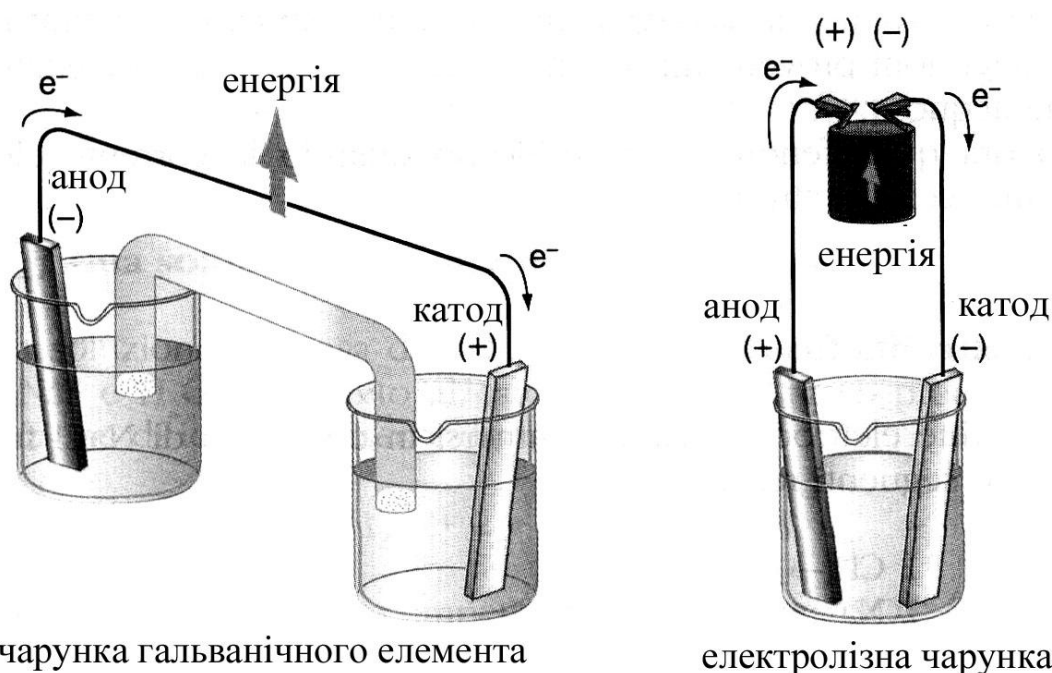


Рисунок 8.5 – Принципова відмінність між електролізом та гальванічним елементом.

Окиснювально-відновна дія електричного струму сильніша дії хімічних окисників та відновників.

На характер і хід електродних процесів при електролізі впливають: склад електроліту, природа розчинника, матеріал електродів, режим електролізу (напруга, густина струму, температура та ін.).

Між кількістю речовини, що виділяється під час електролізу, і кількістю електричного струму, що проходить через електроліт, існує зв'язок, який відображається в двох законах М. Фарадея.

**I закон:** Кількість речовини, що виділяється на електродах під час електролізу, пропорційні кількості електрики, яка пройшла крізь електроліт.

**II закон:** Однакова кількість електрики виділяє на електродах під час електролізу еквівалентну кількість різних речовин.

У такому формулюванні другий закон Фарадея є наслідком закону еквівалентів для електрохімічних реакцій. Математично закони виражають рівнянням:

$$v = \epsilon \cdot Q = \epsilon I \tau \quad (8.6)$$

де  $v$  – кількість речовини (моль);  $\epsilon$  – коефіцієнт пропорційності, названий електрохімічним еквівалентом;  $Q$  – кількість електрики, Кл;  $I$  – сила струму, А;  $\tau$  – час електролізу, с.

Перейдемо від кількості речовин до їх мас, якщо  $I\tau = 1$  Кл, то  $v = \epsilon$ . Оскільки  $v = m/M$ ,  $m = \epsilon \cdot M$ . Електрохімічний еквівалент пов'язаний з хімічним відношенням:  $\epsilon = E/F$ .  $F$ , число Фарадея, є добутком числа Авагадро на заряд електрону:  $F = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,60 \cdot 10^{-19} = 96\,485 \approx 96\,500$  Кл/моль або 26,8 А·год/моль.  $E = m_e M$  (див. розділ 1.1), тоді при  $I\tau = 1$  Кл, маємо  $m = m_e/F$  або в інших випадках:

$$m = \frac{m_e Q}{F}, \text{ або } m = \frac{m_e I \tau}{F}, \quad (8.7)$$

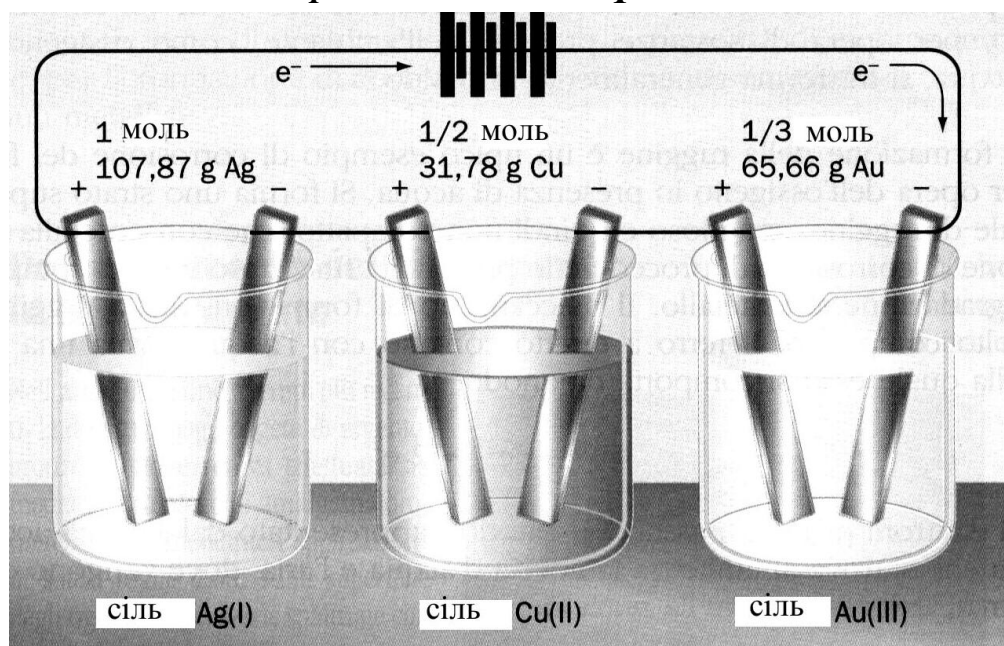


Рисунок 8.6 – Електрохімічний еквівалент речовин.

На практиці під час проведення електролізу дійсні затрати струму  $I_{np}$ , внаслідок побічних процесів (взаємодія утворених речовин з електродом або

електролітом та ін.), звичайно перевищують теоретичне значення  $I_{теор}$ , розраховане за законом Фарадея. Відношення маси речовини, одержаної практично ( $m_{пр}$ ) до теоретично розрахованої ( $m_{теор}$ ), називається виходом за струмом ( $\eta$ ):

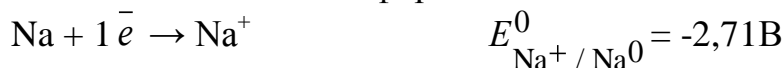
$$\eta = \frac{m_{пр.}}{m_{теор.}} \times 100\%, \quad \text{або} \quad \eta = \frac{m \cdot 96500}{m_e I T} \times 100\% \quad (8.10)$$

## 8.7 Електроліз розплавів та водних розчинів електролітів. Практичне значення електролізу

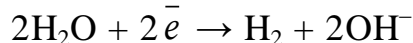
Розглянемо електроліз водного розчину натрій хлориду за наявності вугільних електродів.

В цьому розчині знаходяться  $\text{Na}^+$  і  $\text{Cl}^-$  у вигляді гідратованих йонів, а також вільні молекули води. Якщо система, в якій проводять електроліз, містить різні окисники, то на катоді буде відновлюватися найбільш активний із них (в даному випадку  $\text{H}_2\text{O}$ ), або окиснена форма тієї електрохімічної системи (в даному випадку  $\text{Na}^+$ ), якій відповідає найбільше значення електродного потенціалу (за алгебраїчною величиною).

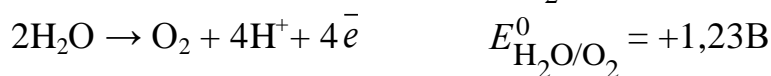
Порівняємо потенціали двох окиснених форм :



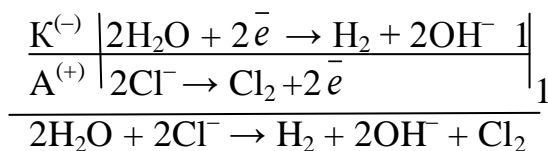
$-0,81\text{В} > -2,71\text{В}$ , значить на катоді будуть розряджатися молекули води, а не йони натрію:



Аналогічно, за наявності в системі декількох відновників, на аноді буде окиснюватися найбільш активний з них, або відновлена форма тієї електрохімічної системи, яка характеризується найменшим значенням електродного потенціалу. Наприклад:

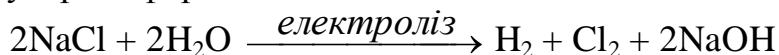


Отже, під час електролізу водних розчинів хлоридів можливий перебіг двох процесів на інертному аноді, так як вони мають близькі значення  $E^0$ . Однак, в даному випадку відбувається перший процес:  $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \bar{e}$ , не дивлячись на те, що  $E_{\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-}^0 > E_{\text{H}_2\text{O} / \text{O}_2}^0$ , так як це зумовлено гальмівною дією матеріалу анода на другий процес. Таким чином, під час електролізу водного розчину натрій хлориду на катоді виділяється водень, а на аноді – хлор, а в катодному просторі накопичується  $\text{NaOH}$ . Склавши рівняння двох електродних процесів, одержують загальне рівняння процесу електролізу водного розчину  $\text{NaCl}$ :





або в молекулярній формі:



При складанні рівнянь електродних процесів, що перебігають під час електролізу на катоді або аноді можна користуватись наступними правилами:

*Розряд катіонів на катоді*

- катіони металів від  $\text{Li}^+$  до  $\text{Mg}^{2+}$  включно у водному розчині не відновлюються (відновлюються молекули води за рівнянням  $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ );
- катіони металів від  $\text{Al}^{3+}$  до  $\text{Pb}^{2+}$  відновлюються на катоді одночасно з молекулами води (питання дискусійне), тобто наряду з відновленням катіонів металу протікає відновлення молекул води;
- катіони металів від  $\text{Cu}^{2+}$  до  $\text{Au}^{3+}$  практично повністю відновлюються на катоді.

Якщо в розчині буде суміш катіонів  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  то, порівнявши їхні електродні потенціали:  $\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Ag}$   $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,8\text{В}$



робимо висновок про те, що першими будуть відновлюватися йони  $\text{Ag}^+$ , потім  $\text{Cu}^{2+}$ , а останнім  $\text{Fe}^{2+}$ .

Характер реакцій, які відбуваються на аноді, залежить як від наявності молекул води, так і від природи анода. Розрізняють розчинні і нерозчинні аноди.

Нерозчинні аноди виготовляють із вугілля, графіту, платини, при цьому електрони надсилаються в зовнішній ланцюг в результаті окиснення аніонів і молекул води. Аніони безкисневих кислот  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  тощо (при достатній концентрації) легко окиснюються, тоді як аніони кисневмісних кислот  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  та ін. не окиснюються, а окиснюються молекули води.

Наприклад, в нейтральному середовищі:  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e}$ ,

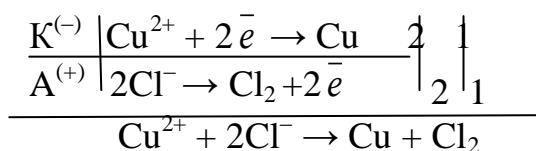
а в лужному:  $4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\bar{e}$

У випадку розчинного анода електрони в зовнішній ланцюг посилає сам анод (виготовляють із  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Fe}$  та ін.). Розчинні аноди використовуються у випадку очищення металів (рафінування міді), або нанесенні гальванічного покриття, наприклад для посріблення виробів (рисунок 8.7).

*Приклад.* Які процеси будуть відбуватися на електродах під час електролізу водного розчину  $\text{CuCl}_2$  з інертними вугільними електродами?

У водному розчині  $\text{CuCl}_2$  дисоціює на йони:  $\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^-$

Стандартний електродний потенціал мідного електроду  $+0,34\text{В}$ , тому, йони Купруму будуть легко відновлюватись з водних розчинів. Йони  $\text{Cl}^-$ , як і більшість безкисневих кислот, у водних розчинах окиснюються:



або у молекулярному вигляді:  $\text{CuCl}_2 \xrightarrow{\text{електроліз}} \text{Cu} + \text{Cl}_2$

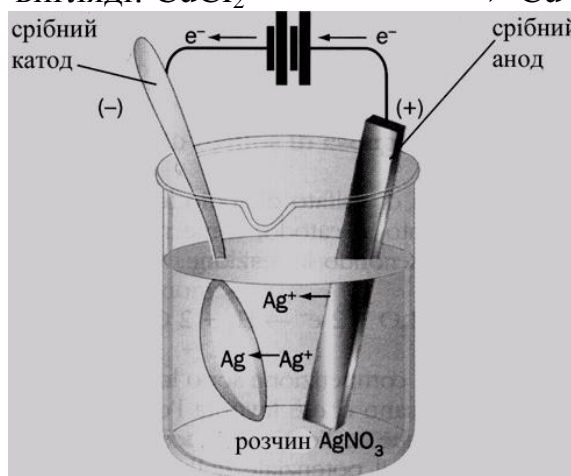
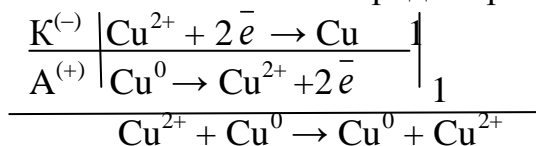


Рисунок 8.7 – Схема електролізу з розчинним анодом.

*Приклад.* Які процеси будуть відбуватися на електродах під час електролізу водного розчину  $\text{CuSO}_4$  з мідним анодом?

У водному розчині  $\text{CuSO}_4$  дисоціює на йони:  $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ .

На катоді буде відбуватися відновлення катіонів  $\text{Cu}^{2+}$ . А анодний процес, у випадку із мідним електродом, буде пов'язаний із окисненням матеріалу електрода (на цьому ґрунтується метод рафінування міді), кількість солі в розчині залишається незмінною. Електродні процеси можна зобразити так:

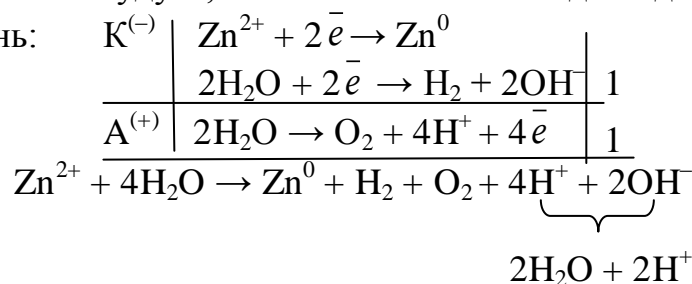


*Приклад.* Які процеси будуть відбуватися на електродах під час електролізу водного розчину сульфату цинку з інертними електродами?

У водному розчині  $\text{ZnSO}_4$  дисоціює на йони:  $\text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ .

Під час електролізу поблизу катода будуть знаходитись катіони  $\text{Zn}^{2+}$  і вода. Стандартний електродний потенціал цинкового електрода дорівнює  $-0,76\text{В}$ , а  $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 = -0,81\text{В}$ . Значення електродних потенціалів цинку та води

дуже близькі, тому на катоді будуть відбуватися паралельно два процеси: відновлення катіонів  $\text{Zn}^{2+}$  і води. Йони  $\text{SO}_4^{2-}$  будуть накопичуватись біля анода, але окиснюватись не будуть, окислюється на аноді вода, в результаті чого виділяється кисень:



після скорочень:  $Zn^{2+} + 2H_2O \rightarrow Zn^0 + H_2 + O_2 + 2H^+$

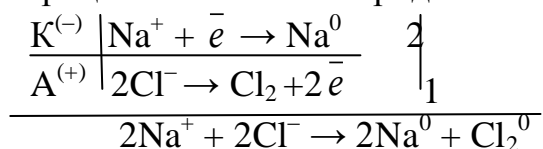
або у молекулярному вигляді:  $ZnSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{електроліз}} Zn^0 + H_2 + O_2 + H_2SO_4$

*Приклад.* Які процеси будуть відбуватися на електродах під час електролізу розплаву NaCl з інертним анодом?

В розплаві NaCl дисоціює на йони:



В розплаві відсутні молекули води, тому відновлюються на катоді йони Натрію (лужні метали отримують електролізом розплавів їх солей). На аноді буде відбуватися процес окиснення хлорид-іонів:



Якщо ж використати розчинний анод, наприклад, мідний, то в розплаві може відбуватися анодне розчинення металу.

За допомогою електролізу одержують багато цінних продуктів: активні метали (електролізом розплавів), їдкий натр, хлор, кисень, водень та ін.

#### *Контрольні питання.*

- 1. Дайте визначення поняттям «окисник», «відновник», «процес окиснення», «процес відновлення».*
- 2. Наведіть приклади типових окисників, відновників. Коли сполука може проявляти одночасно окисні і відновні властивості?*
- 3. Які рівняння називають окисно-відновними? Наведіть приклади основних типів окисно-відновних рівнянь?*
- 4. Які методи застосовують для урівнювання окисно-відновних рівнянь? Що ці методи мають спільного, а в чому їх відмінність?*
- 5. Дайте визначення поняття «електродний потенціал». Як буде заряджатися (позитивно чи негативно) пластина активного металу, занурена у розчин власної солі, пластина неактивного металу у розчині власної солі? Поясніть.*
- 6. Що називається гальванічним елементом? Поясніть принцип роботи гальванічного елементу.*
- 7. В чому відмінність між гальванічним елементом та акумулятором? Які акумулятори набули сьогодні широкого вжитку? Наведіть хімічні реакції, на яких базується робота цих акумуляторів.*
- 8. Що називається електролізом. Закони М.Фарадея. Для чого на практиці застосовується електроліз?*
- 9. Складіть рівняння процесів, які протікають під час електролізу розчинів:  $ZnSO_4$ ,  $KNO_3$ ,  $FeCl_2$  (електроди інертні),  $Cu(NO_3)_2$  (анод мідний).*
- 10. Чому алюміній витісняє мідь з розчину  $CuCl_2$ , але не витісняє її з розчину  $CuSO_4$ ?*

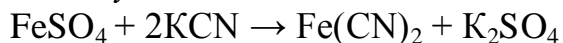
## 9 КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ

### 9.1 Координаційна теорія Альфреда Вернера. Класифікація комплексів і лігандів

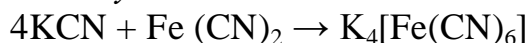
Існують сполуки, склад яких записується не зовсім звичайними формулами, наприклад,  $K_4[Fe(CN)_6]$ ,  $[Ag(NH_3)_2]Cl$ . Для них характерний ряд своєрідних властивостей, тому ці сполуки виділяють в окремий клас і називають координаційними (комплексними) сполуками. Засновником уявлень про комплексні сполуки (КС) вважається Альфред Вернер (1893 р., Швейцарія). Великий вклад в розвиток теорії КС внесли роботи Л.С. Чугаєва, І.І. Черняєва, О.О. Грінберга, В.В. Лебединського та ін. Суть координаційної теорії зводиться до таких висновків:

- ✓ більшість елементів проявляють два види валентності: головну, яка збігається зі ступенем окиснення, та побічну – донорно-акцепторну;
- ✓ при насиченні елементом головної та побічної валентності, утворюється координаційна сфера або комплекс – стійка група атомів, в основі якої знаходиться центральний атом (ЦА) або йон:

*у Ферума насичується головна валентність:*

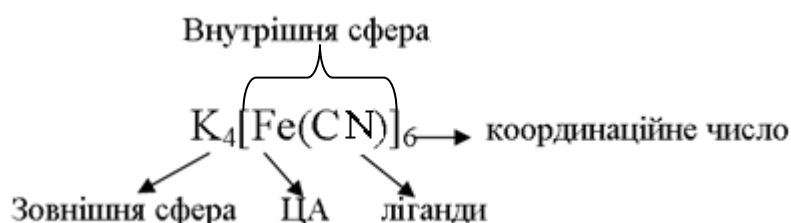


*у Ферума насичується побічна валентність:*



Найчастіше ЦА – це атоми-акцептори електронів: наприклад, катіони з  $s^2p^6d^{1-10}$  оболонками, рідше атоми-донори електронів.

- ✓ навколо ЦА-акцептора можуть координуватися донори електронів – аніони, нейтральні молекули, наприклад,  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CO$ , якщо ЦА-донор електронів (наприклад, активний неметал з негативним ступенем окиснення), навколо нього координуються йони гідроксонію та деяких металів. Частинки, які координуються навколо ЦА, називаються лігандами, а число місць, яке займає ліганд, називається дентатністю. Більшість лігандів у координаційній сполуці займають одне місце і називаються монодентатними. Але бувають випадки, коли ліганди мають кілька функціональних груп і завдяки цьому можуть з'єднуватись з центральним атомом через два або більше атомів. Такі ліганди займають навколо комплексоутворювача одне, два, три або більше місць і називаються бі-, три- та полідентатними (наприклад, бідентатні  $CO_3^{2-}$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $H_2N-NH_2$ );
- ✓ число, яке показує, скільки монодентатних лігандів може приєднатися до ЦА, називається координаційним числом. Воно може мати значення: від 2 до 9 і навіть більше (залежить від ступеня окиснення елемента та співвідношення між радіусами ЦА і лігандів);
- ✓ комплексоутворювач і ліганди складають внутрішню сферу, а йони, які безпосередньо не зв'язані з комплексоутворювачем, складають зовнішню сферу, наприклад:



Таким чином, координаційними або комплексними називаються такі сполуки, що містять у своєму складі одну або більше координаційних сфер (комплексів). Вони здатні до існування як в кристалічному, так і в розчиненому стані.

Заряд координаційної сфери (комплексу) визначається алгебраїчною сумою ступенів окиснення ЦА та всіх лігандів.

*Класифікація комплексних сполук.*

За характером заряду комплексного йону розрізняють:

- **катіонні** комплекси ( $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ). Найчастіше утворюються за рахунок координації навколо позитивних йонів нейтральних молекул ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  та ін.), наприклад:  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ .
- **аніонні** комплекси ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}$ ) – це комплекси, в яких у ролі комплексоутворювача виступають позитивні йони, а лігандами є аніони, наприклад:  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ .
- **нейтральні** комплекси ( $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ,  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ) утворюються в результаті координації навколо нейтрального комплексоутворювача нейтральних лігандів, а також під час одночасної координації навколо позитивного йона-комплексоутворювача негативно заряджених та нейтральних лігандів. Нейтральні комплекси, таким чином, є комплексними сполуками без зовнішньої сфери.

*Основними типами комплексних сполук є:*

**аміакати** – сполуки, що містять *амін*-комплекси:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  – тетраамінкупрум(II) сульфат;

**гідрати** – містять *аква*-комплекси:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  – гексааквахром(III) трихлорид;

**гідроксокомплекси** – лігандами є гідроксид-йони:  $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$  – дикалій тетрагідроксоцинкат;

**ацидокомплекси** – лігандами є аніони (залишки кислот):  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  – дикалій тетрахлороплатинат(II) та ін.

Комплексоутворювачем може бути будь-який елемент періодичної системи. Неметалічні елементи майже завжди дають аніонні комплекси, у яких лігандами є атоми найбільш електронегативних елементів, наприклад:  $\text{K}[\text{PF}_6]$ ,  $\text{K}_3[\text{PO}_4]$ ,  $\text{K}[\text{PS}_4]$ .

У типових елементів-металів здатність до утворення комплексних сполук виражена слабо, оскільки їхні йони характеризуються відносно великими розмірами і малим зарядом. Існуючі нечисленні комплексні сполуки такого типу є похідними малостійких катіонних комплексів, наприклад,  $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ ;  $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_2$ .

Амфотерні елементи можуть утворювати як катіонні та аніонні, так і нейтральні комплекси, наприклад:  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ ,  $\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2$ .

*Класифікація лігандів:*

- монодентатні: ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  та ін.);
- бідентатні ліганди ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  та ін.);
- три- (полі-)дентатні ліганди. Комплекси з полідентантними лігандами називаються хелатними (або клішнеподібними, від грец, *chelate* – клешня).

Головною особливістю хелатних комплексів (комплексонів) є те, що ліганди в них приєднуються до комплексоутворювача за рахунок головної і побічної валентності. До таких лігандів відносяться сполуки, в яких є декілька функціональних груп, наприклад,  $-\text{COOH}$ , в яких Гідроген заміщується на йон металу і  $-\text{NH}_2$ -група, що містить неподілену електронну пару. Прикладом можуть бути продукти взаємодії йонів металів з  $\alpha$ -амінокислотами.

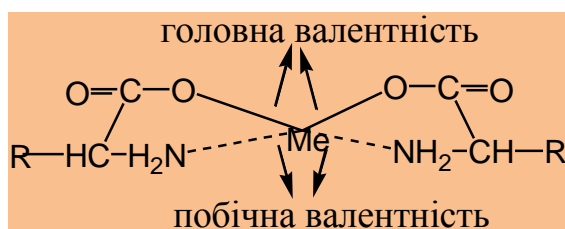
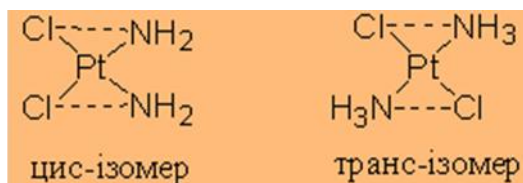


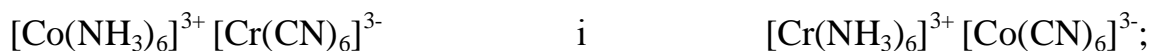
Рисунок 9.1 – Хелатний комплекс.

Для комплексних сполук характерна “ізомерія”. Розрізняють:

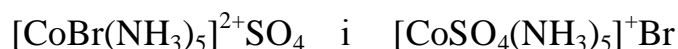
– геометричну (цис-транс) ізомерію, характерну для комплексів з різними лігандами :



– координаційну ізомерію – характеризується різною координацією двох видів лігандів відносно двох різних комплексоутворювачів:



– йонізаційну ізомерію – характеризується неоднаковим розподілом аніонів між внутрішньою і зовнішньою сферами:



## 9.2 Номенклатура комплексних сполук і їх основні типи

**Назви лігандів.** Якщо лігандами є аніони, то до кореня латинської назви додають голосну "о", наприклад:  $\text{F}^-$  –фторо,  $\text{Cl}^-$  –хлоро,  $\text{Br}^-$  –бromo,  $\text{OH}^-$  –

гідроксо,  $\text{CN}^-$  –ціано,  $\text{SO}_4^{2-}$  –сульфато,  $\text{NO}_2^-$  –нітро,  $\text{NO}_3^-$  – ніtrato та ін. Назви нейтральних лігандів залишають без змін:  $\text{C}_6\text{H}_6$  – бензен,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  – карбамід,  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  –етилендіамін. Виключення:  $\text{H}_2\text{O}$  – аква,  $\text{NH}_3$  – амін,  $\text{NO}$  – нітрози,  $\text{CO}$  – карбоніл.

**Назви КС** складаються за наступним принципом:

- в сполуках з комплексними катіонами спочатку називають комплекс а потім зовнішню сферу. Назва комплексу починається із назви координаційного числа (ди, три, тетра, пента, гекса та ін), потім називають ліганд, потім комплексоутворювач у називному відмінку із зазначенням його валентності (за системою Штока). Наприклад:

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  – діамінаргентум(I) хлорид;

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]\text{SO}_4$  – моногідроксопентаакваалюмінй(III) сульфат;

$[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2\text{OH}]\text{NO}_3$  – гідроксодіамінмоноакваплатина(II) нітрат.

- у сполуках з комплексними аніонами спочатку називають зовнішню сферу, потім комплексний йон також починаючи з назви координаційного числа (ди, три, тетра, пента, гекса та ін), далі називають ліганд та комплексоутворювач, додаючи до кореня його латинської назви закінчення "ат" і вказуючи валентність. Наприклад:

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – тетракалій гексаціаноферат (II);

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – трикалій гексаціаноферат(III);

$\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  – тринатрій гексафтороалюмінат(III)

$\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_2]$  – динатрій діхлоротетраціаноплатинат (IV).

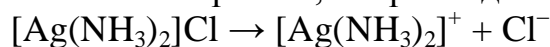
- комплекси без зовнішньої сфери називаються одним словом:

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  –тетракарбонілнікол;

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  – дихлородіамінплатина (II).

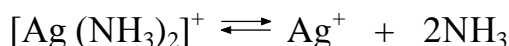
### 9.3 Рівновага в розчинах КС

Йони зовнішньої сфери з'єднані з внутрішньою сферою (комплексом) йоним зв'язком, тому в водних розчинах комплексні солі дисоціюють практично повністю як сильні електроліти, наприклад:



Цей процес називається первинною дисоціацією (вона відбувається миттєво і до кінця).

Внутрішня сфера КС також здатна розпадатися на комплексоутворювач і ліганди, наприклад:



Цей процес називають вторинною дисоціацією, який аналогічний дисоціації слабких електролітів. Він підкоряється закону дії маси, може відбуватися ступінчасто і характеризується константою рівноваги:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+};$$

$$pK_{\text{нест}} = -\lg K_{\text{нест}}$$

(9.1)

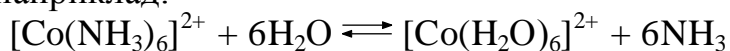
Ця константа є мірою стійкості комплексу: чим менше стійкий комплекс, тим більша концентрація  $\text{Ag}^+$  і  $\text{NH}_3$  (для даного випадку), тим більше числове значення константи (K), яку називають константою нестійкості. Величина, обернена до константи нестійкості, називається константою стійкості:

$K_{\text{ст.}} = 1/K_{\text{нест.}}$  (інколи позначається грец. літ.  $\beta$ ) або  $K_{\text{ст.}} = K_{\text{нест.}}^{-1}$ ,  
 $\lg \beta = \text{p}K_{\text{нест.}}$

Вона є мірою комплексоутворення. Для наведеного вище прикладу:

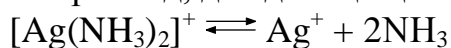
$$K_{\text{ст.}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2};$$

тобто більшій величині  $K_{\text{ст.}}$  відповідає більша концентрація комплексу за рівноваги. Оскільки в розчинах йони сольватовані (гідратовані), то під час йонізації комплексу в розчині відбувається заміна лігандів на молекули розчинника і навпаки, наприклад:



Напрямок визначається за величинами  $\text{p}K_{\text{нест.}}$

До дисоціації комплексного йона можна застосувати правило зміщення рівноваги Ле-Шательє. Наприклад, для дисоціації йона



збільшення концентрації молекул аміаку зміщує рівновагу вліво.

Наведемо приклади констант нестійкості для однотипних сполук:

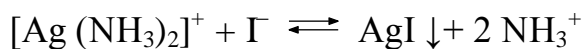
а)  $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^- \quad K_{\text{нест.}} = 1,3 \cdot 10^{-3}$

б)  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \quad K_{\text{нест.}} = 6,8 \cdot 10^{-8}$

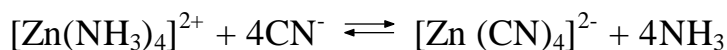
в)  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \quad K_{\text{нест.}} = 1 \cdot 10^{-21}$

На підставі цих даних можна зробити висновок, що найбільш стійким комплексом є в) а найменш – а).

Більшість добре розчинних КС можна зруйнувати дією інших електролітів або розчинників, якщо в результаті реакції утворюються малорозчинні сполуки, більш стійкі ніж вихідні комплекси. Напрямок реакції визначають за величиною константи рівноваги. Наприклад:



$$K_{\text{нест.}} = 6,8 \cdot 10^{-8} \quad \text{ДР} = 8,3 \cdot 10^{-17} \quad K = \frac{6,8 \cdot 10^{-8}}{8,3 \cdot 10^{-17}} = \frac{3,6 \cdot 10^{-10}}{1,3 \cdot 10^{-17}} = 8,2 \cdot 10^{10}$$



$$K_{\text{нест.}} = 3,6 \cdot 10^{-10} \quad K_{\text{нест.}} = 1,3 \cdot 10^{-17} \quad K = \frac{3,6 \cdot 10^{-10}}{1,3 \cdot 10^{-17}} = 2,8 \cdot 10^7$$

Великі значення констант рівноваги свідчать про те, що реакції практично відбуваються до кінця, тобто, є необоротними.

#### 9.4 Сучасні теорії КС і їх практичне значення

Для пояснення утворення і властивостей КС використовують метод валентних зв'язків (МВЗ), теорію кристалічного поля (ТКЦ) і метод



молекулярних орбіталей (ММО). За МВЗ – утворення комплексів здійснюється за рахунок донорно-акцепторної взаємодії неподілених електронних пар лігандів і вільних орбіталей комплексоутворювача. Причина комплексоутворення – валентна ненасиченість ЦА, тому КС, як правило, міцніші, ніж прості сполуки, із яких вони утворилися.

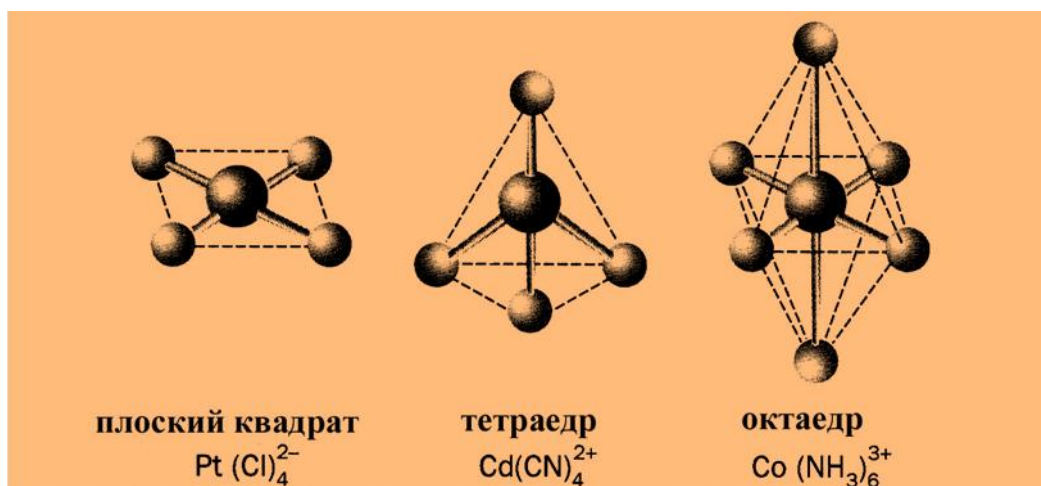
Комплексоутворююча здатність катіонів визначається йонним потенціалом  $\varphi$  (рівним відношенню заряду катіона  $Z$  до його радіусу  $r$ :  $\varphi = \frac{Z}{r}$ ) і електронною конфігурацією.

Від величини  $\varphi$  залежить в основному стійкість комплексу. Наприклад катіони s-елементів ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  та ін.) мають великий радіус і малий заряд, тому характеризуються низькою комплексоутворюючою здатністю.

Катіони d-елементів, які мають невеликий радіус і високий заряд ( $Cr^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Pt^{4+}$  та ін.) є дуже сильними комплексоутворювачами. Йони p-елементів за комплексоутворюючою здатністю займають проміжне положення між катіонами s- і d-елементів.

Катіони d-елементів можуть одночасно мати і вільні орбіталі, і неподілені електронні пари, і тому одночасно з  $\sigma$ -зв'язком утворюється і  $\pi$ -зв'язок за донорно-акцепторним механізмом. Якщо аналогічні можливості характерні і для ліганду, то заповнена електронами орбіталь комплексоутворювача перекривається з вакантною орбітальною ліганда і тоді утворюється так званий "π-дативний" зв'язок.

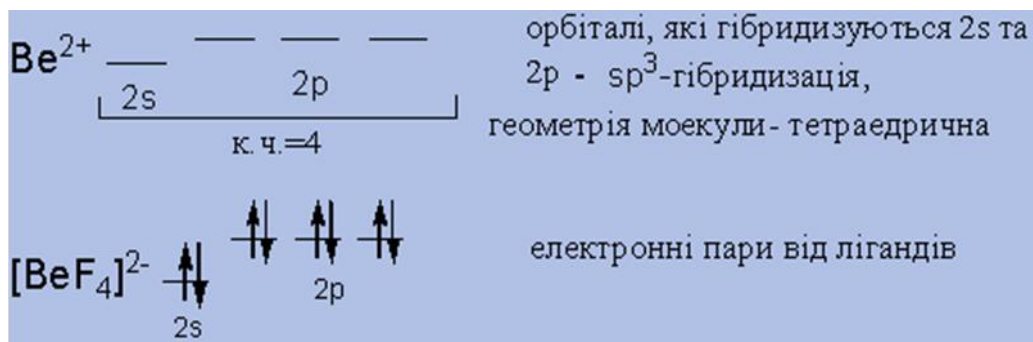
Так як комплексоутворювач надає для утворення зв'язків нерівноцінні орбіталі, то відбувається їх гібридизація, а тип гібридизації визначає геометрію



комплексу (рисунок 9.1).

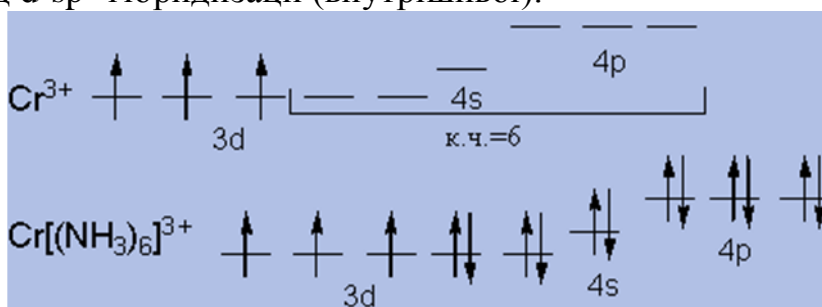
Рисунок 9.1 – Геометрія молекул комплексних йонів

Наприклад,  $Be^{2+}$  має вільні 2s і 2 p-орбіталі, виступає як акцептор 4 електронних пар, які надають йому фторид-йони. За рахунок  $sp^3$ -гібридизації валентних орбіталей берилію йон  $[BeF_4]^{2-}$  має тетраедричну будову.

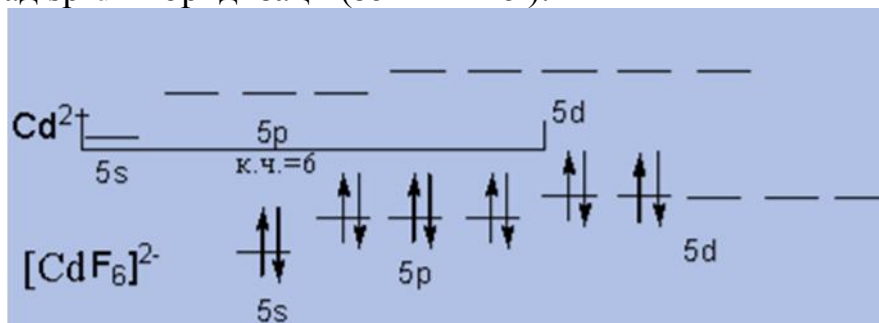


Для катіонів d-елементів характерні октаедричні комплекси з гібридизацією: d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup> і sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup>, в залежності від того, які d-орбіталі комплексоутворювача доступні для лігандів. Гібридизація d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup> називається внутрішньою (комплекси – внутрішньоорбітальними); гібридизація sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup> - називається зовнішньою (комплекси – зовнішньоорбітальними).

Приклад d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup>-гібридизації (внутрішньої):



Приклад sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup>-гібридизації (зовнішньої):



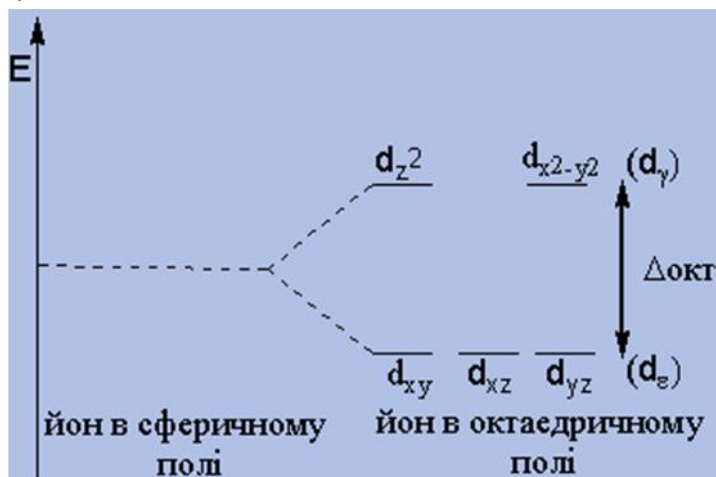
Метод ВЗ є наближеним, мало придатним для розрахунку енергії зв'язку і інших характеристик комплексних сполук.

**Теорія кристалічного поля** ґрунтується на припущенні, що між комплексоутворювачем і лігандами існує тільки електростатична взаємодія, при цьому враховується просторовий розподіл електронної густини d-орбіталей комплексоутворювача.

Якщо атом (йон) помістити в центр сфери з рівнорозподіленим негативним зарядом (гіпотетичний випадок), то на всі п'ять електронні хмари d-орбіталей буде діяти однакова сила відштовхування, що призведе до збільшення енергії всіх d-електронів, але вона, як і раніше, буде однакова (виродження не знімається).

Якщо йон потрапляє в утворене лігандами менш симетричне, ніж сферичне поле, то енергія d-електронів буде зростати тим більше, чим ближче до ліганду розміщена відповідна електронна хмара.

Наприклад, в октаедричному полі d-орбіталі розділяються на дві групи з різними енергіями:



три орбіталі ( $d_{xy}$ ,  $d_x$ ,  $d_y$ ) з більш низькою енергією ( $d_{\epsilon}$  – орбіталі); дві орбіталі ( $d_z^2$  і  $d_{z^2-y^2}$ ) з більш високою енергією ( $d_{\gamma}$ -орбіталі). Різниця між енергіями  $d_{\epsilon}$ - $d_{\gamma}$ -підрівней називається енергією розщеплення орбіталей (позначається грецькою літерою  $\Delta$ , в даному випадку –  $\Delta_{окт}$ ).

Для тетраедричного оточення розщеплення буде мати обернений вигляд, тобто,  $d_{\gamma}$ -орбіталі мають низьку, а  $d_{\epsilon}$ -орбіталі – більш високу енергію ( $\Delta_{тет} = 4/9 \cdot \Delta_{окт}$ ) d-рівня. За здатністю спричиняти розщеплення орбіталей ліганди розміщуються в такому порядку:



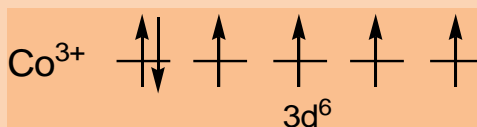
який називається **спекторохімічним рядом**.

Ліганди, які розміщені в кінці цього ряду, спричиняють невелике розщеплення енергії d-підрівня (ліганди слабого поля). Ліганди, розміщені на початку ряду (ліганди сильного поля) призводять до значного розщеплення d-підрівня. Тому, в першому випадку електрони розміщуються за правилом Гунда спочатку на  $d_{\epsilon}$ -орбіталях (три електрона), потім на  $d_{\gamma}$ -орбіталях (два електрона) і тільки після цього починається попарне заповнення електронами  $d_{\epsilon}$ -, а потім  $d_{\gamma}$ -орбіталей.

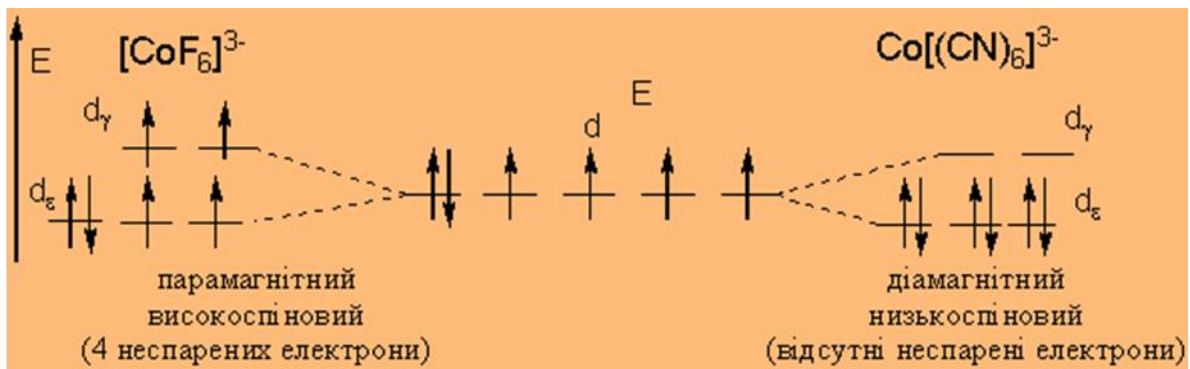
У другому випадку заповнюються  $d_{\epsilon}$ -орбіталі – спочатку поодинокими, а потім спареними електронами, після чого заповнюються  $d_{\gamma}$ -орбіталі (ліганди сильного поля).

*Приклад.* Пояснити, чому йон  $[CoF_6]^{3-}$  парамагнітний, а йон  $[Co(CN)_6]^{3-}$  – дімагнітний?

Електронна формула  $Co^{3+} 3d^6 4s^0$ . Шість d-електронів розподілені на орбіталях так:



В октаедричному полі лігандів відбудеться розщеплення d-підрівня неоднаково, тому що  $F^-$ -йон -ліганд слабого поля і  $CN^-$ -йон-ліганд сильного поля. Тому, схема розподілу електронів на  $d_{\epsilon}$ - і  $d_{\gamma}$ -орбіталях буде такою:



Якщо число непарних електронів дорівнює одиниці, то в такому випадку теж буде низькоспіновий комплекс.

Наявність на  $d_{\gamma}$ -орбіталях валентних місць (незаповнені орбіталі) може спричиняти перехід електрона з  $d_{\epsilon} \rightarrow d_{\gamma}$  (при поглинанні комплексним йоном світла), що буде визначати колір комплексного йона (сполуки).

**Теорія молекулярних орбіталей** надає великого значення  $\sigma$ - і  $\pi$ -зв'язуванню, яке впливає на величину параметра розщеплення ( $\Delta$ ): чим більше  $\sigma$ -зв'язування центрального атома з лігандами, тим більше  $\Delta$ .  $\pi$ -взаємодія може бути донорно-акцепторною (з утворенням  $\pi^*$ -розпушуючих МО), коли частина електронної густини від ліганда переноситься до центрального атома, і дативною (з утворенням  $\pi$ -зв'язуючої МО), коли частина електронної густини від комплексоутворювача переноситься до ліганда. Ліганди  $\pi$ -акцептори характеризуються більшим  $\Delta$  ніж  $\pi$ -донори. Тому при дативному  $\pi$ -зв'язуванні  $\Delta$  більше в порівнянні з  $\pi$ -донорно-акцепторною взаємодією. За характером  $\sigma$ - і  $\pi$ -зв'язування ліганди поділяються на такі групи:

- $\sigma$ -донори ( $NH_3$ ,  $NR_3$ ,  $NCS^-$ );
- $\sigma$ -донори, слабкі  $\pi$ -донори ( $F^-$ ,  $OH^-$ ,  $H_2O$ ,  $ROH$ ,  $R_2O$ );
- $\sigma$ ,  $\pi$ -донори, слабкі  $\pi$ -акцептори ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $SH^-$ ,  $SCN^-$ );
- $\sigma$ -донори,  $\pi$ -акцептори ( $CN^-$ ,  $CO$ ,  $NO$ ,  $PR_3$ ,  $NO_2^-$ );
- $\pi$ -донори,  $\pi$ -акцептори ( $C_6H_6$ ,  $C_2H_4$ ).

Тому, електрохімічний ряд лігандів (спекторохімічний ряд) починається з  $CO$ ,  $CN^-$  (це комплекси з максимальною стійкістю за рахунок  $\sigma$ - і  $\pi$ -акцепторного зв'язування).

Наприклад, під час утворення комплексу  $[Ni(CO)_4]$ , з одного боку,  $4s$  і  $4p$  атомні орбіталі Ніколу перекриваються з симетричними до них  $\sigma$ -молекулярними орбіталями  $CO$ . При цьому виникають по чотири зв'язувальних і розслаблювальних  $\sigma$ -молекулярних орбіталей. З іншого боку,  $\pi$ -молекулярні орбіталі  $CO$  перекриваються з  $d_{\epsilon}$ - і  $d_{\gamma}$ -атомними орбіталями атома Ніколу, за дативним механізмом, утворюючи  $\pi$ -молекулярні зв'язуючі орбіталі, що сприяє зміцненню координаційного зв'язку.

Метод молекулярних орбіталей ґрунтовніше пояснює природу комплексів, зокрема карбонільних, наприклад,  $[Ni(CO)_4]$ . Проте він має недоліки, які пов'язані із складністю обчислень і недостатньою наочністю.

**Значення КС.** За порівняно короткий час хімія КС виросла в галузь, яка швидко розвивається, перетворюючись на зв'язуючу ланку між неорганічною,

органічно, аналітичною, фізичною і біологічною хімією. Більше як 30% всіх реакцій якісного аналізу, базується на комплексоутворенні. Ці реакції використовуються і в кількісному аналізі, а також в техніці: добування цінних металів (металів платинової групи); одержання чистих і надчистих матеріалів (очистка урану). Комплексоутворення покладене в основу фарбування тканин.

Більшість природних мінералів (коштовні і напівкоштовні) є комплексними сполуками (смарагд, топаз, гранат, бірюза та ін.).

#### *Контрольні питання.*

- 1. В чому особливості будови комплексних сполук?*
- 2. Яка з наведених комплексних сполук містить комплексний катіон, аніон:  $K_2[PtBr_4]$ ,  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ ,  $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$ ,  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ ?*
- 3. Які з наведених комплексних сполук відносяться до ацидокомплексів, аміакатів:  $[Ni(CO)_4]$ ,  $K_2[Cu(CN)_4]$ ,  $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$ ,  $[Cu(NH_3)_2]OH$ ?*
- 4. Яка з наведених комплексних сполук є неелектролітом:  $(NH_4)_2[PtCl_6]$ ,  $(NH_4)_2[PtCl_4]$ ,  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ ,  $K_2[Pt(SNC)_4]$ ? Дайте назву комплексним сполукам.*
- 5. За яким принципом утворюються назви сполук з комплексним катіоном, аніоном, нейтральних комплексів?*
- 6. Первинна та вторинна дисоціація комплексних сполук.*
- 7. Що характеризує константа нестійкості, константа стійкості? Як умови руйнування комплексних сполук?*
- 8. Поясніть утворення комплексних сполук за методом валентних зв'язків.*
- 9. Поясніть утворення комплексних сполук за теорією кристалічного поля.*
- 10. Области застосування комплексних сполук.*

## **РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА**

- 1 Голуб О.А. Українська номенклатура в неорганічній хімії. – К.: КУ, 1992. – 52 с.
- 2 Кириченко В.І. Загальна хімія. – К.: Вища шк., 2005. – 520 с.
- 3 Рейтер Л.Г., Степаненко О.М., Басов В.П. Теоретичні розділи загальної хімії. – К.: Каравела, 2003. – 304 с.
- 4 Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія. – Київ: Вищ. шк., 1998. – 480 с.
- 5 Телегус В.С., Бодак О.І., Заречнюк О.С. Основи загальної хімії. – Л.:Світ, 2000. – 424 с.