

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

**О. АНДРІЙКО, Н. ВЛАСЕНКО, І. КОВАЛЕНКО,
А. ЗУЛЬФІГАРОВ, А. ШПАК**

ХІМІЯ

«Від теорії до практики»

Навчальний посібник

**(для студентів Інституту матеріалознавства
та зварювання ім. Є.О. Патона)**

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2021

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені Ігоря Сікорського»

**О. АНДРІЙКО, Н. ВЛАСЕНКО, І. КОВАЛЕНКО,
А. ЗУЛЬФІГАРОВ, А. ШПАК**

ХІМІЯ

«Від теорії до практики»

**Навчальний посібник
(для студентів Інституту матеріалознавства
та зварювання ім. Є.О. Патона)**

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для студентів,
які навчаються за спеціальностями: 161 «Хімічні технології та
інженерія», 136 «Металургія», 132 «Матеріалознавство»*

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2021

Хімія «Від теорії до практики»: Навчальний посібник [Електронний ресурс]: навч. посіб. для студ. спеціальностей: 161 «Хімічні технології та інженерія», 136 «Металургія», 132 «Матеріалознавство» / інститут матеріалознавства та зварювання ім. Є.О. Патона; уклад.: Олександр АНДРІЙКО, Наталія ВЛАСЕНКО, Ірина КОВАЛЕНКО, Артур ЗУЛЬФІГАРОВ, Арсеній ШПАК. – Електронні текстові дані (1 файл: 2,95 Мбайт). – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. – 171 с.

Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол № 8 від 24.06.2021 р.) за поданням Вченої ради хіміко-технологічного факультету (протокол № 5 від 31.05.2021 р.)

Електронне мережне навчальне видання

ХІМІЯ

«Від теорії до практики»

Навчальний посібник

(для студентів Інституту матеріалознавства та зварювання ім. Є.О. Патона)

Укладачі: *Олександр АНДРІЙКО*, докт. хім. наук, проф.
Наталія ВЛАСЕНКО, канд. хім. наук, доц.
Ірина КОВАЛЕНКО, канд. хім. наук, доц.
Артур ЗУЛЬФІГАРОВ, канд. хім. наук, старший виладач
Арсеній ШПАК, канд. хім. наук, доц.

Відповідальний редактор: *Андрій КУШКО*, к.х.н, старший викладач кафедри органічної хімії та технології органічних речовин КПІ ім. Ігоря Сікорського
Рецензент: *Олександр ДОНІЙ*, к.т.н., доцент кафедра металознавства та термічної обробки металів Інституту матеріалознавства та зварювання ім. Є.О. Патона

Збірник «Хімія «Від теорії до практики»» є навчальним посібником для самостійної роботи над курсом «Хімія» для студентів Інституту матеріалознавства та зварювання ім. Є.О. Патона КПІ ім. Ігоря Сікорського.

За характером та структурою він розрахований також на дистанційну форму навчання.

В посібнику містяться питання, задачі та вправи з усіх розділів загальної хімії. Перед набором запитань та задач в кожному розділі стисло викладено основний теоретичний матеріал, що стосується даного розділу. У додатках подаються довідкові дані, необхідні для розв'язування задач.

Посібник призначений для підготовки до контрольних робіт, практичних та лабораторних занять з курсу “Загальна хімія”.

Назви хімічних елементів та їх сполук наведені з застосуванням сучасної Української хімічної номенклатури.

ЗМІСТ

Передмова	5
1. Атомно-молекулярне вчення. Закон еквівалентів	7
2. Стехіометричні закони хімії	15
3. Будова атома	25
4. Періодичний закон з точки зору сучасних уявлень про будову атома	34
5. Хімічний зв'язок	42
6. Будова речовини. Міжмолекулярна взаємодія	54
7. Елементи хімічної термодинаміки	62
8. Хімічна кінетика	82
9. Хімічна рівновага	91
10. Фазові рівноваги	99
11. Розчини	103
12. Розчини електролітів	113
13. Дисоціація води. Водневий показник. Гідроліз солей	122
14. Окисно-відновні реакції	134
15. Елементи електрохімії	139
16. Кисень. Корозія металів	153
Додатки	157

ПЕРЕДМОВА

При викладанні хімії на першому курсі у технічних закладах вищої освіти важливою є проблема вибору матеріалу, що в першу чергу має бути засвоєний студентом для успішного оволодіння вибраної спеціальності. Адже очевидно, що вивчити властивості всіх елементів Періодичної системи неможливо. Тому фактичний лекційний матеріал, скажімо, для майбутніх інженерів-металургів чи екологів має відрізнятися.

Отже, проблема вибору матеріалу існує, тому вона, на погляд авторів, має вирішуватися з урахуванням специфіки конкретної спеціальності. Деякі базові знання мають бути засвоєні всіма студентами, незалежно від спеціальності, для розуміння логіки науки, що називається „Хімія”. Щоб подолати це протиріччя, необхідно розглядати загальні властивості всіх елементів окремих груп Періодичної системи, що впливають з їх електронної будови, а фактичні реакції сполук вибирати з урахуванням майбутньої спеціалізації.

Даний навчальний посібник створений на базі курсу лекцій із загальної хімії, що читався укладачами протягом останніх років для студентів першого курсу Інституту матеріалознавства та зварювання ім. Є.О. Патона „КПІ ім. Ігоря Сікорського”. Виходячи з набутого досвіду, укладачами намагалися оптимізувати вибір навчального матеріалу, розглядаючи закономірності зміни загальних властивостей елементів в межах груп Періодичної системи, які впливають з електронної будови атомів, і в той же час приділяючи більше уваги хімічним реакціям і перетворенням за участю металів, з якими майбутні інженери цих спеціальностей зустрінуться в своїй практичній діяльності.

Для користування посібником студент повинен вже мати деякі знання загальних теоретичних основ хімії: будова атома, хімічний зв'язок, елементи хімічної термодинаміки і кінетики, хімічна рівновага, властивості розчинів, окисно-відновні реакції та процеси. Таким чином, навчальний посібник адресований насамперед студентам першого курсу технічних закладів вищої

освіти, чий майбутні спеціальності пов'язані з металургійними процесами та з процесами і технологіями, в яких насамперед використовуються метали.

Студенту необхідно ЗНАТИ: формулювання найважливіших правил, законів загальної хімії; сучасну термінологію та номенклатуру; закономірності зміни властивостей простих речовин та сполук хімічних елементів у відповідності з періодичним законом Д.І. Менделєєва; хімічні властивості речовин, що є сучасними конструкційними матеріалами.

Студенту необхідно ВМІТИ: складати формули хімічних сполук і рівняння хімічних перетворень; користуватись періодичною системою хімічних елементів для характеристики властивостей простих і складних речовин, що вивчаються; розв'язувати передбачені програмою задачі і завдання з використанням засвоєних теоретичних основ дисципліни.

ПІДГОТОВКА СТУДЕНТА ДО ЛАБОРАТОРНОЇ РОБОТИ:

- Напередодні лабораторної роботи вивчити за підручником та конспектом лекцій теоретичний матеріал по заданій темі.
- В зошиті для домашніх робіт записати надані рівняння реакцій, закінчити їх та розставити коефіцієнти. Визначити який процес характеризує кожна реакція (одержання, кислотно-основні чи окисно-відновні властивості, гідроліз, тощо).
- В зошиті для лабораторних робіт заздалегідь записати "Хід роботи" по кожному з запланованих дослідів за схемою:

Лабораторна робота № ____

Тема: „ ... ”

Хід роботи	Спостереження

Рівняння реакцій до лабораторних дослідів необхідно скласти вдома, таким чином, щоб ліва частина рівняння стосувалась до розділу "Хід роботи", а продукти реакції були записані в графі "Спостереження". Особисті

спостереження перебігу реакції записують в момент виконання досліду. В кінці кожного досліду або лабораторної роботи записують короткі висновки.

1. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЕ ВЧЕННЯ. ЗАКОН ЕКВІВАЛЕНТІВ

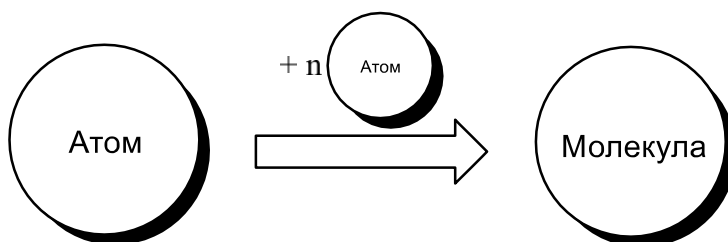
Атом – це найменша хімічно неподільна частинка, яка є носієм властивостей елемента.

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

Атоми сполучаються між собою, утворюючи хімічні сполуки відповідно до їх валентностей.

Валентність – здатність атома приєднувати певне число інших атомів.

Внаслідок утворення зв'язків між атомами утворюються *молекули* хімічних сполук.



де n - Валентність атому (для простої речовини, для складної значення від 1 до ∞)

Молекули – це угруповування атомів, сполучених між собою хімічними зв'язками і здатних до самостійного існування.

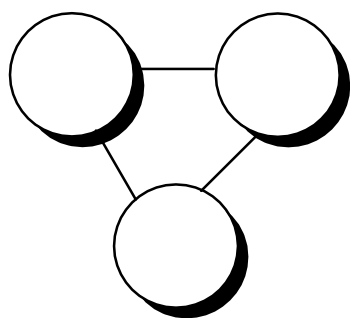
Молекули є носіями хімічних властивостей речовин. У хімічних реакціях відбувається руйнування одних зв'язків і утворення інших, тобто перетворення одних молекул на інші.

Проста речовина – це сукупність молекул, які сформовані атомами одного хімічного елемента.

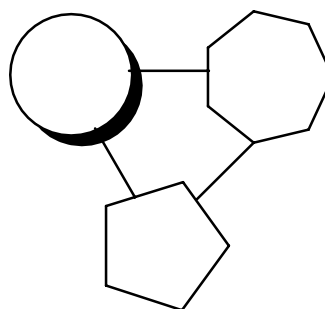
Наприклад: O₂, H₂, P, K, I₂, Fe.

Складна речовина – це сукупність молекул, які сформовані атомами декількох хімічних елементів.

Наприклад: CO₂, Fe₂O₃, Na₂CO₃, (NH₄)₂SO₄.



Проста речовина



Складна речовина

Відносна атомна маса – відношення маси атома до 1/12 маси ізотопу атому карбону ¹²₆C (позначається A_r).

Атомна маса є однією з основних характеристик хімічного елемента. Її експериментально визначають методом мас-спектроскопії.

Відносна молекулярна маса (позначається M_r) або маса однієї молекули, визначається як сума атомних мас всіх атомів, що входять до складу молекули речовини. *Молекулярна маса є однією з основних характеристик хімічної речовини.*

Атомна та молекулярна маса мають розмірність а.о.м. (атомна одиниця маси) або позначаються як безрозмірні.

Однак при виконанні реальних розрахунків користуватися масами атомів та молекул незручно, внаслідок їх надто малого значення. Тому в систему СІ була введена одиниця кількості речовини (*n*) – моль.

Моль – це одиниця кількості речовини, що містить стільки її структурних одиниць (молекул, атомів, іонів, електронів), скільки їх містить 12 г атомів ізотопу $^{12}_6\text{C}$.

Число структурних одиниць, яке містить 1 моль речовини має назву число Авогадро (N_A) та дорівнює $6,022 \cdot 10^{23}$. Масу 1 моль речовини в грамах, називають *молярною масою* (позначається M , розмірність $г/моль$). Розраховується як:

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

Отже, кількість речовини дорівнює співвідношенню маси речовини до її молярної маси:

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

Щоб знайти кількість речовини газу, вимірюють його об'єм V та приводять його до нормальних умов (0°C , $101\,325\text{ Па}$) V_0 . За нормальних умов 1 моль будь-якої газоподібної речовини займає 22,4 л. Це значення називають молярним об'ємом V_M^0 :

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

Якщо відома кількість речовини у певній порції речовини, можна розрахувати число частинок у ній:

$$N = n \cdot N_A$$

Під час хімічних перетворень, елементи взаємодіють між собою у чітко визначених масових співвідношеннях. Таке відношення називають *еквівалентним* та вводять поняття *еквівалент*:

Еквівалент елемента (z) – це частка атома, що припадає на одиницю валентності, тобто $z(x) = 1/\text{Валентність}$.

Або **еквівалент елемента** – це частка атома, що припадає на один хімічний зв'язок.

Наприклад: еквівалент ($z(N)$) Нітрогену в сполуках N_2O (валентність 1), NO (валентність 2), NO_2 (валентність 4) становить відповідно 1, $\frac{1}{2}$ та $\frac{1}{4}$.

Або **еквівалент сполуки у хімічній реакції** – це така кількість цієї сполуки, що взаємодіє з одним еквівалентом іншої речовини.

Наприклад: еквівалент ортофосфорної кислоти H_3PO_4 ($z(H_3PO_4)$) становить $\frac{1}{3}$, оскільки внаслідок дисоціації, може утворитися 3 йони H^+ , водночас якщо ми говоримо про еквівалент Фосфору у цій сполуці ($z(P)$) то він складатиме $\frac{1}{5}$, оскільки валентність Фосфору у цій сполуці 5.

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

Або **еквівалентна маса** – це частина атомної маси, що припадає на одиницю валентності:

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

Молярна маса еквівалентів чисельно дорівнює еквівалентній масі і виражається у грам-еквівалент на моль ($g\text{-екв/моль}$)

З поняття еквіваленту та еквівалентної маси випливає **закон еквівалентів:**
Маси речовин, що реагують, відносяться між собою, як молярні маси їх еквівалентів:

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

Закони для хімічних перетворень було сформульовано протягом всього багато тисячолітнього розвитку науки. Закони, що розглядались в шкільному курсі хімії, є тією основою, на якій базується запис хімічних рівнянь і всі стехіометричні розрахунки. Тому в даному розділі ми коротко їх розглянемо.

Контрольні питання та задачі

Завдання для домашньої підготовки

Предмет та завдання хімії. Перспективи розвитку хімії та проблеми екології. Основні поняття хімії: атом, елемент, проста речовина, алотропія, молекула. Атомні та молекулярні маси. Моль як одиниця кількості речовини. Молярна маса. Закон еквівалентів. Еквівалент та кількість речовини еквіваленту елементу. Молярна маса еквівалентів елементу. Визначення еквівалентів складних речовин.

Завдання 1

Для наведеного в умові газу розрахуйте: а) відносну молекулярну масу; б) молярну масу; в) масу однієї молекули; г) масу та об'єм (н.у.) наведеної кількості газу:

- 1) 0,31 моль C_2H_6 . 2) 0,21 моль CH_4 . 3) 0,36 моль N_2O . 4) 0,17 моль Br_2 .
- 5) 6,25 моль CO . 6) 0,7 моль B_2H_6 . 7) 0,75 моль C_3H_6 . 8) 0,41 моль C_2H_6 .
- 9) 0,25 моль CH_4 . 10) 0,86 моль N_2O . 11) 0,27 моль Br_2 . 12) 9,25 моль CO .
- 13) 0,79 моль B_2H_6 . 14) 0,25 моль C_3H_6 . 15) 0,38 моль C_2H_6 . 16) 0,26 моль CH_4 .
- 17) 0,16 моль N_2O . 18) 0,17 моль Cl_2 . 19) 9,25 моль NO . 20) 0,37 моль B_2H_6 .
- 21) 0,79 моль C_3H_6 . 22) 0,34 моль C_2H_6 . 23) 0,91 моль CH_4 . 24) 0,46 моль N_2O .
- 25) 0,57 моль Cl_2 .

Завдання 2

Маса газу об'ємом 5,6 л (н.у.) наведена нижче. Розрахуйте: а) відносну молекулярну масу; б) молярну масу; в) масу однієї молекули; г) число молекул у цьому об'ємі:

- 1) 16 г. 2) 4 г. 3) 9,5 г. 4) 18,0 г. 5) 12,5 г. 6) 11,0 г. 7) 41,75 г. 8) 19 г. 9) 14 г.
- 10) 91,5 г. 11) 28,0 г. 12) 72,5 г. 13) 61,0 г. 14) 71,75 г. 15) 16,9 г. 16) 0,52 г.
- 17) 4,8 г. 18) 9,15 г. 19) 18,08 г. 20) 12,75 г. 21) 11,05 г. 22) 6,75 г. 23) 1,6 г.
- 24) 4,32 г. 25) 9,75 г.

Завдання 3

До складу природних газів, які використовують як паливо, може входити етан C_2H_6 . Відповідно до рівняння згоряння $2C_2H_6 + 7O_2 = 4CO_2 + 6H_2O$ розрахуйте:

- 1) Кількість речовини, об'єм (н.у.) і масу кисню, який витрачається на спалювання 1,1 моль етану.
- 2) Кількість речовини, масу та об'єм (н.у.) етану, який згорів, якщо витрачено 0,15 моль кисню.
- 3) Кількість речовини, масу та об'єм (н.у.) кисню, який витрачено при спалюванні 3,12 л (н.у.) етану.
- 4) Кількість речовини, масу та об'єм етану, який згорів, якщо витрачено 2,1 л (н.у.) кисню.
- 5) Об'єм етану та об'єм кисню, які витрачаються, якщо внаслідок горіння утворилось 0,45 моль оксиду вуглецю (IV).
- 6) Кількість речовини, масу та об'єм (н.у.) оксиду вуглецю (IV), який утворився внаслідок спалювання 0,95 г етану.
- 7) Кількість речовини, масу та об'єм (н.у.) оксиду вуглецю (IV), який утворився при спалюванні 2,08 л (н.у.) етану.
- 8) Кількість речовини, об'єм (н.у.) і масу кисню, який витрачається на спалювання 41 моль етану.
- 9) Кількість речовини, масу та об'єм (н.у.) етану, який згорів, якщо витрачено 40,5 моль кисню.
- 10) Кількість речовини, масу та об'єм (н.у.) кисню, який витрачено при спалюванні 23,2 л (н.у.) етану.
- 11) Кількість речовини, масу та об'єм етану, який згорів, якщо витрачено 0,21 л (н.у.) кисню.
- 12) Об'єм етану та об'єм кисню, які витрачаються, якщо внаслідок горіння утворилось 20,5 моль оксиду вуглецю (IV).
- 13) Кількість речовини, масу та об'єм (н.у.) оксиду вуглецю (IV), який утворився внаслідок спалювання 19,5 г етану.

- 14) Кількість речовини, масу та об'єм (н.у.) оксиду вуглецю (IV), який утворився при спалюванні 12,8 л (н.у.) етану.
- 15) Кількість речовини, об'єм (н.у.) і масу кисню, який витрачається на спалювання 31 моль етану.
- 16) Кількість речовини, масу та об'єм (н.у.) етану, який згорів, якщо витрачено 0,95 моль кисню.
- 17) Кількість речовини, масу та об'єм (н.у.) кисню, який витрачено при спалюванні 7,2 л (н.у.) етану.
- 18) Кількість речовини, масу та об'єм етану, який згорів, якщо витрачено 12 л (н.у.) кисню.
- 19) Об'єм етану та об'єм кисню, які витрачаються, якщо внаслідок горіння утворилось 20,5 моль оксиду вуглецю (IV).
- 20) Кількість речовини, масу та об'єм (н.у.) оксиду вуглецю (IV), який утворився внаслідок спалювання 15 г етану.
- 21) Кількість речовини, масу та об'єм (н.у.) оксиду вуглецю (IV), який утворився при спалюванні 2,23 л (н.у.) етану.
- 22) Кількість речовини, об'єм (н.у.) і масу кисню, який витрачається на спалювання 7,6 моль етану.
- 23) Кількість речовини, масу та об'єм (н.у.) етану, який згорів, якщо витрачено 19,6 моль кисню.
- 24) Кількість речовини, масу та об'єм (н.у.) кисню, який витрачено при спалюванні 17,2 л (н.у.) етану.
- 25) Кількість речовини, масу та об'єм етану, який згорів, якщо витрачено 5,4 л (н.у.) кисню.

Завдання 4

Для наведених нижче сполук заповніть таблицю:

Формула Сполуки	Число еквівалентності елемента, що підкреслений у формулі	Еквівалент елемента	Молярна маса еквівалентів елементів

1) $\underline{\text{KCrO}_2}$, $\underline{\text{K}_2\text{CrO}_4}$, $\underline{\text{CrSO}_4}$. 2) $\underline{\text{KMnO}_4}$, $\underline{\text{K}_2\text{MnO}_4}$, $\underline{\text{Mn}_2\text{O}_3}$. 3) $\underline{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}$, $\underline{\text{CaFeO}_4}$, $\underline{\text{FeO}}$.
 4) $\underline{\text{KClO}_4}$, $\underline{\text{Cl}_2\text{O}}$, $\underline{\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2}$. 5) $\underline{\text{KNO}_2}$, $\underline{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}$, $\underline{\text{NO}_2}$. 6) $\underline{\text{NaAsO}_3}$, $\underline{\text{Na}_3\text{AsO}_3}$, $\underline{\text{As}_2\text{O}_5}$.
 7) $\underline{\text{Na}_2\text{SiO}_3}$, $\underline{\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5}$, $\underline{\text{SiO}}$. 8) $\underline{\text{Na}_2\text{TiO}_3}$, $\underline{\text{TiSO}_4}$, $\underline{\text{TiCl}_3}$. 9) $\underline{\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7}$, $\underline{\text{NaPO}_3}$, $\underline{\text{PH}_3}$.
 10) $\underline{\text{HAuCl}_4}$, $\underline{\text{Au}_2\text{O}}$, $\underline{\text{Au}(\text{OH})_3}$. 11) $\underline{\text{KCr}(\text{OH})_4}$, $\underline{\text{CaCrO}_4}$, $\underline{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$. 12) $\underline{\text{K}_2\text{SO}_3}$, $\underline{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7}$,
 $\underline{\text{SCl}_2}$. 13) $\underline{\text{Na}_2\text{FeO}_4}$, $\underline{\text{NaFeO}_2}$, $\underline{\text{Fe}(\text{NO}_3)_2}$. 14) $\underline{\text{KCrO}_2}$, $\underline{\text{K}_2\text{CrO}_4}$, $\underline{\text{CrSO}_4}$. 15) $\underline{\text{KMnO}_4}$,
 $\underline{\text{K}_2\text{MnO}_4}$, $\underline{\text{Mn}_2\text{O}_3}$. 16) $\underline{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}$, $\underline{\text{CaFeO}_4}$, $\underline{\text{FeO}}$. 17) $\underline{\text{KClO}_4}$, $\underline{\text{Cl}_2\text{O}}$, $\underline{\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2}$. 18)
 $\underline{\text{KNO}_2}$, $\underline{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}$, $\underline{\text{NO}_2}$. 19) $\underline{\text{NaAsO}_3}$, $\underline{\text{Na}_3\text{AsO}_3}$, $\underline{\text{As}_2\text{O}_5}$. 20) $\underline{\text{Na}_2\text{SiO}_3}$, $\underline{\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5}$, $\underline{\text{SiO}}$.
 21) $\underline{\text{Na}_2\text{TiO}_3}$, $\underline{\text{TiSO}_4}$, $\underline{\text{TiCl}_3}$. 22) $\underline{\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7}$, $\underline{\text{NaPO}_3}$, $\underline{\text{PH}_3}$. 23) $\underline{\text{HAuCl}_4}$, $\underline{\text{Au}_2\text{O}}$,
 $\underline{\text{Au}(\text{OH})_3}$. 24) $\underline{\text{KCr}(\text{OH})_4}$, $\underline{\text{CaCrO}_4}$, $\underline{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$. 25) $\underline{\text{K}_2\text{SO}_3}$, $\underline{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7}$, $\underline{\text{SCl}_2}$.

Завдання 5

- 1) В якій масі CO_2 міститься $1,12 \cdot 10^{24}$ молекул?
- 2) Поясніть, де міститься більше атомів: в 15 г магнію чи в 15 г вуглецю?
- 3) Розрахуйте масу 12 л кисню (н.у.), кількість речовини та число молекул кисню в цьому об'ємі.
- 4) Маса 520 мл газу (н.у.) становить 1,18 г. Знайдіть його молярну масу та масу однієї молекули.
- 5) Обчисліть молярну масу газу, 6 г якого займає об'єм 7 л при температурі 750 К і тиску 83,1 кПа ($R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$).
- 6) 13 г металу взаємодіє з 11,64 г сірки. Визначте молярну масу еквівалентів металу (валентність сульфуру у продукті реакції дорівнює II).
- 7) В якій масі CO_2 міститься $21,2 \cdot 10^{24}$ молекул?
- 8) Поясніть, де міститься більше атомів: в 41 г магнію чи в 41 г вуглецю?
- 9) Розрахуйте масу 17 л кисню (н.у.), кількість речовини та число молекул кисню в цьому об'ємі.
- 10) Маса 5 мл газу (н.у.) становить 1,62 г. Знайдіть його молярну масу та масу однієї молекули.
- 11) Обчисліть молярну масу газу, 6 г якого займає об'єм 17 л при температурі 750 К і тиску 83,1 кПа ($R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$).
- 12) 5 г металу взаємодіє з 1,604 г сірки. Визначте молярну масу еквівалентів металу (валентність сульфуру у продукті реакції дорівнює II).
- 13) В якій масі CO_2 міститься $11,2 \cdot 10^{24}$ молекул?

- 14) Поясніть, де міститься більше атомів: в 12 г магнію чи в 12 г вуглецю?
- 15) Розрахуйте масу 0,1 л кисню (н.у.), кількість речовини та число молекул кисню в цьому об'ємі.
- 16) Маса 0,5 л газу (н.у.) становить 1,6 г. Знайдіть його молярну масу та масу однієї молекули.
- 17) Обчисліть молярну масу газу, 2 г якого займає об'єм 5 л при температурі 750 К і тиску 83,1 кПа ($R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$).
- 18) 13 г металу взаємодіє з 1,4 г сірки. Визначте молярну масу еквівалентів металу (валентність сульфору у продукті реакції дорівнює II).
- 19) В якій масі CO_2 міститься $2 \cdot 10^{24}$ молекул?
- 20) Поясніть, де міститься більше атомів: в 18 г магнію чи в 18 г вуглецю?
- 21) Розрахуйте масу 16 л кисню (н.у.), кількість речовини та число молекул кисню в цьому об'ємі.
- 22) Маса 90 мл газу (н.у.) становить 1,1 г. Знайдіть його молярну масу та масу однієї молекули.
- 23) Обчисліть молярну масу газу, 26 г якого займає об'єм 7,1 л при температурі 750К і тиску 83,1 кПа ($R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$).
- 24) 93 г металу взаємодіє з 81,64 г сірки. Визначте молярну масу еквівалентів металу (валентність сульфору у продукті реакції дорівнює II).
- 25) В якій масі NO_2 міститься $2 \cdot 10^{21}$ молекул?

2.

СТЕХІОМЕТРИЧНІ ЗАКОНИ ХІМІЇ

Перший закон – закон збереження маси при хімічних перетвореннях. Його іноді називають законом Ломоносова – Лавуазьє.

Він формулюється так: “Маса всіх речовин, що вступили в реакцію, завжди дорівнює масі всіх продуктів реакції”. Експериментально він був підтверджений в дослідах по окисненню ртуті та свинцю в запаяній реторті: Зважуючи реторту з металом, потім прожарюючи до утворення оксиду ($2\text{Hg} + \text{O}_2 = 2\text{HgO}$) і зважуючи знову, встановили, що після прожарювання маса

збільшується, якщо реторта була відкритою, і залишається незмінною, якщо реторта попередньо була запаяна [1].

Закон збереження маси в свій час був одним з основних підтверджень гіпотези про атомну структуру речовини: атоми при хімічних перетвореннях не змінюються, а лише з'єднуються в інших співвідношеннях. Атомна гіпотеза затвердилась після відкриття двох інших фундаментальних законів хімії.

Другий закон – закон Авогадро. Передумовою були експерименти з реакціями газів (Гей-Люссак і Гумбольдт, 1805). Ці вчені встановили, що об'єми газів, що вступають в реакцію, відносяться між собою як цілі числа [1].

Наприклад:

- 1 об. Оксигену + 2 об. Гідрогену = 2 об. водяної пари;
- 1 об. Хлору + 1 об. Гідрогену = 2 об. хлороводню;
- 1 об. Нітрогену + 3 об. Гідрогену = 2 об. аміаку.

Для пояснення цих дослідів, Авогадро в 1811 р. висунув гіпотезу:

В рівних об'ємах різних газів при однаковому тиску і температурі міститься рівна кількість частинок (молекул).

Тобто, Авогадро вперше відчув різницю між атомом та молекулою і припустив, що в газах присутні не окремі атоми, а їх зв'язані групи [2]. Це була нова на той час думка, та ясно, що не всі її зрозуміли і підтримали одразу. Але зрештою вона стала видатним законом хімії, тому, що вперше встановила можливість правильного запису рівнянь хімічних реакцій.

Закон Авогадро, та його наслідки стали можливими завдяки вивченню реакцій за участі газів. Взагалі при вивченні газів та їх реакцій був зібраний видатний матеріал для встановлення основних понять та законів хімії. Тому корисно пригадати основні газові закони.

По-перше, відзначимо, що емпіричні співвідношення для об'ємів реагуючих газів, які згадували, не є абсолютно точними – вони виконуються тим краще, чим менший тиск та вища температура [1]. В такому випадку

кажуть, що газ знаходиться в стані, близькому до *ідеального*. А *ідеальним* називається газ, для якого закони, що ми зараз пригадаємо, виконуються точно:

Закон Бойля-Маріотта: При постійній температурі тиск газу обернено пропорційний його об'єму: $pV = \text{const} (t = \text{const})$.

Закон Гей-Люссака: При постійному тиску об'єм газу пропорційний температурі: $V = V_0(1 + \alpha t)$.

Узагальнений закон – рівняння стану ідеального газу, що зв'язує всі 3 параметри $((p, t, V))$ - відомий як рівняння Клапейрона:

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

Скориставшись поняттям про кількість речовини, рівняння стану ідеального газу запишеться у вигляді:

$$\frac{pV}{T} = \nu R = \frac{m}{M} R$$

В такому вигляді – це є рівняння Менделєєва-Клапейрона. Тут $\nu = \frac{m}{M}$ - кількість молів газу, m – маса газу, а M – його відносна молекулярна маса. В цьому рівнянні константа R називається *універсальною фізичною сталою*. Варто пам'ятати, що в системі СІ одиницею кількості речовини є не моль, а кіломоль. Тоді універсальна газова стала $R = 8.314 \text{ кДж/К} \cdot \text{моль}$.

Відповідно до закону Авогадро, один моль будь-якого газу займає однаковий об'єм (звичайно, при однаковому тиску і температурі) і містить однакову кількість молекул. Кількість молекул в 1 молі речовини називається **числом Авогадро** і є однією з фундаментальних констант природи. Перше його експериментальне визначення виконав німецький вчений Лошмідт в 1865 році: $N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ ($(6.02252 \pm 0.00009) \cdot 10^{23}$). Число Авогадро і універсальна газова стала зв'язані співвідношенням: $R = kN_A$, де $k = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$ – ще одна фундаментальна константа, яка називається стала Больцмана. Також до основних законів хімії можна додати закон кратних відношень та закон сталості складу.

Закон сталості складу

Існує кілька формулювань:

Ж.Пруст, 1808 р.: “Від одного полюсу землі до іншого сполуки мають однаковий склад і однакові властивості”

або сучасні: Відношення мас елементів або мас груп елементів, що входять до складу хімічної сполуки, завжди постійне, незалежно від способу отримання сполуки.

Можливо і так: *Всяка хімічно чиста (або індивідуальна) сполука має постійний склад і властивості.*

На початку 19 ст., не всі хіміки підтримували цей закон. Наприклад, широко відома полеміка Дальтона з його сучасником, знаменитим французьким хіміком Бертоле. Останній допускав можливість існування сполук з різним співвідношенням мас елементів та однаковими властивостями [1, 2].

Зрештою, точка зору Дальтона перемогла. Але, як це нерідко буває, згодом виявилось, що Бертоле також був правий – частково. Вже в кінці 19 – на початку 20-го сторіччя були відкриті так звані нестехіометричні сполуки, в яких співвідношення елементів варіюється іноді в доволі широких межах. Такі сполуки були названі *бертолідами*, а класичні сполуки з фіксованим складом дістали назву *дальтоніди*.

Закон кратних відношень

Якщо два елементи утворюють *декілька* хімічних сполук, то маси одного з цих елементів, що приходяться на одиницю маси іншого в цих сполуках відносяться між собою як *прості цілі числа*.

Наприклад: Нітроген та Оксиген утворюють 5 сполук, де на 1 мас. частину Нітрогену приходиться, відповідно:

№	I	II	III	IV	V
$b=O/N$	0,57	1,14	1.71	2.28	2.85
b_i/b_1	1	2	3	4	5
Формула	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_5

Зараз цей закон нам здається тривіальним, бо можливо написати формули цих оксидів, з якої, вочевидь, такі співвідношення випливають [1]. Але в часи Дальтона цей закон, наряду з законом сталості складу та збереження маси, був покладений в основу розробки атомістичних уявлень про природу речовини.

Древній грек Демокріт вперше ввів поняття “атом” у V ст. до нашої ери. Він міркував так: Беремо яблуко, розрізаємо його на 2 частини. Половинку знову ділимо надвоє, далі ділимо четвертинку і так далі. І виникає запитання – чи є межа цьому поділу, чи його можна продовжувати до нескінченності? Демокріт відповів: так, межа є – зрештою, ми дійдемо до настільки малої частинки, яку вже далі ділити неможливо, та назвав цю частинку “*атомос*”, що в перекладі з грецької значить “неподільний”.

Заслуга введення поняття атома в хімічну науку, безумовно, належить Джону Дальтону. Він приписав кожному елементу певну відносну масу. Далі, використовуючи закон кратних відношень, можна побудувати шкалу атомних мас, якщо масу одного з елементів умовно прийняти за одиницю [1, 2]. За одиницю Дальтон обрав масу атома Гідрогену і розрахував відносні атомні маси відомих на той час елементів.

Не всі значення мас були вірними, тому що на той час ще не було сформульоване поняття еквіваленту та еквівалентної маси. Наприклад, Дальтон вважав, що формула води HO , а оскільки маси Гідрогену та Оксигену на утворення молекули води співвідносились як $1/8$, то і атомна маса Оксигену була прийнята 8. виправити ці помилки стало можливим після відкриття іншого видатного закону Авогадро.

Рівняння Менделєєва-Клапейрона містить дві константи (M та R) та 4 параметри, що можуть змінюватися (p, V, T, m) [1, 2]. Газова константа відома, а молекулярна маса сполуки може бути невідома, якщо це нова сполука. Користуючись цим рівнянням, її можна визначити. Основна ідея таких визначень - два чи три параметри фіксуються, інші вимірюються так, щоб усі параметри, крім M , були відомі. Тоді значення M може бути обчислене. Є три

різновидності методу визначення молекулярних мас на принципі використання рівняння стану ідеального газу:

- 1) Метод Дюма: $T, p, V = const$; m вимірюється;
- 2) Метод Гей-Люссака – Гоффмана: $T, m = const$; p, V вимірюється;
- 3) Метод Майєра: $T, p, m = const$; V вимірюється.

Контрольні питання та задачі

Завдання для домашньої підготовки

Закони збереження маси речовини, сталості складу. Межі їх застосування, пояснення з позиції атомно-молекулярного вчення. Закон Авогадро та наслідки цього закону. Молярний об'єм газу. Поняття про відносну густину газу. Способи визначення молекулярних мас газоподібних речовин.

Завдання 1

Для наведеного нижче газу розрахуйте: а) відносну молекулярну масу; б) молярну масу; в) масу однієї молекули; г) кількість цієї речовини в наведеному об'ємі газу (н.у.):

- 1) 5,16 л NH_3 . 2) 3,02 л NO_2 . 3) 13,4 л H_2S . 4) 2,38 л SO_2 . 5) 16,38 л HCl .
- 6) 9,76 л C_2H_4 . 7) 22,6 л SiH_4 . 8) 7,6 л NH_3 . 9) 43,2 л NO_2 . 10) 9,4 л H_2S .
- 11) 62,8 л SO_2 . 12) 11,8 л HCl . 13) 0,6 л C_2H_4 . 14) 25,6 л SiH_4 . 15) 17,6 л NH_3 .
- 16) 3,28 л NO_2 . 17) 0,4 л H_2S . 18) 8,81 л SO_2 . 19) 5,9 л HCl . 20) 0,69 л C_2H_4 .
- 21) 32,6 л SiH_4 . 22) 0,28 л NO_2 . 23) 33,4 л H_2S . 24) 2,18 л SO_2 . 25) 1,811 л HCl .

Завдання 2

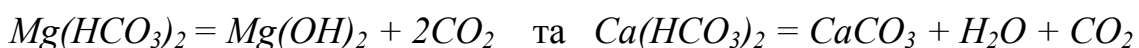
Визначте: а) відносну молекулярну масу; б) молярну масу; в) масу однієї молекули; г) масу 1 л газу (н.у.), якщо відомо:

- 1) Густина газу за киснем 0,51. 2) Густина газу за повітрям 2,02.
- 3) Густина газу за воднем 13,03. 4) Газ, важчий за повітря у 1,45 рази.
- 5) Газ, важчий за водень у 5 разів. 6) Газ, важчий за азот у 1,65 рази.
- 7) Газ, важчий за кисень у 7 разів. 8) Густина газу за киснем 0,85.
- 9) Густина газу за повітрям 2,09. 10) Густина газу за воднем 13,01.
- 11) Газ, важчий за повітря у 1,52 рази. 12) Газ, важчий за водень у 3 разів.
- 13) 14) Газ, важчий за азот у 14,5 рази. 15) Газ, важчий за кисень у 5 разів.
- 16) Густина газу за киснем 0,65. 17) Газ, важчий за повітря у 1,54 рази.

- 18) Густина газу за повітрям 2,07. 19) Густина газу за воднем 13,08.
20) Газ, важчий за повітря у 1,59 рази. 21) Газ, важчий за водень у 10 разів.
22) Газ, важчий за азот у 11,5 рази. 23) Газ, важчий за кисень у 2 разів.
24) Густина газу за киснем 0,35. 25) Густина газу за повітрям 2,04.

Завдання 3

Твердість води, обумовлену присутністю гідрокарбонатів кальцію та магнію, можна усунути при кип'ятінні води, тому що гідрокарбонати термічно нестійкі і розкладаються згідно реакцій:



Визначте:

- 1) Об'єм (н.у.) і масу оксиду вуглецю (IV), який з'являється, якщо утворилося 2,9 г гідроксиду магнію $\text{Mg}(\text{OH})_2$.
- 2) Об'єм (н.у.) і масу оксиду вуглецю (IV), якщо утворилося 2,5 г карбонату кальцію CaCO_3 .
- 3) Кількість речовини і масу гідроксиду магнію, якщо утворилось 5,06 л (н.у.) оксиду вуглецю (IV).
- 4) Кількість речовини і масу гідроксиду магнію, якщо утворилось 3,03 г оксиду вуглецю (IV).
- 5) Кількість речовини і масу гідроксиду магнію, якщо утворилось 0,25 моль оксиду вуглецю (IV).
- 6) Масу та об'єм (н.у.) оксиду вуглецю (IV), якщо утворилось 8,7 г гідроксиду магнію.
- 7) Кількість речовини і масу гідрокарбонату магнію $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, якщо утворилось 1,18 г оксиду вуглецю (IV).
- 8) Об'єм (н.у.) і масу оксиду вуглецю (IV), який з'являється, якщо утворилося 2,91 г гідроксиду магнію $\text{Mg}(\text{OH})_2$.
- 9) Об'єм (н.у.) і масу оксиду вуглецю (IV), якщо утворилося 2,52 г карбонату кальцію CaCO_3 .
- 10) Кількість речовини і масу гідроксиду магнію, якщо утворилось 5,36 л (н.у.) оксиду вуглецю (IV).
- 11) Кількість речовини і масу гідроксиду магнію, якщо утворилось 3,43 г оксиду вуглецю (IV).

- 12) Кількість речовини і масу гідроксиду магнію, якщо утворилось 0,525 моль оксиду вуглецю (IV).
- 13) Масу та об'єм (н.у.) оксиду вуглецю (IV), якщо утворилось 8,67 г гідроксиду магнію.
- 14) Кількість речовини і масу гідрокарбонату магнію $Mg(HCO_3)_2$, якщо утворилось 1,78 г оксиду вуглецю (IV).
- 15) Об'єм (н.у.) і масу оксиду вуглецю (IV), який з'являється, якщо утворилося 2,98 г гідроксиду магнію $Mg(OH)_2$.
- 16) Об'єм (н.у.) і масу оксиду вуглецю (IV), якщо утворилося 2,95 г карбонату кальцію $CaCO_3$.
- 17) Кількість речовини і масу гідроксиду магнію, якщо утворилось 5,61 л (н.у.) оксиду вуглецю (IV).
- 18) Кількість речовини і масу гідроксиду магнію, якщо утворилось 3,032 г оксиду вуглецю (IV).
- 19) Кількість речовини і масу гідроксиду магнію, якщо утворилось 0,235 моль оксиду вуглецю (IV).
- 20) Масу та об'єм (н.у.) оксиду вуглецю (IV), якщо утворилось 8,47 г гідроксиду магнію.
- 21) Кількість речовини і масу гідрокарбонату магнію $Mg(HCO_3)_2$, якщо утворилось 1,58 г оксиду вуглецю (IV).
- 22) Об'єм (н.у.) і масу оксиду вуглецю (IV), який з'являється, якщо утворилося 2,96 г гідроксиду магнію $Mg(OH)_2$.
- 23) Об'єм (н.у.) і масу оксиду вуглецю (IV), якщо утворилося 2,57 г карбонату кальцію $CaCO_3$.
- 24) Кількість речовини і масу гідроксиду магнію, якщо утворилось 5,816 л (н.у.) оксиду вуглецю (IV).
- 25) Кількість речовини і масу гідроксиду магнію, якщо утворилось 9,03 г оксиду вуглецю (IV).

Завдання 4

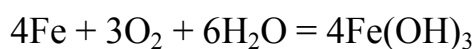
Для одержання водню в лабораторії використовують реакцію між активним металом та розведеною сульфатною або соляною кислотою. Складіть рівняння реакції та визначте масу, кількість речовини та об'єм водню (н.у.), який утворився внаслідок взаємодії:

- 1) 5,01 г алюмінію з соляною кислотою.
- 2) 18,02 г алюмінію з соляною кислотою.
- 3) 3,03 г алюмінію з сульфатною кислотою.

- 4) 9,04 г алюмінію з сульфатною кислотою.
- 5) 0,25 моль алюмінію з соляною кислотою.
- 6) 0,16 моль алюмінію з сульфатною кислотою.
- 7) 0,74 моль алюмінію з соляною кислотою.
- 8) 5,0 г алюмінію з соляною кислотою.
- 9) 11,0 г алюмінію з соляною кислотою.
- 10) 2,03 г алюмінію з сульфатною кислотою.
- 11) 3,04 г алюмінію з сульфатною кислотою.
- 12) 40,2 моль алюмінію з соляною кислотою.
- 13) 50,1 моль алюмінію з сульфатною кислотою.
- 14) 60,4 моль алюмінію з соляною кислотою.
- 15) 5,07 г алюмінію з соляною кислотою.
- 16) 8,08 г алюмінію з соляною кислотою.
- 17) 9,09 г алюмінію з сульфатною кислотою.
- 18) 1,09 г алюмінію з сульфатною кислотою.
- 19) 20,2 моль алюмінію з соляною кислотою.
- 20) 30,1 моль алюмінію з сульфатною кислотою.
- 21) 0,44 моль алюмінію з соляною кислотою.
- 22) 5,055 г алюмінію з соляною кислотою.
- 23) 68,0 г алюмінію з соляною кислотою.
- 24) 73,0 г алюмінію з сульфатною кислотою.
- 25) 89,08 г алюмінію з сульфатною кислотою.

Завдання 5

Процес корозії сталі у вологому повітрі можна умовно відобразити хімічним рівнянням:



Визначте:

- 1) Кількість речовини, масу та об'єм (н.у.) кисню, який брав участь у реакції, якщо утворилося 11,14 г гідроксиду заліза (III).
- 2) Кількість речовини, масу та об'єм кисню (н.у.), який брав участь у реакції руйнування 5,26 г заліза.
- 3) Кількість речовини, масу та об'єм кисню (н.у.), який брав участь у реакції руйнування 11,32 г заліза.
- 4) Кількість речовини та масу гідроксиду заліза (III), якщо у реакції брало участь 2,48 л (н.у.) кисню.

- 5) *Кількість речовини та масу заліза, якщо у реакції брав участь кисень об'ємом 1,58 л (н.у.).*
- 6) *Кількість речовини та масу заліза, якщо у реакції брало участь 16,68 л кисню (н.у.).*
- 7) *Кількість речовини, масу та об'єм кисню (н.у.), який брав участь у реакції, якщо утворилося 32,71 г гідроксиду заліза (III).*
- 8) *Кількість речовини, масу та об'єм (н.у.) кисню, який брав участь у реакції, якщо утворилося 11,84 г гідроксиду заліза (III).*
- 9) *Кількість речовини, масу та об'єм кисню (н.у.), який брав участь у реакції руйнування 5,96 г заліза.*
- 10) *Кількість речовини, масу та об'єм кисню (н.у.), який брав участь у реакції руйнування 31,12 г заліза.*
- 11) *Кількість речовини та масу гідроксиду заліза (III), якщо у реакції брало участь 2,822 л (н.у.) кисню.*
- 12) *Кількість речовини та масу заліза, якщо у реакції брав участь кисень об'ємом 13,8 л (н.у.).*
- 13) *Кількість речовини та масу заліза, якщо у реакції брало участь 46,8 л кисню (н.у.).*
- 14) *Кількість речовини, масу та об'єм кисню (н.у.), який брав участь у реакції, якщо утворилося 52,51 г гідроксиду заліза (III).*
- 15) *Кількість речовини, масу та об'єм (н.у.) кисню, який брав участь у реакції, якщо утворилося 16,46 г гідроксиду заліза (III).*
- 16) *Кількість речовини, масу та об'єм кисню (н.у.), який брав участь у реакції руйнування 16,17 г заліза.*
- 17) *Кількість речовини, масу та об'єм кисню (н.у.), який брав участь у реакції руйнування 28,282 г заліза.*
- 18) *Кількість речовини та масу гідроксиду заліза (III), якщо у реакції брало участь 39,893 л (н.у.) кисню.*
- 19) *Кількість речовини та масу заліза, якщо у реакції брав участь кисень об'ємом 4,84 л (н.у.).*
- 20) *Кількість речовини та масу заліза, якщо у реакції брало участь 65,85 л кисню (н.у.).*
- 21) *Кількість речовини, масу та об'єм кисню (н.у.), який брав участь у реакції, якщо утворилося 62,61 г гідроксиду заліза (III).*
- 22) *Кількість речовини, масу та об'єм (н.у.) кисню, який брав участь у реакції, якщо утворилося 17,74 г гідроксиду заліза (III).*

- 23) *Кількість речовини, масу та об'єм кисню (н.у.), який брав участь у реакції руйнування 86,8 г заліза.*
- 24) *Кількість речовини, масу та об'єм кисню (н.у.), який брав участь у реакції руйнування 19,29 г заліза.*
- 25) *Кількість речовини та масу гідроксиду заліза (III), якщо у реакції брало участь 12,18 л (н.у.) кисню.*

3. БУДОВА АТОМА

В основі законів хімії лежить поняття атома як найменшої структурної одиниці, цеглинки, що зберігає свою ідентичність в будь-яких хімічних перетвореннях. На попередньому етапі вивчення атома було відомо, що:

- 1) Атом складається з легких електронів, заряджених негативно, і з більш масивних утворень з позитивним зарядом;
- 2) Така система випромінює лінійчатий спектр [1].

Видатне всевітнє визнання дістала модель атома Бора. Положення, введені Бором:

- 1) «Планетарна модель хороша, тому що пояснює закони розсіяння α - частинок;
- 2) Планетарна модель знаходиться в протиріччі з законами класичної фізики – тим гірше для класичної фізики».

Бор приймає, що існує дискретна система орбіт, або енергетичних рівнів, на яких електрон енергію не випромінює, доки він там знаходиться.

Останнє слово квантової теорії на 1913 рік [2,3]: електрон *може поглинути або випустити квант електромагнітного випромінювання, тільки коли він перейде з однієї дозволеної орбіти на іншу*. Якщо енергія $E_1 > E_2$, то при перескоку з орбіти 1 на орбіту 2 випускається квант випромінювання (фотон) з енергією

$$h\nu = E_1 - E_2.$$

Бор уявив собі орбіти як кругові з радіусом, що задовольняє квантовій умові дискретності моменту кількості руху електрона:

$$mvr = \frac{nh}{2\pi},$$

де h – це вже знайома зі шкільного курсу хімії стала Планка, n – ціле додатне число, що дістало назву квантове число, r – радіус орбіти і v – швидкість електрона.

Загалом теорія Бора є узагальненням нових квантових понять і традиційних прийомів класичної механіки. Другий успіх теорії Бора – це пояснення лінійчатого спектру атома водню, вона мала видатний успіх [1]. В ній атом водню був уже стабільним (невідомо, правда, чому), а його спектр міг бути обчислений досить точно. Головним же недоліком моделі Бора була неможливість її застосування до складних багато електронних атомів – лише до атома Гідрогену. В моделі Бора електрон характеризується квантовим числом, що показує номер орбіти, на якій він знаходиться. Згодом виявилось, що цього недостатньо. Спектральні лінії елементів мали тонку структуру, тобто склалися з сукупності близько розміщених ліній – по-перше. По-друге, лінії спектру розщеплювалися в магнітному полі. Ідея квантування орбіт правильна, але необхідно не одно, а ще три квантових числа, для характеристики електрону.

Нові ідеї привели до порівняно простої і компактної математичної теорії – значно елегантнішої і менш громіздкої, ніж теорія Бора – Зоммерфельда. Оце і є *корпускулярно-хвильовий дуалізм*. Фотон окремо не хвиля, і не частинка, але одночасно має властивості і хвилі, і частинки.

В 1924 році Луї де Бройль поширив цей дуалізм не лише на фотони, а й на будь-які інші матеріальні об'єкти. Тобто, все, що переміщується в просторі, одночасно має властивості і хвилі, і частинки [1,2]. Формула Ейнштейна $E = mc^2$. Прирівнюємо ці два вирази для енергії частинки: $h\nu = mc^2$, чи в іншому вигляді $\frac{h\nu}{c} = mc$.

Добуток маси тіла на його швидкість – це імпульс – величина, що зберігається в механічних системах без тертя, подібно до механічної енергії.

Отже, для фотона $\frac{h\nu}{c} = p$. Довжина хвилі: $\lambda = \frac{c}{\nu}$, $\frac{h}{\lambda} = p$, або $\frac{h}{p} = \lambda$.

Ідея де Бройля полягала в тому, що остання формула справедлива для всіх матеріальних частинок, а не лише для фотона. Тоді імпульс $p = mV$, і

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mV}$$

Це і є рівняння де Бройля для довжини хвилі будь-якої матеріальної частинки, що рухається зі швидкістю V .

Стала Планка $h = 6.6 \cdot 10^{-34}$ Дж*с – дуже мала величина. Настільки мала, що для будь – яких макроскопічних тіл довжина їх хвилі буде в багато мільйонів разів менша, ніж навіть характерний розмір атома цього тіла. Значить, хвильовий характер переміщення може проявитися лише для мікрочастинок. Розрахунки показують, що довжина хвилі не дуже швидких електронів вже співставима з відстанями між атомами в кристалічній ґратці твердого тіла, а отже, їх хвильові властивості мають якимось проявлятися [3]. Дійсно, вже в 1927 році Девісон і Джермер відкрили явище дифракції електронів на кристалічній решітці металу. Це явище використовується в електронних мікроскопах і ряді інших методів вивчення структури твердого тіла.

Рівняння Шредінгера:

$$\nabla^2 \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_p) \Psi = 0,$$

де Ψ – хвильова функція або “псі” функція, h – стала Планка, m - , E – енергія електрону, E_p – потенціальна енергія електрону.

Вчені вважають, що в рівнянні є все – і періодична система елементів, і хімічний зв’язок, і структура твердого тіла і взагалі, може, вся хімія – треба тільки зуміти цю інформацію звідти витягнути [1,2] в кожному окремому випадку. Наслідки, що випливають з усього, по-перше, нова хвильова механіка

електрона оперує не такими звичними поняттями, як його орбіта чи траєкторія, а виключно хвильовими функціями електрона, що є розв'язками рівняння Шредінгера. Одне з основних положень цієї механіки полягає в тому, що принципово неможливо одночасно визначити точно і координату електрона, і його імпульс (чи швидкість). Це відображається в фундаментальній нерівності, що називається принципом невизначеності Гейзенберга: $\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{2\pi}$: якщо зменшити похибку у визначенні положення електрона, по збільшується похибка у визначенні імпульсу (швидкості) електрона і навпаки. Звідси випливає, що в цій механіці неможливе твердження, що електрон з певною швидкістю знаходиться в певному місці простору [1]. Отже, поняття траєкторії втрачає смисл. Що ж залишається? А нічого, крім хвильової функції, що є розв'язком рівняння Шредінгера.

Звичайно, уявити електрон у вигляді математичної функції неможливо, тому була вироблена така фізична картина: електрон зображується у вигляді розмитої хмари різної густини в різних точках простору. За міру цієї густини приймається квадрат модуля його хвильової функції, або *густина ймовірності* електрона. Зокрема, для єдиного електрона атома водню в незбудженому стані хвильова функція має сферичну симетрію. Образ хвильової функції називається *орбіталь*. Ця хмара, звичайно, розповсюджується до нескінченності, але ймовірність знаходження електрона при віддаленні від ядра падає дуже швидко. Тому графічно орбіталь зображується як область простору, в якій електрон знаходиться з ймовірністю 90%.

Для одноелектронного атому, тобто, для системи, що складається з ядра і одного електрона, одержані точні розв'язки рівняння Шредінгера [1,2,3]. Особливістю розв'язку подібних диференціальних рівнянь є те, що вони існують не при всіх значеннях енергії, що туди входять, а лише при дискретному наборі:

$$E = -\frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{h^2} \frac{1}{n^2},$$

що співпадає з енергіями дозволених Борівських орбіт. Отже, квантування енергії електрону в атомі безпосередньо впливає з рівняння Шредінгера.

Число n називається головним квантовим числом і характеризує енергетичний рівень електрона в атомі. Воно змінюється як натуральний ряд чисел (1,2,3, ...). Для $n = 1$ хвильова функція одна і має вигляд, зображений на рисунку 1. При $n > 1$ для кожного значення головного квантового числа вже існує не один, а кілька розв'язків у вигляді набору різних орбіталей при кожному фіксованому значенні n . Тобто, енергетичний рівень розщеплюється на підрівні, і цей факт відображається введенням другого квантового числа, l , що називається орбітальним. Воно характеризує геометричну форму орбіталей на підрівнях і змінюється від 0 до $n-1$ [1].

Орбіталі, що відповідають різним значенням $l = 0, 1, 2, 3$ мають буквенні позначення: s, p, d, f . В цій послідовності енергія їх зростає. Але вони відрізняються не тільки енергією, а перш за все формою електронної хмари (Рис.1). Для всіх s –орбіталей характерна проста сферична форма, а інші мають складнішу конфігурацію. Для p – орбіталей це щось подібне до об'ємної вісімки, d – орбіталь схожа вже на дві вісімки або складніша.

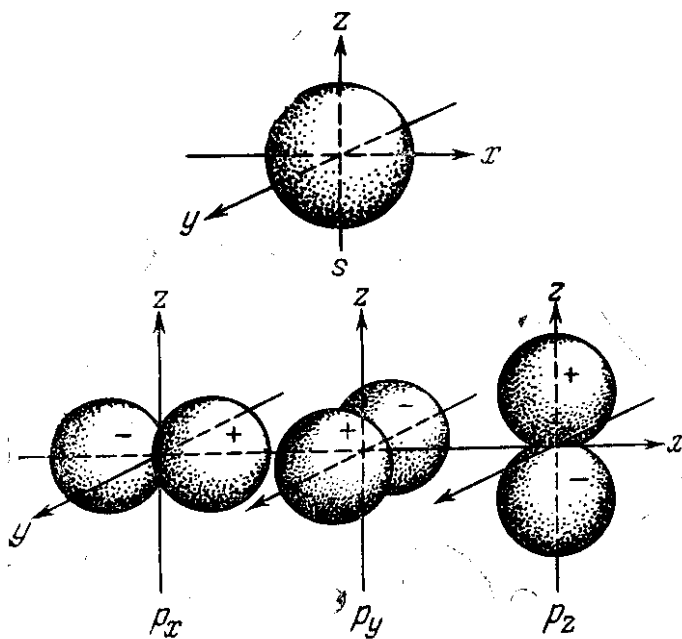


Рис. 1 Форма і просторова орієнтація s- та p- орбіталей.

Відносно 3-х координатних осей, наприклад, p – орбіталі можна розмістити трьома способами – і цьому відповідає три хвильові функції, що з'являються як розв'язки для кожного $l=1$, тобто, для кожної p – орбіталі. Їм відповідають однакові рівні енергії – в таких випадках говорять, що ці 3 орбіталі енергетично вироджені. Однак якщо атом помістити в магнітне поле, орбіталі стають енергетично нерівноцінними, оскільки орієнтовані по різному до напрямку цього поля – кажуть, що поле знімає виродження. Тому для характеристики взаємного розміщення орбіталей ввели третє квантове число, *магнітне*, що позначається буквою m . Воно може приймати значення від $-l$ до $+l$, а значить, приймати $2m+1$ значення [1].

Нарешті, з рівняння Шредінгера випливає, що навіть при однакових значеннях трьох квантових чисел хвильові функції з'являються парами – так звана симетрична і антисиметрична. Електрон поводить себе так, ніби він має власний момент кількості руху. Для характеристики цього явища ввели останнє квантове число – *спін*. Це число може приймати два значення: $+1/2$ і $-1/2$.

Принципи заповнення електронних оболонок атомів, що впливають з якісного аналізу рівняння Шредінгера [1, 2], можуть бути сформульовані так. *В атомі не може бути двох електронів з однаковими значеннями всіх 4-х квантових чисел (принцип Паулі).*

Цей принцип одразу дозволяє встановити ємність однієї орбіталі, підрівня і енергетичного рівня. Для орбіталі відрізняється лише спін, він приймає всього 2 значення, а тому максимальна ємність будь-якої орбіталі – 2 електрони. Підрівень з квантовим числом l може приймати $2(2l+1)$ електрон. Нарешті, на одному енергетичному рівні, що характеризується головним числом n може бути всього $2n^2$ електронів.

Варто знати: Ємність орбіталі = 2 електрони. Ємність орбіталей одного підрівня (орбітальне число l) = $2(2l+1)$ електрон. Ємність енергетичного рівня (головне квантове число n) = $2n^2$ електронів.

Електронні рівні і підрівні заповнюються в порядку зростання енергії цих рівнів. Іншими словами, енергія атома приймає мінімально можливе значення для даної кількості електронів. Це загальнофізичний принцип мінімуму енергії, справедливий не лише для квантової механіки. Порядок зростання енергії підрівнів для великих значень квантових чисел розрахувати безпосередньо з рівняння Шредінгера важко [1,2]. Порядок, відхиляється від очікуваної інтуїтивно залежності, коли спочатку заповнюються всі підрівні для якогось рівня з головним числом n , а потім – для рівня з $n+1$ і так далі.

Правило Клечковського (порядок заповнення електронних оболонок): Рівні і підрівні атомів заповнюються електронами в порядку зростання суми головного і орбітального квантових чисел ($n+l$). При однаковому значенні цієї суми заповнення підрівнів проходить в порядку зростання головного квантового числа n .

Правило Хунда: Атомні орбіталі в межах одного підрівня заповнюються спочатку всі одним електроном, а потім вже відбувається заповнення другим електроном. Це відбувається так, щоб сумарне спінове число було максимальним.

Для наглядного зображення цих правил користуються так званими електронно-структурними формулами. Вони зображують атом елемента у вигляді сукупності орбіталей, які позначаються квадратиками і називаються також квантовими комірками. Приклад зображено на рис.2 [1-3].

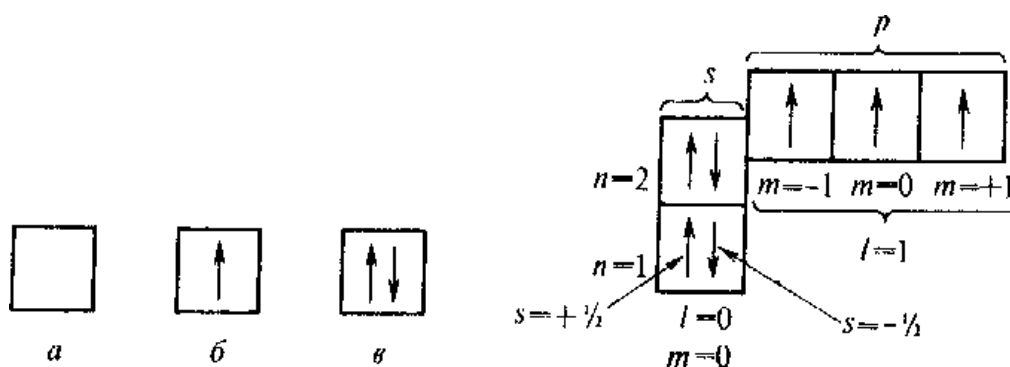


Рис. 2 Заповнення атомних орбіталей електронами.

Тепер легко зрозуміти причини *періодичності* хімічних властивостей елементів.

В 1869 році Д.І.Менделєєв так сформулював свій періодичний закон:

Властивості простих тіл, а також форми і властивості сполук елементів знаходяться в періодичній залежності від величини атомних мас елементів.

Значення періодичного закону полягає в тому, що він є дуже зручним інструментом систематизації і класифікації хімічної інформації [1-3]. Це дає можливість, наприклад, передбачати властивості ще не одержаних сполук, визначати напрямки цілеспрямованого пошуку сполук з наперед заданими властивостями. Періодичний закон, формалізовано у вигляді Періодичної таблиці елементів. Цей варіант називається короткоперіодним. Є ще довгоперіодний, його можливо знайти в підручнику з загальної або неорганічної хімії [1-3].

Довгоперіодний варіант менш компактний, зате більш наглядний. Його особливості такі: вся сукупність елементів розбивається на s-, p-, d- і f- елементи; s- елементи утворюють два вертикальних стовпці – групи; p- елементи – шість груп, d- елементи – 10 груп і f- елементи – 14 груп. В межах кожної групи спостерігається подібність елементів. Періоди дуже відрізняються по числу елементів, що до них входять: 1й – 2; 2й та 3й – 8; 4 й та 5 й – 18; 6-й – 32. Неметали утворюють компактний трикутник, в правому верхньому куті по границі В – Si – As – Те.

Короткоперіодний варіант більш компактний, він характеризується: f- елементи винесені в окрему підтаблицю. В кожному періоді, починаючи з четвертого (там, де з'являються d-підрівні), появляються два ряди. Групи елементів роздвоюються на основні і побічні підгрупи. Подібність елементів в різних підгрупах однієї групи дуже поверхнева. Восьма група має ще складнішу структуру. Елементи в ній розміщені тріадами, властивості елементів тріади в кожному періоді дуже схожі.

Отже, основними категоріями, що оперує Періодична система елементів, є: період; група; підгрупа (для короткої форми [1]).

Періодом називається ряд елементів, розміщених в порядку зростання атомних мас, в якому властивості елементів закономірно змінюються від лужного металу до галогену та інертного газу. Виключення – 1-й період.

Група – вертикальний стовпчик елементів, що мають подібні властивості. Група короткоперіодної таблиці містить дві підгрупи – головну і побічну. Як правило, максимальний № групи характеризує максимально можливий ступінь окиснення елементу.

Контрольні питання і задачі

Завдання 1 Використовуючи залежності електрона від головного квантового числа для атома водню, поясніть:

- а) на якому рівні I чи II електрон має більшу енергію?
 - б) в якому випадку виділяється квант з більшою енергією: при переході електрона з II рівня на I чи з III на II?
 - в) які рівні – II та III чи III та IV – більше відрізняються за енергією?
- Відповідь підтвердить відповідними розрахунками.

Завдання 2 Покажіть за допомогою схем, як розташовані електрони:

- а) на d-підрівні, якщо $\sum m_s = 0, 1$ та 2 ;
- б) на p-підрівні, якщо $\sum m_s = 0$ та 1 .

Завдання 3 Які з наведених в умові електронних конфігурацій не реалізуються? Відповідь обґрунтуйте за допомогою квантових чисел. $1p^3, 2p^3, 5s^2, 2d^2, 2d^{10}, 2p^{10}, 5d^6, 6p^6$.

Завдання 4 Які підрівні відповідають сумі $n + 1$: а) 5; б) 6; в) 7? В якій послідовності вони заповнюються?

Завдання 5 Які квантові числа характеризують енергію атомних орбіталей? Розташуйте атомні орбіталі, що наводяться в умові, у порядку зростання їх енергії. Які правила ви для цього використали? Вкажіть

максимальну кількість електронів на атомних орбіталях даного типу. а) 3d, 4d, 4s, 4p; б) 5s, 6s, 5p, 4d.

Завдання 6 Для кожного з наведених в умові електронів наведіть у таблиці значення квантових чисел. Які правила ви для цього використали? Відповідь навести у вигляді таблиці.

N	L	m_l	m_s

а) три електрони на 5d-АО; б) чотири електрони на 6p-АО; в) п'ять електронів на 4f-АО.

4. ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН З ТОЧКИ ЗОРУ СУЧАСНИХ УЯВЛЕНЬ ПРО БУДОВУ АТОМА

Формулювання Періодичного закону, дане Д.І.Менделєєвим:

Властивості простих тіл, а також форми і властивості сполук елементів знаходяться в періодичній залежності від величини атомних мас елементів.

Графічним вираженням цього закону є періодична система елементів у вигляді таблиці, з її періодами та групами. Але 3 пари елементів були розміщені не в порядку збільшення їх атомних мас: *Te* і *I*, *Co* і *Ni*, *Ar* і *K*. Менделєєв віддав перевагу аналогії хімічних властивостей і тому помістив йод в підгрупу галогенів, телур – в групу халькогенів, аргон – а групу інертних газів, а калій – в групу лужних металів наперекір формальній ознаці, покладеній в основу класифікації [1].

Інше питання: в 1910-11 рр. були відкриті атоми елементів з аналогічними, навіть тотожними хімічними властивостями, але з різною атомною масою. Вони були названі ізотопами. Англійський фізик Генрі Мозлі відкрив свій видатний закон, його математичне формулювання таке:

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = a(N - b)$$

Корінь квадратний з оберненої величини довжини хвилі рентгенівського випромінювання лінійно залежить від порядкового номера елемента в періодичній таблиці.

Рентгенівські промені – це електромагнітне випромінювання з довжиною хвилі порядку 10^{-10} м (ця одиниця довжини називається *ангстрем*, Å). Прикладаючи до електродів розрядної трубки потенціал порядку 50 – 100 тис.В[1-3], одержують пучок електронів, що виходять з негативного електроду (катоду). Позитивний електрод, що називається в такому пристрої *антикатод*, починає випускати електромагнітне випромінювання. Це і є рентгенівська трубка [1]. Випромінювання атомних спектрів утворюється, коли атом збудити, піднявши електрон з нижчих рівнів на вищі, а при поверненні електрону на свої нижчі рівні випромінюються електромагнітні кванти.

Рентгенівські кванти утворюються, коли електрон повертається на нижні, внутрішні оболонки. Ця картина повністю аналогічна утворенню дискретних спектрів випромінювання атома Гідрогену – з тією різницею, що енергія квантів для легкого ядра у водню лежить в оптичній частині спектру, а для більш важких ядер вона переміщується в рентгенівську частину [1-3]. А оскільки пояснив спектр атома водню Нільс Бор, то він же і дав інтерпретацію закону Мозлі – порядковий номер точно дорівнює заряду ядра елемента:

$$\sqrt{1/\lambda} = a(Z - b).$$

Після цього відкриття Періодичний закон став формулюватися інакше:

Властивості простих тіл, а також форми і властивості сполук елементів знаходяться в періодичній залежності від величини заряду ядер їх атомів – числу протонів в ядрі.

Розгляд порядку заповнення електронних оболонок показує, що елементи – аналоги мають однакові електронні конфігурації на зовнішній оболонці. Вони розміщуються у вертикальних групах і підгрупах. Причому номер групи відповідає числу електронів на валентних підрівнях. В залежності від того, який підрівень якраз знаходиться на стадії забудови, розрізняють s, p, d та f-

елементи. Властивості елементів закономірно змінюються в періодах при переході від лужного металу, де на зовнішній оболонці [1] знаходиться один валентний s- електрон, до благородних газів, де заповнення чергової оболонки повністю завершено. Закономірні зміни спостерігаються і в групах при переходах від елементів з малими атомними номерами до елементів з більшими – від літію до цезію або від фтору до йоду.

Дія періодичного закону проявляється у властивостях вільних атомів елементів, молекул та сполук. Коротко розглянемо такі питання, а саме: енергія іонізації; спорідненість до електрону; електронегативність.

Енергія іонізації – це мінімальна енергія, необхідна для відриву електрона від ізольованого атома, що знаходиться в незбудженому (нормальному) стані:

$$A = A^+ + e^-, I(\text{eV})$$

Ця величина, як і інші енергетичні величини, що відносяться до окремих атомів, вимірюється в електрон-вольтах (eV) – це енергія, яку необхідно затратити, щоб перенести заряд, що дорівнює елементарному заряду електрона, між двома точками, де різниця потенціалів складає 1 В. Енергетичні одиниці – Дж/моль [1].

Енергія іонізації залежить від: заряду ядра; екрануючої дії внутрішніх енергетичних рівнів; радіуса атома; будови зовнішнього електронного шару (Рис.3).

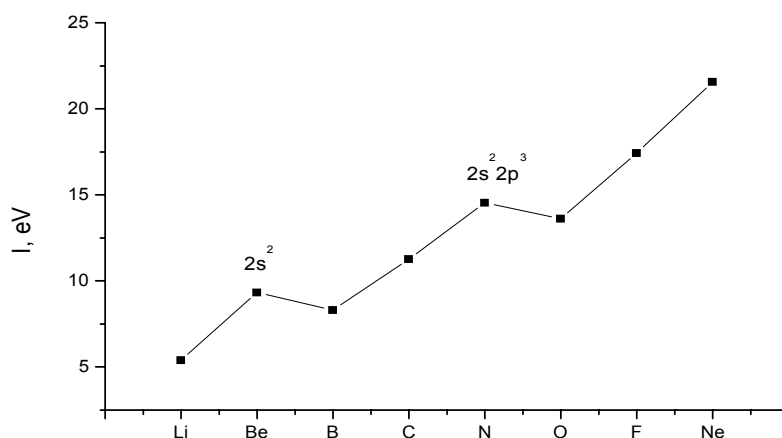
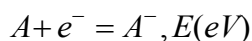


Рис. 3. Зміна енергії іонізації для елементів 2-го періоду.

Локальні максимуми у берилію і азоту обумовлені підвищеною стабільністю відповідних електронних конфігурацій.

Енергія спорідненості до електрону – це енергія, що виділяється при приєднанні одного електрону до атома, що знаходиться в нормальному стані.



Вона залежить від тих же факторів, що і енергія іонізації – але найбільше – від будови електронного рівня [1]. Максимальне значення мають ті атоми, у яких до повного завершення не вистачає одного-двох електронів. Наприклад, у першому періоді вона змінюється згідно наведеної на Рис. 4 залежності.

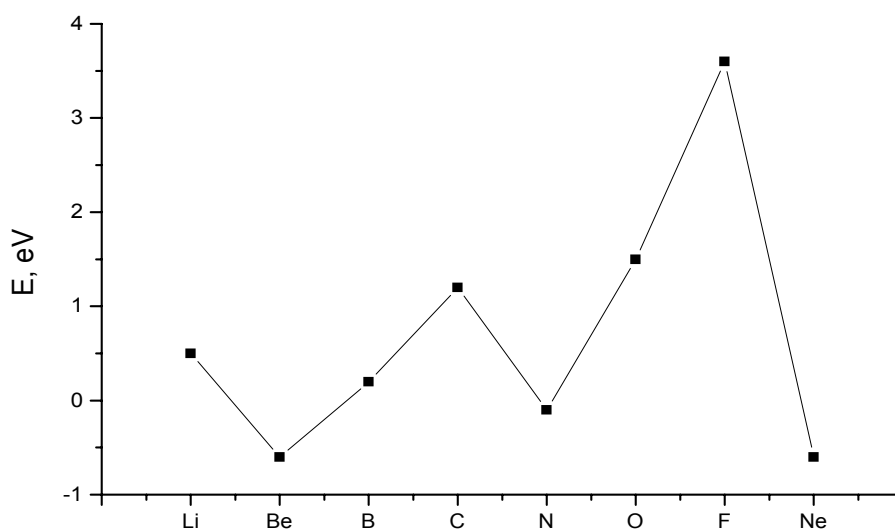


Рис. 4. Зміна енергії спорідненості з електроном для елементів 2-го періоду.

Вона максимальна у фтору, а сама залежність має складний характер, що визначається головним чином особливостями електронної будови зовнішнього рівня [1].

Електронегативність – півсума розглянутих величин є дуже чіткою періодичною функцією атомного номера елементу – вона практично плавно зростає від лужного металу до галогену, потім різко падає і знову зростає.

$$EN = (I + E)/2$$

Електронегативність характеризує властивість елементу зміщувати до себе спільну електронну пару при утворенні хімічного ковалентного зв'язку.

Знаючи цю характеристику для кожного з учасників хімічного зв'язку, можливо зробити висновок, що негативний заряд полярного зв'язку буде зміщений до більш електронегативного атому [1, 3].

Контрольні питання і задачі

Завдання для домашньої підготовки

Електрон та його властивості. Планетарна модель атома Резерфорда. Модель атома по Бору, її зв'язок з квантовою теорією та спектрами. Поняття про хвильові властивості електрона. Квантові числа, їх фізичний зміст, межі зміни. Енергетичні рівні, підрівні, орбіталі. Принцип Паулі. Правило Гунда. Порядок заповнення електронами енергетичних рівнів та підрівнів. Електронні формули та схеми. Електрон та його властивості. Планетарна модель атома Резерфорда. Модель атома по Бору, її зв'язок з квантовою теорією та спектрами. Поняття про хвильові властивості електрона. Квантові числа, їх фізичний зміст, межі зміни. Енергетичні рівні, підрівні, орбіталі. Принцип Паулі. Правило Гунда. Порядок заповнення електронами енергетичних рівнів та підрівнів. Електронні формули та схеми.

Періодичний закон у формулюванні Д.І. Менделєєва. Структура періодичної системи: періоди, групи, головні та побічні підгрупи. Номер групи та валентність. Відхилення у системі від формулювання Менделєєва. Закон Мозлі. Сучасне формулювання періодичного закону. Валентні підрівні, що заповнюються в кожному періоді та кількість елементів у періодах. s-, p-, d-, f- елементи. Елементи головних та побічних підгруп, валентні електрони. "Проскок" електрона. Особливості розміщення в періодичній системі d- елементів 8-ої групи, лантаноїдів та актиноїдів. Зміна радіусів атомів у періодах та групах. Енергія іонізації та спорідненість до електрона, їх зміна в періодах та групах. Електронегативність (ЕН), відносна шкала ЕН.

Завдання 1

Для кожного з наведених в умові електронів наведіть у таблиці значення квантових чисел:

N	L	m_l	m_s

Які правила ви для цього використали?

- 1) Чотири електрони на $3p$ -АО. 2) Три електрони на $5d$ -АО.
- 3) Три електрони на $4f$ -АО. 4) Чотири електрони на $5f$ -АО.
- 5) П'ять електронів на $4d$ -АО. 6) Два електрони на $6p$ -АО.
- 7) Три електрони на $5p$ -АО. 8) Чотири електрони на $3p$ -АО.
- 9) Три електрони на $5d$ -АО. 10) Три електрони на $4f$ -АО.
- 11) Чотири електрони на $5f$ -АО. 12) П'ять електронів на $4d$ -АО.
- 13) Два електрони на $6p$ -АО. 14) Один електрон на $5p$ -АО.
- 15) Два електрони на $3p$ -АО. 16) Чотири електрони на $5d$ -АО.
- 17) Шість електронів на $4f$ -АО. 18) Сім електронів на $5f$ -АО.
- 19) Вісім електронів на $4d$ -АО. 20) Один електрон на $6p$ -АО.
- 21) Чотири електрони на $5p$ -АО. 22) Два електрони на $3p$ -АО.
- 23) Сім електронів на $5d$ -АО. 24) Одинадцять електронів на $4f$ -АО.
- 25) Дванадцять електронів на $5f$ -АО.

Завдання 2

Які з наведених в умові електронних конфігурацій не реалізуються? Відповідь обґрунтуйте за допомогою квантових чисел.

- 1) $1p^3, 2p^3, 5s^2, 2d^2$. 2) $3f^{14}, 4d^{14}, 6s^2, 7p^2$. 3) $3d^7, 3p^7, 3f^4, 3d^4$. 4) $2d^{10}, 2p^{10}, 5d^6, 6p^6$.
- 5) $5f^{12}, 3d^{12}, 6s^3, 4d^3$. 6) $4s^3, 4d^3, 1p^6, 2p^6$. 7) $2f^2, 2s^2, 4s^4, 4p^4$. 8) $1p^4, 2p^3, 5s^2, 2d^2$.
- 9) $3f^{14}, 4d^{15}, 6s^2, 7p^2$. 10) $3d^8, 3p^7, 3f^4, 3d^4$. 11) $2d^{10}, 2p^{10}, 5d^6, 6p^7$.
- 12) $5f^{12}, 3d^{12}, 6s^3, 4d^3$. 13) $4s^4, 4d^3, 1p^6, 2p^6$. 14) $2f^2, 2s^2, 4s^4, 4p^5$.

- 15) $1p^3, 2p^4, 5s^2, 2d^2$. 16) $3f^{12}, 4d^{14}, 6s^2, 7p^2$. 17) $3d^8, 3p^7, 3f^4, 3d^4$.
 18) $2d^{10}, 2p^{10}, 5d^7, 6p^6$. 19) $5f^{12}, 3d^{12}, 6s^3, 4d^4$. 20) $4s^3, 4d^3, 1p^8, 2p^6$.
 21) $2f^2, 2s^1, 4s^4, 4p^4$. 22) $1p^3, 2p^4, 5s^2, 2d^2$. 23) $3f^{14}, 4d^{14}, 6s^1, 7p^2$.
 24) $3d^7, 3p^7, 3f^5, 3d^4$. 25) $2d^{10}, 2p^{10}, 5d^8, 6p^6$.

Завдання 3

Виходячи із розташування у періодичній системі елементів із зазначеними порядковими номерами, назвіть більш активний метал. У якого із них більша енергія іонізації?

- 1) 12 та 20. 2) 48 та 38. 3) 19 та 29. 4) 13 та 31. 5) 37 та 47. 6) 11 та 19.
 7) 55 та 79. 8) 3 та 11. 9) 20 та 30. 10) 22 та 23. 11) 19 та 37. 12) 29 та 19.
 13) 56 та 80. 14) 4 та 12. 15) 12 та 20. 16) 48 та 38. 17) 19 та 29. 18) 13 та 31.
 19) 37 та 47. 20) 11 та 19. 21) 55 та 79. 22) 3 та 11. 23) 20 та 30. 24) 22 та 23.
 25) 19 та 37.

Атомні радіуси, значення енергії іонізації, енергії спорідненості до електрону та відносної електронегативності атомів

Елемент	Орбітальний радіус атома, нм	Енергія іонізації		Енергія спорідненості до електрону	
		еВ	кДж/моль	еВ	кДж/моль
H	0,053	13,60	1312,1	0,75	72,8
He	0,029	24,59	2372,3	-0,22	-21,2
Li	0,159	5,39	520,2	0,59	57,0
Be	0,104	9,32	899,5	-0,19	-18,3
B	0,078	8,30	800,6	0,30	29,0
C	0,060	11,36	1086,4	1,27	123,0
N	0,049	14,58	1402,3	-0,21	-20,0
O	0,041	13,62	1313,9	1,47	142,0
F	0,036	17,42	1681,1	3,45	322,7
Ne	0,035	21,57	2080,7	-0,22	-212,0

Na	0,171	5,14	495,8	0,34	29,0
Mg	0,128	7,65	737,7	-0,22	-21,0
Al	0,131	5,99	577,6	0,52	48,0
Si	0,107	8,15	786,5	1,80	174,0
P	0,092	10,49	1011,8	0,80	77,0
S	0,081	10,36	999,6	2,08	200,4
Cl	0,072	12,97	1251,2	3,61	351,4
K	0,216	4,34	418,8	0,50	48,0
Rb	0,229	4,18	403,0	0,64	61,0
Cs	0,252	3,89	375,7	–	–
Fr	0,245	3,98	384,0	–	–

Завдання 4

Складіть електронні формули атомів елементів із зазначеним порядковим номером та дайте обґрунтування їх розташування у періодичній системі (група, період). Чому ці елементи розташовані у одній групі? Відповідь обґрунтувати.

- 1) 17, 25. 2) 14, 22. 3) 15, 23. 4) 13, 21. 5) 39, 13. 6) 32, 40. 7) 33, 41. 8) 15, 23.
 9) 16, 25. 10) 15, 22. 11) 16, 23. 12). 17, 21. 13) 38, 13. 14) 39, 40. 15) 31, 41.
 16) 12, 23. 17) 17, 23. 18) 14, 24. 19) 15, 25. 20). 13, 26. 21) 39, 17. 22) 32, 48.
 23) 39, 41. 24) 16, 23. 25) 12, 41.

Завдання 5

Вкажіть період, групу та підгрупу для елементів, атоми яких мають наведену в умові будову двох зовнішніх електронних шарів. Складіть електронні формули атомів цих елементів у збудженому стані, що відповідає їх вищій валентності.

- 1) $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$. 2) $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$. 3) $5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^2$. 4) $4s^2 4p^6 4d^1 5s^2$.
 5) $6s^2 6p^6 6d^{10} 7s^2 7p^1$. 7) $5s^2 5p^6 5d^3 6s^2$. 8) $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$. 9). $4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$.
 10) $5s^2 5p^6 5d^4 6s^2$. 11) $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^4$. 12) $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$.
 13) $5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^5$. 14) $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$. 15). $3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$.

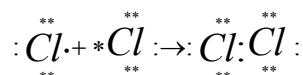
- 16) $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$. 17) $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$. 18) $5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^3$.
 19) $4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$. 20) $6s^2 6p^6 6d^{10} 7s^2 7p^3$. 21) $5s^2 5p^6 5d^4 6s^2$.
 22) $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$. 23) $4s^2 4p^6 4d^6 5s^2$. 24) $5s^2 5p^6 5d^7 6s^2$.
 25) $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^1$.

5. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

Теорією хімічного зв'язку займається *квантова хімія* – розділ хімії, де квантова механіка застосовується до вивчення властивостей хімічних сполук взагалі, і в першу чергу хімічного зв'язку, від якого ці властивості і залежать. Основні методи цієї науки – так звані квантовохімічні розрахунки, що зводяться до приблизного розв'язку рівняння Шредінгера для окремих випадків – приблизних тому, що точних методів розв'язку рівняння [1] Шредінгера для багатоелектронних систем немає. Якісно, ще до квантовохімічної ери, утворення хімічного зв'язку уявлялось наступним чином.

Візьмемо, наприклад, $_{11}\text{Na}$ ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) і $_{17}\text{Cl}$ ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$). Один зовнішній електрон натрію може бути легко втрачений, а атом хлору легко може приєднати один електрон. В результаті утворюються дві заряджені частинки Na^+ ($1s^2 2s^2 2p^6$) та Cl^- ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) з повністю завершеними електронними конфігураціями інертних газів неону та аргону відповідно [1-3]. Ці частинки утримуються разом у твердому хлористому натрію виключно силами електростатичного притягання. Вони називаються іонами, а сам такий тип хімічного зв'язку – ***іонним***.

Іноді говорять, що атом хлору легко приймає один електрон, утворюючи електронний октет на зовнішній оболонці. Можлива ситуація, коли цей октет утворюється в результаті утворення ***спільної*** електронної пари між двома атомами:



Одна електронна пара є спільною, і можна сказати, що навколо обох атомів існує стабільний октет електронів. Такий тип зв'язку називається **ковалентним**.

Два вказані випадки є крайніми. Електронна пара, що утворює зв'язок, може бути зміщена до одного з атомів, на якому формується негативний заряд (а саме – до атома з більшим значенням електронегативності), інший же частково заряджується позитивно. Такий зв'язок називають **полярним**. В результаті молекула, наприклад, HF є електричним диполем:
$$\overset{+q}{H}-\overset{-q}{F}, \text{ що } \leftarrow \text{---} \rightarrow$$
 характеризується дипольним моментом $\mu = ql$. Цей дипольний момент і між'ядерну відстань можна експериментально визначити, а з них обчислити значення q , що називається **ефективним зарядом атома [1-3]**. В молекулах з чисто ковалентним зв'язком ефективні заряди дорівнюють нулю, а в чисто іонних – теоретичному заряду іона. Відношення ефективного заряду до теоретично розрахованого (вважається, що зв'язок повністю іонний), називається **ступіню іонності** зв'язку [1]. Наприклад, зв'язок в молекулі HF є на 42% іонним.

Переважаю ковалентні зв'язки є **направленими**, тобто всі ковалентні сполуки характеризуються строго визначеними кутами між зв'язками. Крім направленості, ковалентні зв'язки є **насиченими**. Ця властивість полягає в тому, що якщо вже електронна пара утворилась, то далі вона вже не приймає участі ні в яких взаємодіях. Тобто, якщо вуглець утворив вже чотири зв'язки, наприклад, з воднем в молекулі метану, то п'ятий атом водню вже не можливо приєднати [1].

Переважаю іонні зв'язки не є ні направленими, ні насиченими. Кулонівські електростатичні сили направлені в усі боки (іншими словами, поле заряду має сферичну симетрію), тому вони лише слабшають з відстанню, але не насичуються і не зникають. Відсутність насиченості і направленості приводить до утворення іонних кристалів – нескінченно періодичних ґраток, в яких кожен

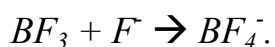
іон оточений кількома сусідніми протилежного знаку. Наприклад, в кристалі хлориду натрію оточений 6-ма іонами хлору.

Таким чином, хімічний зв'язок обумовлений утворенням електронної пари з неспарених електронів окремих атомів, що знижує загальну енергію системи атомів, і значить, приводить до стабілізації атомних утворень [1]. Це є загальний закон природи – будь-яке явище відбувається саме по собі тільки тоді, коли результатом цього явища буде *зменшення сумарної енергії системи*. Так і в випадку двох атомів – вони утворять хімічний зв'язок тільки тоді, коли енергія зв'язаної пари атомів стане меншою, ніж у вихідних незв'язаних атомів.

Енергія системи з двох атомів буде збільшуватися, якщо при зближенні вони відштовхуються, і навпаки, зменшуватися, коли вони притягуються. В результаті сумарна енергія системи проходить через мінімум, що і є положенням рівноваги при утворенні хімічного зв'язку.

Таким чином, на якісному рівні розглянуто утворення ковалентних та іонних типів зв'язку і полярного, що є проміжним випадком. Виділяють ще й інші типи зв'язку: 1) координаційний, або донорно-акцепторний. По суті, це також ковалентний зв'язок, що відрізняється механізмом виникнення. Він утворюється, коли один з атомів (донор) надає свою електронну пару, а інший (акцептор) – вільну орбіталь.

Приклади – $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$;



2) металічний зв'язок утворюється тоді, коли спільні електрони належать [1] не двом атомам, а одразу багатьом – наприклад, цілому кристалу із атомів.

3) Водневий зв'язок здійснюється через атоми водню, що вже входять до складу сполуки.

Метод валентних зв'язків

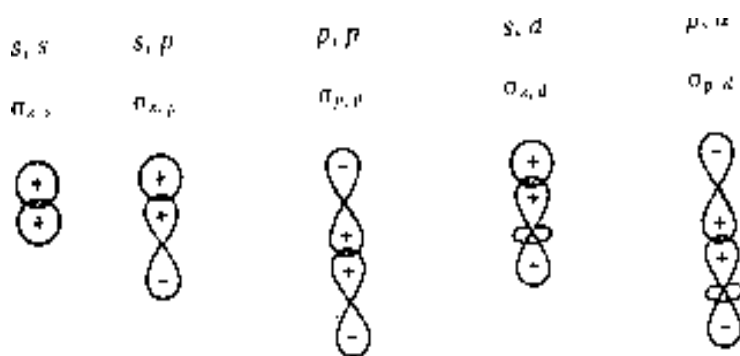
Основні його положення :

- 1) Одинарний хімічний зв'язок утворюється спільною електронною парою. Електронна пара – це два електрони, що мають спільну хвильову функцію і антипаралельні спіни [1-3].
- 2) Зв'язуюча електронна пара утворюється при об'єднанні, або як кажуть, *перекриванні* орбіталей двох атомів, що взаємодіють. Перекривання двох атомних орбіталей приводить до утворення хімічного зв'язку *тільки тоді, коли знаки хвильових функцій для орбіталей, що перекриваються, співпадають*.
- 3) Зменшення енергії системи при утворенні ковалентного зв'язку пояснюється силами електростатичної природи: атоми притягуються до зони підвищеної електронної густини, що виникає в просторі між атомами при перекриванні орбіталей. Чим більше перекриваються орбіталі, тим міцніший зв'язок [1].

Якщо два атоми утворюють не одну, а дві чи більше електронні пари, то утворюється кратний зв'язок (подвійний чи потрійний). В цьому випадку електронні хмари можуть перекриватися різними способами.

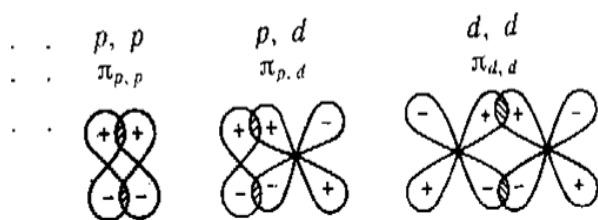
Якщо перекривання атомних орбіталей проходить по між'ядерній осі, то утворюється сигма-зв'язок.

Варіанти утворення σ -зв'язку:



Якщо перекривання атомних орбіталей проходить по обидві сторони від лінії зв'язку, то утворюється π -зв'язок.

Варіанти утворення π -зв'язку:



π -зв'язок ніколи не утворюється, якщо в молекулі немає σ -зв'язку. Іншими словами, π -зв'язки можуть бути лише в молекулах з кратними зв'язками. Наприклад, в молекулі азоту N_2 є потрійний зв'язок, що утворений одним $\sigma_{p,p}$ і двома $\pi_{p,p}$ зв'язками [1].

Важливо: навколо σ -зв'язку можливе вільне осьове обертання фрагментів молекули, а у випадку π -зв'язку це неможливо.

Валентність атому в методі валентних зв'язків визначається числом його хімічних зв'язків у сполуці.

При визначенні числа зв'язків, що можуть утворитися, слід виходити з числа неспарених електронів на зовнішній електронній оболонці [1]. Наприклад, атом літію має $2S^1$ електрон - відповідно, він у сполуках буде одновалентний. Електронна конфігурація зовнішнього рівня у кисню $2s^2 2p^4$ – тут усього 2 неспарених p -електрони, що можуть утворювати 2 зв'язки.

Однак слід враховувати, що атом іноді може перейти у збуджений стан, і число неспарених електронів збільшиться [1]. Проте не завжди всі електрони збудженого атома можуть утворити хімічний зв'язок – це можливо лише тоді, коли виграш енергії за рахунок утворення зв'язку перевищує затрати енергії на переведення електронів на більш високі рівні. Це справедливо, якщо електрони переходять на вищі підрівні в межах одного рівня. Наприклад, вуглець в основному стані має конфігурацію з двома неспареними p -електронами $2s^2 2p^2$ – отже, ми можемо очікувати валентність 2 за рахунок цих двох неспарених в основному стані електронів. Дійсно, така валентність зустрічається, наприклад, в молекулі CO , але значно більш поширені сполуки, в яких вуглець 4-

валентний. Це тому, що один $2s$ -електрон легко переходить на $2p$ -орбіталь, утворюючи конфігурацію $2s^1 2p^3$ з 4-ма неспареними електронами, що дає валентність 4.

Бувають випадки, коли одержують результати, що якісно не співпадають з висновками на основі методу валентних зв'язків. Наприклад, вуглець і інші представники групи IV-A в збудженому стані мають конфігурацію $s^1 p^3$, що має утворювати, наприклад, з воднем, один $\sigma_{s,s}$ та три $\sigma_{s,p}$ зв'язки; кут між цими останніми повинен бути 90° , а перший розміщений по відношенні до трьох інших під кутом 125° . Це, однак, не підтверджується – точно відомо, що всі 4 зв'язки абсолютно однакові і направлені до вершин правильного тетраедра під кутом $109,5^\circ$. Для пояснення подібних випадків використовують концепцію гібридизації атомних орбіталей. Суть її полягає в тому, що орбіталі видозмінюються таким чином, щоб забезпечити максимальне перекривання і, значить, досягти максимального виграшу в енергії. Це можливо, коли замість двох різних видів орбіталей з'являються однакові за формою і енергією [1-3].

На кожному енергетичному рівні, починаючи з другого, є одна s та три p -орбіталі, тому можливі 3 випадки sp -гібридизації, а саме, sp^1 , sp^2 і sp^3 .

При sp^1 -гібридизації з однієї s і однієї p -орбіталі утворюються дві гібридні sp -орбіталі, що розміщуються на одній лінії під кутом 180° . Тому трьохатомні молекули AB_2 , що мають такі орбіталі, є лінійними – ядра всіх трьох атомів розміщуються на одній прямій [2]. Такими є, наприклад, молекули $BeCl_2$, $ZnCl_2$, CO_2 та інші.

Гібридизація sp^2 дає три орбіталі, що розміщуються в одній площині під кутом 120° , тому молекули з такими орбіталями мають конфігурацію плоского трикутника. Це, наприклад, BF_3 , AlF_3 та інші.

Нарешті, sp^3 -гібридизація дає молекули в конфігурації тетраедра, вона відіграє виключно важливу роль.

Орбіталі d також можуть приймати участь в утворенні гібридних орбіталей. Найбільш важливим випадком є $sp^3 d^2$ – гібридизація, що дає 6

рівноцінних орбіталей, направлених до вершин правильного восьмигранника – октаедра. Таку конфігурацію мають багато комплексних сполук (наприклад, складні іони SiF_6^{2-} мають форму октаедра).

Метод молекулярних орбіталей

За методом молекулярних орбіталей – при утворенні хімічного зв'язку з атомних орбіталей (АО) виникають молекулярні орбіталі (МО).

Умовою утворення хімічного зв'язку в методі МО є зменшення енергії системи при переході електронів з атомних на молекулярні орбіталі.

Різниця між атомною та молекулярною орбітальною полягає в тому, що атомна орбіталь належить ядру одного лише атома, а молекулярна – двом або більше. Тому - атомна орбіталь *одноцентрова*, а молекулярна – *двох-* чи *багатоцентрова*. Центрами тут є ядра атомів молекули. Молекулу в методі МО розглядають як єдину частинку, що має будову, аналогічну будові багатоелектронного атома. Молекулярні орбіталі, як і атомні, характеризуються своїми хвильовими функціями з своїм набором квантових чисел. В методі МО хвильову функцію молекулярної орбіталі одержують як алгебраїчну суму двох або кількох атомних орбіталей. Такий метод називається лінійною комбінацією атомних орбіталей.

Розглянемо найпростіший приклад – побудову молекулярних орбіталей молекули водню з $1s$ орбіталей окремих атомів A і B . При лінійній комбінації двох хвильових функцій Ψ_A і Ψ_B утворюються дві молекулярні хвильові функції: $\Psi = \Psi_A + \Psi_B$ та $\Psi^* = \Psi_A - \Psi_B$.

Функція, що утворилася при додаванні атомних хвильових функцій, описує так звану *зв'язуючу* молекулярну орбіталь.

Для цієї орбіталі ймовірність знайти електрон більша в просторі між ядрами, ніж поза ними. А коли електрони знаходяться між ядрами, то ядра втягуються в цю хмару за рахунок електростатичних сил, енергія системи знижується і утворюється зв'язок [1-3]. Молекулярна хвильова функція “пси” Ψ ,

що утворилася при відніманні функцій атомних орбіталей, описує так звану розпушуючу орбіталь. Для неї характерна мала ймовірність знаходження електронів між ядрами. Тому, якщо на ній є електрони, то це приводить до збільшення енергії системи в результаті дії сил відштовхування.

Отже, в результаті лінійної комбінації двох атомних орбіталей утворюються дві молекулярні орбіталі – зв'язуюча та розпушуюча.

Молекулярні орбіталі позначають грецькими буквами σ , π , δ . Після символів молекулярних орбіталей записують символи атомних орбіталей, що брали участь в утворенні даної молекулярної орбіталі. Наприклад, в результаті лінійної комбінації $1s$ орбіталей утворюються $\sigma 1s$ та $\sigma^* 1s$ орбіталі.

Послідовність заповнення молекулярних орбіталей електронами визначається тими ж законами, що і для атомних орбіталей – **принципом мінімуму енергії і принципом Паулі**. У відповідності до цих принципів, у молекули водню обидва електрони знаходяться на зв'язуючій орбіталі.

Замість поняття „валентність”, що використовується в методі валентних зв'язків, в методі МО вводиться поняття „порядок зв'язку”. Ця величина чисельно дорівнює різниці кількості електронів на зв'язуючих і розпушуючих орбіталях, поділену на два.

$$\omega = \frac{n_b - n_a}{2}$$

Елемент	Схема утворення молекулярних орбіталей	Порядок зв'язку ω	Примітка
Літій	$2\text{Li}[2s] \rightarrow \text{Li}_2[(\sigma)^2]$	1	Одинарний σ -зв'язок
Берилій	$2\text{Be}[2s^2] \rightarrow \text{Be}_2 [(\sigma)^2(\sigma^*)^2]$	0	Не утворюється
Бор	$2\text{B}[2s^2 2p^1] \rightarrow \text{B}_2[(\sigma)^2(\sigma^*)^2(\pi_y)(\pi_z)]$	1	Два неспарені електрони на зв'язуючих орбіталях – парамагнітна молекула
Вуглець	$2\text{C}[2s^2 2p^2] \rightarrow \text{C}_2[(\sigma)^2(\sigma^*)^2(\pi_y)^2(\pi_z)^2]$	2	
Азот	$2\text{N}[2s^2 2p^3] \rightarrow \text{N}_2[(\sigma)^2(\sigma^*)^2(\pi_y)^2(\pi_z)^2(\sigma_x)^2]$	3	Молекула діамагнітна – немає неспарених електронів
Кисень	$2\text{O}[2s^2 2p^4] \rightarrow \text{O}_2[(\sigma)^2(\sigma^*)^2(\sigma_x)^2(\pi_y)^2(\pi_z)^2(\pi_y^*)(\pi_z^*)]$	2	Два неспарені електрони на розпушуючих орбіталях – парамагнітна молекула

Фтор	$2F[2s^2 2p^5] \rightarrow F_2[(\sigma)^2 (\sigma^*)^2 (\sigma_x)^2 (\pi_y)^2 (\pi_z)^2 (\pi_y^*)^2 (\pi_z^*)^2]$	1	Діамагнітна молекула
Неон	$2Ne[2s^2 2p^5] \rightarrow Ne_2[(\sigma)^2 (\sigma^*)^2 (\sigma_x)^2 (\pi_y)^2 (\pi_z)^2 (\pi_y^*)^2 (\pi_z^*)^2 (\sigma_x^*)^2]$	0	Не утворюється

Метод МО має переваги перед методом валентних зв'язків (ВЗ) – він дозволяє передбачити деякі фізичні властивості молекул, що не може метод ВЗ.

Контрольні питання і задачі

Завдання для домашньої підготовки

Валентні електрони та валентність хімічних елементів. Типи хімічного зв'язку. Механізм утворення ковалентного зв'язку, його характеристики (довжина та енергія). Метод валентних зв'язків (ВЗ). Насиченість та напрямленість ковалентного зв'язку. Валентні кути. Гібридизація орбіталей, її типи, σ - та π - зв'язки. Донорно-акцепторний механізм утворення ковалентного зв'язку. Метод молекулярних орбіталей (МО).

Механізм утворення іонного зв'язку, його властивості. Ефективні заряди атомів у молекулах, ступінь окиснення, правила його обчислення. Зв'язок між ступенями окиснення та положенням елементів у періодичній таблиці. Полярність хімічного зв'язку та електронегативність елементів. Полярні та неполярні молекули. Дипольний момент. Типи міжмолекулярної взаємодії. Водневий зв'язок, його вплив на фізичні властивості речовин. Типи кристалічних ґраток і властивості речовин.

Завдання 1

Визначте, які орбіталі атомів беруть участь в утворенні хімічних зв'язків у молекулах:

1) H_2 2) HF 3) HCl 4) F_2 5) N_2 6) Cl_2 7) I_2 8) HBr 9) HI 10) I_2 11) N_2 12) Cl_2 .

Наведіть схеми перекривання атомних орбіталей. Наведіть електронні схеми центральних атомів, визначте наявність та тип гібридизації, наведіть схеми перекривання орбіталей в молекулах:

13) H_2S 14) $BeCl_2$ 15) BCl_3 16) CH_4

17) H_2O 18) NH_3 19) PH_3 20) H_2Se

21) BeF_2 22) BF_3 23) CF_4 24) BH_3 25) CCl_4 .

Завдання 2

Складіть електронні формули атомів та наведіть схеми перекривання атомних орбіталей у молекулах. Зробіть висновки про геометричну форму та полярність молекул:

- 1) I_2 , PI_3 , CdI_2 . 2) SCl_2 , HCl , CH_3Cl . 3) Cl_2 , $PbCl_2$, $GeCl_4$. 4) SbH_3 , $SnCl_4$, HI .
- 5) HF , H_2Te , SiH_4 . 6) OF_2 , F_2 , CH_2F_2 . 7) $ZnBr_2$, Br_2 , $AsBr_3$. 8) $ZnCl_2$, Cl_2 , $AsCl_3$.
- 9) $SnCl_2$, SCl_2 , Cl_2 . 10) H_2Se , OCl_2 , HCl . 11) BH_3 , AlF_3 , HF . 12) Nl_3 , I_2 , ZnI_2 .
- 13) CH_3Br , HBr , $SnBr_4$. 14) CF_4 , SiH_4 , O_2 . 15) I_2 , PI_3 , CdI_2 . 16) SCl_2 , HCl , CH_3Cl .
- 17) Cl_2 , $PbCl_2$, $GeCl_4$. 18) SbH_3 , $SnCl_4$, HI . 19) HF , H_2Te , SiH_4 . 20) OF_2 , F_2 , CH_2F_2 .
- 21) $ZnBr_2$, Br_2 , $AsBr_3$. 22) $ZnCl_2$, Cl_2 , $AsCl_3$. 23) $SnCl_2$, SCl_2 , Cl_2 .
- 24) H_2Se , OCl_2 , HCl . 25) BH_3 , AlF_3 , HF .

Завдання 3

Складіть електронні формули атомів та наведіть схеми перекривання атомних орбіталей у молекулі. У яких із наведених молекул здійснюється однаковий тип гібридизації атомних орбіталей?

- 1) $BeCl_2$, $MgCl_2$, $SiCl_4$. 2) CH_4 , $InCl_3$, $SnCl_4$. 3) CH_2Cl_2 , $GeCl_4$, $SrCl_2$.
- 4) $ZnCl_2$, SCl_2 , $CdCl_2$. 5) BCl_3 , H_2O , CH_4 . 6) NH_3 , BH_3 , CH_3Cl .
- 7) $AlBr_3$, $BeBr_2$, $GaBr_3$. 8) $BeCl_2$, $MgCl_2$, $SiCl_4$. 9) CH_4 , $InCl_3$, $SnCl_4$.
- 10) CH_2Cl_2 , $GeCl_4$, $SrCl_2$. 11) $ZnCl_2$, SCl_2 , $CdCl_2$. 12) BCl_3 , H_2O , CH_4 .
- 13) NH_3 , BH_3 , CH_3Cl . 14) $AlBr_3$, $BeBr_2$, $GaBr_3$. 15) $BeCl_2$, $MgCl_2$, $SiCl_4$.
- 16) CH_4 , $InCl_3$, $SnCl_4$. 17) CH_2Cl_2 , $GeCl_4$, $SrCl_2$. 18) $ZnCl_2$, SCl_2 , $CdCl_2$.
- 19) BCl_3 , H_2O , CH_4 . 20) NH_3 , BH_3 , CH_3Cl . 21) $AlBr_3$, $BeBr_2$, $GaBr_3$.
- 22) $BeCl_2$, $MgCl_2$, $SiCl_4$. 23) CH_4 , $InCl_3$, $SnCl_4$. 24) CH_2Cl_2 , $GeCl_4$, $SrCl_2$.
- 25) $ZnCl_2$, SCl_2 , $CdCl_2$.

Завдання 4

Знайдіть, використовуючи значення електронегативності, ступінь окиснення вказаного елемента в його сполуках:

- 1) *оксигену в H_2O , H_2O_2 , BaO_2 , OF_2 , O_2 .*
- 2) *карбону в CH_3OH , CH_4 , C_2H_2 , Al_4C_3 .*
- 3) *нітрогену в NH_3 , NH_2OH , N_2H_4 , HNO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.*
- 4) *оксигену в H_2O , H_2O_2 , BaO_2 , OF_2 , O_2 .*
- 5) *карбону в CH_3OH , CH_4 , C_2H_2 , Al_4C_3 .*
- 6) *нітрогену в NH_3 , NH_2OH , N_2H_4 , HNO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.*
- 7) *оксигену в H_2O , H_2O_2 , BaO_2 , OF_2 , O_2 .*
- 8) *оксигену в H_2O , H_2O_2 , BaO_2 , OF_2 , O_2 .*
- 9) *карбону в CH_3OH , CH_4 , C_2H_2 , Al_4C_3 .*
- 10) *нітрогену в NH_3 , NH_2OH , N_2H_4 , HNO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.*
- 11) *оксигену в H_2O , H_2O_2 , BaO_2 , OF_2 , O_2 .*
- 12) *карбону в CH_3OH , CH_4 , C_2H_2 , Al_4C_3 .*
- 13) *нітрогену в NH_3 , NH_2OH , N_2H_4 , HNO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.*
- 14) *оксигену в H_2O , H_2O_2 , BaO_2 , OF_2 , O_2 .*
- 15) *оксигену в H_2O , H_2O_2 , BaO_2 , OF_2 , O_2 .*
- 16) *карбону в CH_3OH , CH_4 , C_2H_2 , Al_4C_3 .*
- 17) *нітрогену в NH_3 , NH_2OH , N_2H_4 , HNO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.*
- 18) *оксигену в H_2O , H_2O_2 , BaO_2 , OF_2 , O_2 .*
- 19) *карбону в CH_3OH , CH_4 , C_2H_2 , Al_4C_3 .*
- 20) *нітрогену в NH_3 , NH_2OH , N_2H_4 , HNO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.*

- 21) *оксигену* в H_2O , H_2O_2 , BaO_2 , OF_2 , O_2 .
- 22) *оксигену* в H_2O , H_2O_2 , BaO_2 , OF_2 , O_2 .
- 23) *карбону* в CH_3OH , CH_4 , C_2H_2 , Al_4C_3 .
- 24) *нітрогену* в NH_3 , NH_2OH , N_2H_4 , HNO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.
- 25) *оксигену* в H_2O , H_2O_2 , BaO_2 , OF_2 , O_2 .

Завдання 5

Поясніть, як і чому змінюється полярність хімічних зв'язків, полярність та здатність до поляризації молекул у рядах:

- 1) *HF, HCl, HBr, HI.* 2) *H₂O, H₂S, H₂Se, H₂Te.*
- 3) *HF, HCl, HBr, HI.* 4) *H₂O, H₂S, H₂Se, H₂Te.*
- 5) *HF, HCl, HBr, HI.* 6) *H₂O, H₂S, H₂Se, H₂Te.*
- 7) *HF, HCl, HBr, HI.* 8) *H₂O, H₂S, H₂Se, H₂Te.*
- 9) *HF, HCl, HBr, HI.* 10) *H₂O, H₂S, H₂Se, H₂Te.*

Поясніть, як змінюється енергія орієнтаційної та дисперсійної взаємодії в рядах молекул:

- 11) *HCl, HBr, HI.* 12) *H₂S, H₂Se, H₂Te.*
- 13) *CH₄, SiH₄, GeH₄.* 14) *HCl, HBr, HI.*
- 15) *H₂S, H₂Se, H₂Te.* 16) *CH₄, SiH₄, GeH₄.*
- 17) *HCl, HBr, HI.* 18) *H₂S, H₂Se, H₂Te.*
- 19) *CH₄, SiH₄, GeH₄.* 20) *HCl, HBr, HI.*
- 21) *H₂S, H₂Se, H₂Te.* 22) *CH₄, SiH₄, GeH₄.*
- 23) *HCl, HBr, HI.* 24) *H₂S, H₂Se, H₂Te.*
- 25) *CH₄, SiH₄, GeH₄.*

6. БУДОВА РЕЧОВИНИ. МІЖМОЛЕКУЛЯРНА ВЗАЄМОДІЯ

Фізичні властивості газу описуються кінетичною теорією газу, де основним рівнянням є співвідношення, що зв'язує температуру і середню швидкість руху молекул:

$$E_k = \frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2} kT$$

Враховується тільки кінетична енергія руху частинок, і вважається, що ніякої взаємодії між ними немає [1-3]. Навіть для газів така точка зору є спрощенням. Насправді, взаємодія між молекулами існує, але часто нею можемо знехтувати, тому, що кінетична енергія молекул значно більша, ніж потенціальна енергія їх взаємодії. А що ж робити, коли маємо справу з речовиною в стані рідини чи твердого тіла? Такий стан речовини називається *конденсованим*. Можемо стверджувати, що тут потенціальна енергія взаємодії вже буде значно більшою, ніж в газі. В рідині потенціальна та кінетична енергії приблизно співрозмірні за порядком величини. А от у твердому тілі кінетична енергія значно менша, ніж потенціальна енергія взаємодії [1].

Найчастіше, особливо в неорганічній природі, формою існування твердого тіла є *кристал*. Ідеальний кристал, геометрично, представляється правильною системою точок, в яких знаходяться елементи, з яких він складається – атоми чи молекули.

Кристал може бути одержаний повторенням елементарної комірки з групи атомів – або, як кажуть, трансляцією цієї комірки в напрямі вибраних координатних осей. Ці координатні вісі вибираються не довільно, а впливають з структури кристалічної ґратки. Від цієї структури залежать практично всі властивості кристалу, в тому числі і будова енергетичних зон, які розглянули. Тому варто коротко зупинитися на основних типах кристалічних структур. Вони поділені на 7 великих класів, які називають *сингоніями* [1]. От саме для такої ідеально впорядкованої системи можливо зробити деякі висновки, користуючись підходом, який застосовували в теорії молекулярних орбіталей.

Для 2-атомної молекули кількість орбіталей подвоюється. Наприклад, в такій молекулі було $6p$ - орбіталей – по три з кожного атома - що не є тотожними вихідним атомним орбіталям – відповідно до принципу Паулі, вони відрізняються набором квантових чисел. Відмічено, що зв'язуючі орбіталі (σ та π) за енергією не дуже відрізняються. Те ж саме справедливо і для розпушуючих орбіталей – їх енергії також близькі. Тому можливо вважати, що кожен енергетичний підрівень розщеплюється на два. А якщо об'єднуються не 2, а, наприклад, 3 атоми в молекулу? Тоді також з атомних орбіталей утворюється набір молекулярних орбіталей, спільних для цього об'єднання з 3-х атомів [1-3].

Енергетичні рівні трьох зв'язаних атомів розщеплюються на підрівні з близькими, але не однаковими значеннями енергії. Розглянемо ситуацію, коли зближуються не два, а багато атомів, утворюючи кристал твердого тіла. Кожен з енергетичних рівнів атомів в такому об'єднанні розщеплюється на серію близько розміщених рівнів, що утворюють *електронні зони*.

В зонах, що відповідають s – рівням, можна розмістити максимум $2N$ електронів, в зонах, утворених p - рівнями – $6N$ електронів і т.д.

Якщо атомів дуже багато, то окремі рівні в зонах практично зливаються; вважається, що зона утворена безперервним рядом енергетичних рівнів [1]. Між зонами існують проміжки, які не можуть бути заповнені електронами – електрон може перескочити в більш високу зону, якщо надати йому достатню кількість енергії – і при умові, що в цій більш високій зоні є вільні місця. Заповнена електронами зона називаються *валентною*. Вище валентної зони розміщується зона, що називається *зона провідності*, що не заповнена електронами [1-3]. В залежності від відносного розміщення цих зон і їх заселеності електронами, можливі такі випадки:

- 1) Валентна зона заповнена не повністю, або частково перекривається з зоною провідності – або і те і інше одночасно, як наприклад, в об'єднанні атомів натрію [1-3].

В такому випадку електрони можуть переміщуватися в межах зони провідності. Якщо накласти зовнішнє електричне поле, то через таку речовину потече струм. Тобто, речовина з подібним розташуванням енергетичних зон буде провідником, причому електропровідність майже не буде залежати від температури – точніше, буде трохи знижуватися при підвищенні температури, тому що кількість електронів провідності не змінюється, а їх рух при підвищенні температури буде гальмуватися тепловими коливаннями атомів. Така поведінка характерна для речовин, що називаються *металами* [1].

2) Зона провідності порожня, валентна зона повністю укомплектована електронами, і їх розділяє широка заборонена зона.

Це картина, типова для *діелектриків* – при достатній ширині забороненої зони в зоні провідності електронів зовсім немає і речовина веде себе як ізолятор.

3) Ситуація аналогічна, але заборонена зона не дуже широка. Тоді окремі електрони, наприклад, за рахунок теплових коливань, можуть перескочити в зону провідності. Це є ситуація, характерна для *напівпровідників*.

Розглянемо, що значить «широка» чи «вузька» заборонена зона. Ширина її вимірюється в одиницях енергії [2]. Теплова енергія коливань за порядком величини становить kT , де $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – стала Больцмана.

В розмірності електрон-вольтів, стала Больцмана буде

$$k = 1.38 \cdot 10^{-23} / 1.6 \cdot 10^{-19} = 0.86 \cdot 10^{-4} \text{ eV} / \text{K}$$

Отже, навіть при температурах порядку 1000К тепла енергія буде біля 0,1 еВ. При ширині забороненої зони порядку 1 еВ цього досить, щоб перевести в зону провідності деяку кількість електронів, достатню, щоб забезпечити невелику електропровідність речовини, причому величина електропровідності різко збільшиться з підвищенням температури. Це і є поведінка, характерна для напівпровідника. Типовими з них є, наприклад, кремній з шириною

забороненої зони 1,1 eV або германій, 0,76 eV. А от типовий діелектрик алмаз має ширину забороненої зони 5,3 eV [1]. Вважається, що діелектрик починає проявляти властивості напівпровідника, якщо ширина забороненої зони стає менше 3,2 eV.

Електрони в зону провідності можуть потрапити не лише за рахунок теплової енергії їх руху, але й при електромагнітному опроміненні напівпровідника. Якщо речовина поглине квант енергії більший, ніж потрібно для стрибка через заборонену зону, то можлива участь цього електрону в провідності. Це є фотопровідність напівпровідника.

Що ж до провідності взагалі, то носіями струму є не лише електрони, які вирвалися «на волю» в зону провідності, але і їх вакансії, що залишилися в валентній зоні. Ці вакансії мають позитивний заряд і ведуть себе як заряджені псевдочастинки – вони можуть переміщуватись під дією електричного поля [3]. Тобто, фактично переміщуються електрони від однієї вакансії до іншої, але виглядає це точно як рух позитивно заряджених частинок, які назвали дірками. Сам такий механізм переносу струму називається електронно-дірковим.

Таким чином, використовуючи уявлення про розщеплення енергетичних рівнів при об'єднанні багатьох атомів в одне величезне утворення, прийшли до зонної теорії будови такої речовини, що використовується для вивчення саме кристалів. Причому таких кристалів, де зв'язки між усіма сусідніми атомами є ковалентними, полярними або іонними. Металічний зв'язок має такий же механізм утворення, як і ковалентний – згідно методу молекулярних орбіталей, а не валентного зв'язку. Іонний зв'язок же частіше пояснюють саме виходячи з понять методу ВЗ – як граничний випадок полярного ковалентного [1] Теорія іонного зв'язку, що нею користуються і зараз, була розроблена задовго до квантової хімії – 1916 р., Коссель. Основні положення:

- атом з більшою електронегативністю приєднує електрон, утворюючи негативно заряджений іон – аніон.

- атом з меншою електронегативністю втрачає електрон, утворюючи позитивно заряджений іон – катіон.
- катіони і аніони тримаються до купи в іонному кристалі за рахунок чисто електростатичних сил.

Кристал взагалі може перейти в газ (сублімувати), в рідину (розплавитися або розчинитися), вступити в хімічну взаємодію. Це є типові процеси, які вивчає фізична хімія, і їх результат залежить від міцності сил, що тримають структурні компоненти кристалу разом [1-3]. Ці сили характеризує показник, що називається *енергія кристалічної решітки*. Для іонних кристалів вона відповідає енергії, що виділяється при утворенні одного моля кристала з іонів, які знаходяться при тій самій температурі у стані ідеального газу.

В моделі чисто іонної речовини, де іони моделюються зарядженими кульками, що взаємодіють за законами електростатики – можливо порахувати енергію утворення такого кристалу. Розрахувавши енергію кристалічної гратки з термодинамічних даних, користуючись так званим циклом Борна – Габера, можна з'ясувати що 100% іонних речовин немає [1-3]. Говорять лише про ступінь іонності зв'язку, що завжди менше 100%. Розглянемо, як цей показник розраховується: є полярний зв'язок, електронна хмара зміщена до більш електронегативного атома, і на центрах атомів утворюється якийсь ефективний заряд, що завжди менший, ніж заряд відповідного іону. Якщо поділити цей заряд на заряд іона, що був би одержаний, якби електрон *повністю* перейшов до електронегативного атома, одержуємо ступінь іонності зв'язку. Наприклад, в молекулі *HF*, ступінь іонності дорівнює 42%. Заряд тим більший, чим більша ця різниця. Значення ж 1,9 приблизно відповідає 50% іонності.

Ступінь окиснення - це деяка умовна величина, яка визначається як *заряд, що мав би атом, якби зв'язок був на 100% іонним*. Тобто, умовно зміщуючи електронні пари всіх зв'язків до більш електронегативних атомів в молекулі і підраховуючи заряд на атомах, що виник би в результаті цієї процедури, одержимо ступінь окиснення кожного атома [2].

Таким чином, встановлено закономірності будови кристалів, де кожен атом зв'язаний з іншим силами ковалентного чи іонного зв'язку. Між такими молекулами, наприклад, H_2 , CO_2 , існує якась взаємодія – інакше речовина завжди була б газом, а відомо, що будь-який газ можна, охолоджуючи, перетворити в рідину, а потім і в тверде тіло. *Це міжмолекулярної взаємодії.*

Зрештою, ці сили також мають електричну природу, якщо навіть речовина – діелектрик, і вільних електронів для утворення зв'язків там немає. *Якщо діелектрик помістити в електричне поле. Електричне поле характеризується напруженістю. Це векторна величина, і вона дорівнює силі, що діє на точковий одиничний заряд (+), поміщений в дану точку поля.*

Диполі – молекули з несиметричним розподілом заряду. Молекули HCl чи, наприклад, H_2O є диполями – центр позитивного заряду зміщений до водню, а негативного – до хлору чи кисню [1-3]. Диполі кількісно характеризуються *дипольним моментом* – це добуток відстані між центрами зарядів на величину заряду $\mu = ql$. Так ці диполі, орієнтуючись у зовнішньому полі, створюють власне поле, направлене протилежно, що і призводить до його послаблення, яке кількісно виражається діелектричною проникністю.

Між діелектричною проникністю і *середнім дипольним моментом* молекул діелектрика в об'ємі V існує зв'язок, що виражається формулою Клаузіуса – Мосотті:

$$P_V = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} V = \frac{4}{3} \pi n \frac{\mu}{V} E$$

де P_V називається *поляризацією* об'єму V , що містить n_V молекул. Якщо ця величина віднесена до одного моль речовини, то вона називається молярною поляризацією, або просто поляризацією:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} M = \frac{4}{3} \pi N \frac{\mu}{A} E$$

Дипольний момент має дві складові. Перша обумовлена тими молекулами, що вже є диполями [1-3]. Їх орієнтація вздовж поля і дає орієнтаційну поляризацію. Вона залежить від температури – чим вона вища,

тим менш впорядкованим є розміщення диполів вздовж ліній поля, тому, що вони здійснюють хаотичні теплові рухи.

Крім орієнтації полярних молекул вздовж поля, існує й інший механізм поляризації, коли під дією електричного поля дипольний момент виникає у неполярних молекул, або коли дипольний момент полярних молекул збільшується під дією поля. Такий вид поляризації називається наведеною або індукційною.

Наведений момент пропорційний напруженості поля: $\overline{\mu}_i = \alpha E$

Коефіцієнт пропорційності в цій залежності називається поляризованістю.

Індукційна поляризація виникає з двох причин [1]:

1. Зміщення центрів ядер атомів під дією поля. Це є атомна поляризація.

2. Зміщення електронних оболонок молекул під дією поля. Це електронна поляризація.

Отже, індукційна (наведена) поляризація є сумою електронної і іонної поляризації. Саме поляризація молекул і приводить до виникнення сил, які утримують речовину в конденсованому стані – в рідкому чи в кристалі.

Ці сили, власне, пояснюються взаємодією диполів – вони притягуються своїми різнойменно [1-3] зарядженими кінцями, що зменшує енергію системи. Це і є міжмолекулярна взаємодія. Ця взаємодія, розділяється на три види, в залежності від походження диполів, що взаємодіють.

Якщо вихідні молекули вже мають власний дипольний момент, то такий вид взаємодії називається орієнтаційною.

А якщо диполі виникають в речовині, то це є індукційна взаємодія. При індукційній взаємодії з самого початку в речовині повинні бути диполі – але їх дипольний момент збільшується, оскільки вони попадають в поле таких же диполів, завдяки чому їх дипольний момент може істотно зрости. Таким чином, орієнтаційна і індукційна взаємодія характерна для полярних молекул [1-3]. Вони, як правило, діють разом – індукційна взаємодія доповнює орієнтаційну. Є ще одна можливість виникнення диполів, що взаємодіють. Неполярна

молекула є такою тільки в середньому. На короткі періоди часу утворюються миттєві диполі – за рахунок зміщення електронів і ядер атомів від положення рівноваги. Коли молекули зближуються, є можливість зменшення їх енергії за рахунок синхронізації цих безладних коливань електронної густини біля ядер. Ці миттєві диполі стають самоузгодженими. Причому виграш енергії за рахунок цього самоузгодженого коливального руху досить істотний – навіть значно більший, ніж від орієнтаційної та індукційної взаємодії. Такий [2] вид міжмолекулярної взаємодії називається *дисперсійною*.

Винятком є орієнтаційна взаємодія, де позитивний полюс диполя утворений малесеньким атомом водню. Тому, що він малий порівняно з іншими атомами, електростатична сила є наскільки значною, що утворюється досить міцний зв'язок, який розглядають як самостійний вид ХЗ [3] – *водневий*.

Контрольні питання і задачі.

Завдання 1 Поясніть, як і чому змінюється полярність хімічних зв'язків, полярність та здатність до поляризації молекул у рядах: а) HF, HCl, HBr, HI; б) H₂O, H₂S, H₂Se, H₂Te.

Завдання 2 Поясніть, як змінюється енергія орієнтаційної та дисперсійної взаємодії в рядах молекул: а) HCl, HBr, HI; б) H₂S, H₂Se, H₂Te; в) CH₄, SiH₄, GeH₄.

Завдання 3 Вкажіть тип кристалічної решітки наведених речовин: а) пісок, цукор, цинк, карбонат натрію; б) кремній, хлорид калію, метан, залізо. Для обґрунтування відповіді наведіть відомі вам властивості цих речовин. Назвіть частинки, що містяться у вузлах решітки, та характер взаємодії між ними.

Завдання 4 Наведіть приклади речовин, які мають нижче вказані властивості та назвіть тип кристалічної решітки:

- а) крихкі, розчиняються у воді, розчини та розтопи проводять струм;
- б) леткі, легко випаровуються, погано розчинні у воді;
- в) дуже тверді, неелектропровідні, високі температури топлення;

г) висока теплопровідність, проводять струм, здатність до механічних деформацій.

7. ЕЛЕМЕНТИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

Хімічні реакції та інші фізико-хімічні процеси супроводжуються виділенням чи поглинанням енергії. Проектуючи певний процес чи обладнання для нього, необхідно знати, при яких температурах, з якими енергозатратами, в яких умовах необхідно [1-3] провести той чи інший процес, щоб одержати продукт з економічно вигідним виходом. Для цього складається так званий тепловий баланс процесу. З іншого боку, енергія хімічних реакцій може бути використана в якості тепла чи, ще краще, електричної енергії.

Загалом будь-який хімічний процес пов'язаний з перетворенням хімічної енергії в інші види і навпаки. Наука, що вивчає закономірності взаємоперетворень різних видів енергії взагалі, називається термодинаміка. Застосування її загальних законів до хімічних процесів є предметом хімічної термодинаміки.

Термодинаміка має справу з предметом вивчення, що називається система. Це якийсь об'єкт чи об'єкти, виділені з навколишнього середовища за допомогою реальних чи уявних границь.

Системи поділяються на *ізолювані*, *закриті* та *відкриті*. Останні обмінюються з навколишнім середовищем і речовиною, і енергією, другі – лише енергією, а перші – нічим. Система характеризується певною сукупністю властивостей, що називаються параметрами системи.

Параметри бувають екстенсивні та інтенсивні.

Якщо розділити систему на окремі частини, то величина екстенсивного параметра всієї системи буде [2] дорівнювати сумі параметрів всіх окремих частин. Екстенсивними є маса, об'єм, внутрішня енергія.

Інтенсивні параметри, навпаки, *мають тенденцію вирівнюватись і бути однаковими для всіх частин системи*. Такими є тиск, температура, концентрація.

Сукупність параметрів задає стан системи.

Сама або за допомогою зовнішніх дій, система може переходити з одного стану в інший. Такий перехід виражається поняттям процес. Термодинамічний процес, коли змінюється хоча б один з термодинамічних параметрів системи. Якщо після ряду перетворень системи, в результаті яких змінювалися її параметри, вона повертається в початковий [1-3] стан, такий процес називають **круговим**.

В залежності від умов проведення розрізняють процеси: **ізотермічні** ($T=\text{const}$), **ізобарні** ($p=\text{const}$), **ізохорні** ($v=\text{const}$) та **адіабатичні** (процеси, що перебігають без обміну з довкіллям теплотою).

В термодинаміці процеси класифікуються так.

Самодовільні (самочинні) (позитивні, природні) – такі, що протікають самі по собі, без «зовнішнього втручання». Це, наприклад, перехід теплоти від гарячого тіла до холодного, вирівнювання концентрації розчину в колбі, розтікання рідини по поверхні тощо.

Несамодовільні (несамочинні) (негативні, неприродні) процеси, навпаки, без зовнішніх дій протікати в системі не можуть. Приклади – розклад води на кисень і водень під дією електричного струму, перехід теплоти від холодного тіла до більш нагрітого.

Далі процеси діляться на оборотні і необоротні. Якщо процес оборотний, то після проведення його в прямому і потім в зворотному напрямку ні в системі, ні в навколишньому середовищі, не залишається жодних змін. Іноді процеси ще ділять на рівноважні і нерівноважні. Перші протікають нескінченно повільно, так, що система в будь-який момент часу перебуває в стані рівноваги. Всі її частини характеризуються однаковими значеннями екстенсивних параметрів. Поняття *рівноважний* близьке до поняття *оборотний*

процес – але більш вузьке. В оборотному процесі не тільки система, але й оточуюче середовище перебуває в рівновазі.

Коли система знаходиться у рівновазі, то ніякі процеси – чи то фізичні, чи хімічні – в ній неможливі. Дійсно, маятник [1] починає коливатись, коли його виведено зі стану рівноваги. Ось чому вважають рівноважними термодинамічні процеси такі, що проходить через нескінченну кількість рівноважних станів.

Весь математичний апарат термодинаміки відноситься до одного невеликого розділу теорії функцій кількох змінних, а саме, до теорії повного диференціалу таких функцій. Якщо якась величина залежить від параметрів системи, то дуже важливо записати через ці параметри повний диференціал цієї величини *як функції стану*. Пошук функцій стану системи і їх аналіз – це взагалі майже все, чим займається термодинаміка. Розглянемо на прикладі *першого закону термодинаміки*.

Термодинаміка оперує такими поняттями як енергія, теплота, робота. А перший закон термодинаміки – це загальний закон природи, що формулюється як закон збереження енергії. Записується він так: $Q = \Delta U + A$, або в диференційній формі – для нескінченно малих [3] величин $\delta Q = dU + \delta A$.

Теплота, підведена до системи, кількісно дорівнює приросту внутрішньої енергії системи плюс роботі, яку система виконала над навколишнім середовищем.

Внутрішня енергія, що входить у нашу формулу – це є сума кінетичної енергії руху всіх частинок тіла і потенціальної енергії їх взаємодії. Остання містить багато складових: енергії взаємодії нуклонів, що утворюють атомні ядра, енергії взаємодії ядер з електронами, енергії взаємодії між собою електронів, енергії взаємодії між молекулами, іонами, що утворюють кристалічну решітку та т.п. Підрахувати абсолютну величину внутрішньої енергії системи U неможливо, але це й не потрібно, тому що термодинаміка вивчає тільки **зміну** внутрішньої енергії при переході системи з початкового в кінцевий стан: зміна внутрішньої енергії відбувається за рахунок *обміну* енергії.

Про обмін енергії йде мова тоді, коли тіла чи системи взаємодіють, змінюючи свій запас енергії. Існує дві основні форми обміну енергії. Передача енергії від однієї частини системи до другої у вигляді **теплоти** здійснюється внаслідок неупорядкованого, хаотичного руху молекул, що складають систему. Навпаки, **робота** є результатом передачі енергії внаслідок упорядкованого, спрямованого руху. Ось чому, окрім механічної роботи існує електрична робота, тобто робота внаслідок проходження електричного струму – спрямованого руху електронів.

Таким чином, і робота, і теплота є кількісними мірами енергії, переданої від однієї системи до іншої цими двома різними способами. Робота є **макрофізичною** формою передачі енергії, а теплота – **мікрофізичною**.

Є два важливих типи процесів, коли можливо зробити:

Ізохорний процес, $V = \text{const}, \delta Q = dU$ і

$$Q_V = \Delta U$$

Теплота ізохорного процесу дорівнює приросту внутрішньої енергії.

Ізобарний процес, $p = \text{const}, \delta Q = dU + pdV = d(U + pV) = dH$.

Кількість одержаної системою [2] теплоти дорівнює приросту нової функції стану системи

$$H = U + pV,$$

що називається **ентальпією**. Тепловий ефект ізобарного процесу дорівнює зміні ентальпії системи:

$$Q_p = \Delta H$$

Термохімія - це такий розділ хімічної термодинаміки, що розглядає методи розрахунку теплових ефектів різних фізико-хімічних процесів – хімічних реакцій, фазових переходів тощо.

Тепловий ефект реакції визначається як кількість теплоти, яка виділяється або поглинається внаслідок хімічної реакції, що проходить до кінця, коли єдиним видом роботи в системі є робота розширення.

З наведених рівнянь випливає, що тепловий ефект може бути строго визначений або при постійному об'ємі, або при постійному тиску.

Існує два види теплових ефектів - Q_V і Q_p . Зв'язок між ними очевидний:

$$Q_p = Q_V + p\Delta V$$

Якщо і реагенти, і продукти реакції, знаходяться в конденсованому стані (рідкі або тверді), то зміною об'єму після реакції практично завжди можна знехтувати, і $Q_p \approx Q_V$. Якщо ж серед цих речовин є гази, то теплові ефекти істотно відрізняються. В умовах, коли виконуються закони поведінки ідеального газу, $p\Delta V = \Delta nRT$, де Δn - зміна кількості молів *газоподібних* учасників реакції. Тоді

$$Q_p = Q_V + p\Delta V = Q_V + \Delta nRT$$

Як для ізохорних, та і для ізобарних процесів, тепловий ефект реакції визначається зміною функцій стану системи, а отже, не залежить від шляху процесу, а залежить лише від початкового і кінцевого стану системи. Цей математичний наслідок з *1-го закону термодинаміки* [2] був одержаний спочатку експериментально, ще до формулювання законів термодинаміки, вченим Гессом (1840). Закон Гесса формулюється так:

Тепловий ефект хімічної реакції не залежить від шляху проведення реакції (тобто, від проміжних стадій), а залежить лише від виду і стану початкових речовин і кінцевих продуктів.

Або: тепловий ефект хімічної реакції утворення хімічної сполуки з однакових реагентів не залежить від шляху, за яким відбувається її одержання.

*Знаючи теплові ефекти одних хімічних реакцій, розраховувати теплові ефекти інших хімічних реакцій з участю тих самих речовин (згідно до закону Гесса). Цей закон дозволяє розраховувати тепловий ефект реакцій, які взагалі неможливі. А для того, щоб зрозуміти для чого потрібні такі розрахунки, треба познайомитись з дуже важливим для хімічної термодинаміки поняттям: *теплота утворення хімічної сполуки, яка являє собою тепловий ефект**

утворення одного моля сполуки з простих речовин. При цьому припускають, що прості речовини знаходяться в тих модифікаціях, агрегатному та молекулярному станах, які є найбільш стійкими за стандартних умов. А оскільки утворення вже існуючих форм простих речовин не супроводжується ніякими енергетичними ефектами, то домовилися приймати теплоту утворення простих речовин за 0.

Ці величини для найбільш поширених сполук, органічних і неорганічних, зведені в таблиці. Переважна більшість цих даних одержана саме розрахунковим шляхом з термодинамічних циклів.

Існують таблиці термодинамічних величин, якими користуються при термодинамічних розрахунках.

Розглянемо реакцію: $aA + bB \Leftrightarrow eE + fF$.

Позначимо через $\Delta H_{f,A}^\circ$ і $\Delta H_{f,B}^\circ$ теплоти утворення **реагентів**, тобто речовин, що вступають в реакцію, а через $\Delta H_{f,E}^\circ$ і $\Delta H_{f,F}^\circ$ – теплоти утворення **продуктів** реакції. Із закону Гесса випливає, що тепловий ефект цієї хімічної реакції дорівнює: $\Delta H_{\text{хім.р}}^\circ = (e\Delta H_{f,E}^\circ + f\Delta H_{f,F}^\circ) - (a\Delta H_{f,A}^\circ + b\Delta H_{f,B}^\circ)$, або $\Delta H_{\text{хім.р}}^\circ = \sum(n_i \Delta H_{f,i}^\circ)_{\text{прод.}} - \sum(n_i \Delta H_{f,i}^\circ)_{\text{реаг.}}$.

Таким чином, *тепловий ефект хімічної реакції дорівнює алгебраїчній сумі теплот утворення продуктів реакції мінус алгебраїчна сума теплот утворення реагентів.*

Цей наслідок із закону Гесса дозволяє за допомогою таблиць термодинамічних величин розраховувати тепловий ефект найрізноманітніших хімічних реакцій за стандартних умов, підкреслюємо – **розраховувати**, а не визначати експериментально, що, звичайно, набагато складніше (про розрахунок теплових ефектів хімічних реакцій при температурах, що відрізняються від стандартних, мова буде іти далі).

Якщо необхідно розрахувати тепловий ефект при іншій температурі, що відрізняється від стандартної, вводиться поняття **теплоємності тіла** – це кількість теплоти, яку потрібно надати, щоб підняти температуру тіла на

один градус. В такому визначенні – це **істинна теплоємність**, яка відповідає нескінченно малій зміні температури і є в загальному випадку функцією температури: $C = \delta Q/dT$.

Розрізняють також **середню теплоємність**, що являє собою відношення кількості теплоти, яка була надана системі, до відповідної зміни температури:

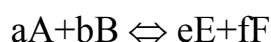
$$\bar{C} = Q/(T_2 - T_1)$$

Ця величина відноситься до всього температурного інтервалу від T_1 до T_2 ; вона приводиться в довідниковій літературі завжди з указуванням величини температурного інтервалу.

Якщо кількість теплоти, що входить у останні формули, відноситься до системи в цілому, тоді і теплоємності характеризують систему в цілому, маючи розмірності *Дж/К*. Такі величини використовуються рідко – частіше використовується теплоємність як характеристика речовини. Тоді вона обчислюється або для одиниці маси речовини, або на 1 моль речовини. Такі величини відповідно називаються *питомою (Дж/кг*К)* або *молярною (Дж/моль*К)* теплоємністю. В термодинамічних розрахунках майже виключно користуються молярними теплоємностями. Під терміном теплоємність розуміють *істинну молярну теплоємність*, що є фундаментальною властивістю речовини і приводиться в термодинамічних таблицях.

Теплоємність залежить не лише від речовини, але й від того, як саме їй надана теплота, що входить в наші формули. Важливими є два види теплоємності – ізохорна (при постійному об'ємі) та ізобарні (при постійному тиску). В таблицях термодинамічних величин наводяться дані з ізобарної теплоємності $C_{p,298}^{\circ}$; в більшості довідників наводяться також величини середньої теплоємності.

Якщо в хімічній системі відбувається реакція



тоді зміна теплоємності внаслідок проходження процесу визначається за рівнянням:

$$\Delta C_{\text{хім.р}}^{\circ} = (eC_{\text{E}}^{\circ} + fC_{\text{F}}^{\circ}) - (aC_{\text{A}}^{\circ} + bC_{\text{B}}^{\circ}), \quad \text{або}$$

$$\Delta C_{\text{хім.р}}^{\circ} = \sum(n_i C_{i}^{\circ})_{\text{прод.}} - \sum(n_i C_{i}^{\circ})_{\text{реак}}$$

Отже, зміна теплоємності внаслідок хімічної реакції дорівнює алгебраїчній сумі теплоємностей продуктів реакції мінус алгебраїчна сума теплоємностей реагентів.

Залежність теплового ефекту хімічної реакції від температури

З рівняння випливає, що $d\Delta H = \Delta C_p dT$. Інтегруючи це рівняння від T_1 до T_2 , знаходимо:

$$\Delta H_{T_2}^{\circ} = \Delta H_{T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^{\circ} dT.$$

З цього рівняння очевидно, що тепловий ефект хімічної реакції з ростом температури збільшується, якщо $\Delta C_{\text{хім.р}}^{\circ} > 0$, і зменшується, якщо $\Delta C_{\text{хім.р}}^{\circ} < 0$.

Оскільки початкову температуру завжди зручно обирати стандартною, то це рівняння можна записати у формі:

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p^{\circ} dT$$

Це рівняння дозволяє розраховувати тепловий ефект хімічного процесу при будь-якій температурі T , якщо відомі тепловий ефект та зміна теплоємності системи при 298.15 К – величини.

Останні два рівняння називають **формулою Кірхгофа**. Для їх практичного використання треба "взяти" інтеграл у правій частині.

При розрахунках в невеликому інтервалі температур (кілька десятків градусів) можна вважати, що ΔC_p° не залежить від температури, тоді рівняння набуде вигляду: $\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \Delta C_{p,298}^{\circ}(T - 298)$.

При точних розрахунках враховують залежність теплоємності від температури. Для цього потрібно знати, як змінюються теплоємності окремих учасників реакції з температурою.

Температурна залежність теплоємності в деяких випадках розраховується теоретично. Наприклад, для твердих тіл існує теорія теплоємності Дебая, що

дає змогу обчислювати теплоємності простих тіл, а також більшості неорганічних сполук в кристалічному стані. Практично теплоємності вимірюються експериментально, а дані залежності від температури апроксимуються у вигляді рядів:

$$\text{для неорганічних сполук } C_p = a + bT + c'T^{-2}$$

$$\text{для органічних сполук } C_p = a + bT + cT^2$$

Загальна апроксимаційна формула, яка однаково придатна для усіх речовин, має вигляд:

$$C_p = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}$$

Апроксимаційні коефіцієнти цього рівняння визначаються математичною обробкою експериментальних даних і наводяться в таблицях термодинамічних величин.

Отже, вивчаючи застосування першого закону термодинаміки до хімічних процесів, можливо навчитися *теоретично* зі допомогою довідника визначати не тільки те, чи буде реакція екзотермічною або ендотермічною, але й точну кількість тепла, яку треба підвести до системи, чи відвести від неї для того, щоб реакція пройшла якомога повніше.

Таким чином за допомогою 1-го закону термодинаміки можливо розраховувати енергетику хімічних та фізико-хімічних перетворень, скласти тепловий баланс апарата. 1-й закон не відповідає на питання про напрямок протікання процесу: як записана реакція буде протікати, як процес досягне стану рівноваги, які процеси взагалі можливі і при яких обставинах.

Другий закон термодинаміки

Це є універсальний закон природи, що стосується не тільки хімічних процесів – а дуже широкого кола питань.

Він виник з аналізу принципу дії теплових машин. Основоположником тут був французький військовий інженер Саді Карно, який у 1824 році опублікував невелику популярну книгу “Роздуми про рушійну силу вогню”. Тут він показав, що для роботи теплової машини, тобто для перетворення

необмеженої кількості теплоти в роботу, необхідно, як мінімум, два теплових резервуари з різними температурами – нагрівач і холодильник.

Цикл Карно - це цикл *ідеальної теплової машини*, що складається з двох ізотерм і двох адіабат ідеального газу (Рис. 5).

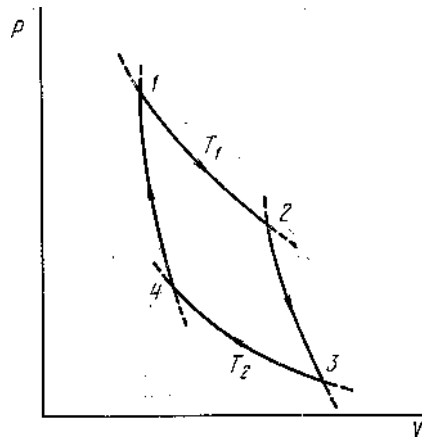


Рис. 5 Цикл Карно.

На ізотермі 1-2 газ поглинає теплоту Q_1 у «нагрівачі», а на ізотермі 3-4 віддає теплоту Q_2 «холодильнику». Процеси 2-3 та 4-2 – адіабати. Різниця $Q_1 - Q_2$ перетворюється в роботу, яка рівна площі циклу 1-2-3-4.

Коефіцієнт корисної дії цього циклу максимальний з усіх можливих для будь-якої теплової машини:

$$\eta_{\max} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Він може дорівнювати 1 лише коли температура холодильника дорівнює абсолютному нулю.

Це твердження про цикл Карно і його к.к.д. можна розглядати як одне з формулювань 2-го закону термодинаміки.

Можливі й інші: Неможлива тепла машина, що діючи через круговий процес буде лише переносити теплоту з більш холодного тіла на більш тепле (формулювання Клаузіуса). Неможливий самочинний процес [2] переходу теплоти від холодного тіла до гарячого.

Неможливий вічний двигун 2-го роду, тобто, машина, єдиним результатом роботи якої було б перетворення теплоти в роботу.

Існують й інші формулювання. Всі вони еквівалентні, тобто можуть бути логічним шляхом виведені одна з іншої, і всі вони приводять до висновку про існування нової функції стану системи, що називається [3] **ентропія**.

Для необоротного процесу:

$$dS > \frac{\delta Q}{T}$$

Це є математичний запис 2-го закону термодинаміки для *закритої* системи, що може обмінюватися енергією з навколишнім середовищем.

Якщо система *ізолювана*, то

$$dS > 0$$

Отже: в ізолюваній системі при проходженні оборотних процесів ентропія не змінюється, а при проходженні необоротних процесів ентропія зростає.

Застосовуючи 2-й закон термодинаміки як загальний закон природи, прийшли до висновку про існування нової фундаментальної величини – ентропії, що має настільки ж важливе значення, як і енергія. Чим більша ентропія системи, тим більше в ній порядку.

При такому визначенні легко зрозуміти, чому ентропія ізолюваної системи може тільки зростати – ніколи порядок в системі не зросте сам по собі, якщо до цього не прикласти зовнішньої роботи (чи енергії).

Таким чином, критерій самочинного процесу в ізолюваній системі – збільшення ентропії.

Критерії самочинного протікання процесів у закритих системах:

Ізохорно-ізотермічний та ізобарно-ізотермічний потенціали.

Найбільш важливими є закриті системи, що можуть обмінюватися енергією з навколишнім середовищем, але не обмінюються речовиною.

Запис 2-го закону термодинаміки для таких систем:

$$dS > \frac{\delta Q_{ir}}{T}$$

або $TdS > \delta Q$. Комбінуючи з виразом для 1-го закону, маємо

$$TdS > dU + pdV$$

Якщо температура і об'єм постійні, то

$$dU - TdS < 0, \text{ або } d(U - TS) < 0$$

Одержали нову функцію стану

$$Z = U - TS,$$

що є критерієм самочинного протікання процесу в умовах постійного об'єму і температури. Вона називається *ізохорно-ізотермічний потенціал*, або *енергія Гельмгольца*.

Будь-який самочинний процес у закритій системі при постійному об'ємі і температурі протікає зі **зменшенням** енергії Гельмгольца.

Якщо ж процес протікає при постійному тиску і температурі, тоді одержуємо інший критерій:

$$dU + pdV - TdS < 0, \text{ або } d(H - TS) < 0, \text{ звідки впливає інша функція стану}$$

$$G = H - TS,$$

що називається *ізобарно-ізотермічний потенціал*, або *енергія Гіббса*.

Ці дві нові функції стану характеризують напрямок протікання ізотермічних процесів в закритих системах – перша при постійному об'ємі, друга – при постійному тиску. В таких умовах їх зміна в самочинному процесі *завжди менше нуля*. **Самочинні ізотермічні процеси в закритих системах завжди йдуть зі зменшенням енергії Гельмгольца (при постійному об'ємі) або енергії Гіббса (при постійному тиску):**

$$\Delta Z < 0; V = \text{const}, T = \text{const}$$

$$\Delta G < 0; p = \text{const}, T = \text{const}$$

Ці дві функції, особливо остання, мають надзвичайно важливе. Саме робота розширення з практичної точки зору не дуже цікава, вона не є корисною. А от інші види, наприклад, електрична $\delta A_e = Edq$, значно більш цікава. Розрахувавши її, можна визначити, яку кількість електричної енергії можна отримати з того чи іншого хімічного процесу, що відбувається.

Тому варто відмітити всі види роботи, за винятком роботи розширення, як *корисної роботи* $\delta A'$, і проаналізувати, що вийде, якщо її розглядати враховуючи знання законів термодинаміки.

Запишемо формулу 1-го закону термодинаміки у вигляді:

$$\delta Q = dU + pdV + \delta A'$$

Як встановлено раніше, максимальною є робота, якщо процес оборотний, для якого

$$\begin{aligned} \delta Q_r = TdS = dU + pdV + \delta A'_M, \text{ або} \\ -\delta A'_M = dU + pdV - TdS \end{aligned}$$

При $V = \text{const}, T = \text{const}$ права частина – це буде повний диференціал енергії Гельмгольца:

$$-\delta A'_M = d(U - TS) = dZ.$$

При $p = \text{const}, T = \text{const}$ права частина передостаннього рівняння буде повним диференціалом енергії Гіббса:

$$-\delta A'_M = d(U + PV - TS) = d(H - TS) = dG.$$

Отже, приріст енергії Гельмгольца системи дорівнює максимальній корисній роботі, що навколишнє середовище виконало над системою при протіканні рівноважного ізохорно-ізотермічного процесу. Або навпаки: зменшення енергії Гельмгольца системи в оборотному ізохорно-ізотермічному процесі дорівнює роботі, що система виконала над навколишнім середовищем:

$$- \quad A'_M = \Delta Z; \quad V, T = \text{const}$$

Аналогічні твердження справедливі і для зміни енергії Гіббса в оборотному ізобарно-ізотермічному процесі:

$$- A'_M = \Delta G; \quad p, T = \text{const}$$

Варто зафіксувати:

- 1) Зміна енергій Гельмгольца і Гіббса є критеріями самочинного протікання процесів в закритих системах. Перша завжди негативна в ізохорно-ізотермічних процесах, а друга – в ізобарно-ізотермічних процесах.

- 2) Зміна цих енергій в рівноважних умовах відповідає максимальній корисній роботі процесу.

Остання функція найбільш важлива в хімічній термодинаміці, тому що більшість процесів протікають при постійному тиску, а не об'ємі. Тому в довідкових термодинамічних таблицях приведені значення стандартних енергій Гіббса для багатьох відомих сполук, що віднесені до утворення 1 моль сполуки при стандартних умовах. Умова самовільного протікання реакції – реакція протікає в сторону зменшення енергії Гіббса системи. Можливо підрахувати зміну енергії Гіббса для всієї реакції, і якщо вона виявиться від'ємною, тоді ця реакція термодинамічно можлива при стандартних умовах. Це є найпростіший термодинамічний розрахунок можливого напрямку реакції – для стандартних умов. Обчислення буде дещо складніше, якщо оцінюють напрямок реакції при певній температурі, що відрізняється від стандартної. Потрібно знати залежності теплоємностей від температури, підставляти їх у вирази для функції ΔG і потім інтегрувати від 298 до потрібної температури ці вирази.

Контрольні питання та задачі

Завдання для домашньої підготовки

Внутрішня енергія та ентальпія. Термохімічні рівняння. Закон Гесса та його використання в термохімічних розрахунках. Теплота утворення. Розрахунок теплових ефектів за теплотами утворення. Поняття про ентропію та енергію Гіббса. Напрявленість процесів.

Завдання 1

Використовуючи дані таблиці 1, складіть термохімічне рівняння реакції утворення наведеної в умові хімічної сполуки. Скільки енергії виділяється або поглинається, якщо внаслідок реакції утворюється:

- 1) $9\text{г H}_2\text{O}$; 2) $11,3\text{ л PCI}_5$; 3) $5,6\text{ л NO}$; 4) $5\text{ моль Fe}_2\text{O}_3$; 5) $3,32\text{ г HI}$;
6) $0,3\text{ моль SO}_3$; 7) $13,6\text{ г BF}_3$; 8) 64 г HI ; 9) $9\text{г H}_2\text{O}$; 10) $11,13\text{ л PCI}_5$;
11) $52,6\text{ л NO}$; 12) $5,3\text{ моль Fe}_2\text{O}_3$; 13) $0,43\text{ моль SO}_3$; 14) $13,56\text{ г BF}_3$;
15) $6,64\text{ г HI}$; 16) $9,7\text{г H}_2\text{O}$; 17) $11,83\text{ л PCI}_5$; 18) $5,96\text{ л NO}$;

19) 5,11 моль Fe_2O_3 ; 20) 0,32 моль SO_3 ; 21) 13,36 г BF_3 ; 22) 6,44 г HI ;
23) 9,5 г H_2O ; 24) 11,63 л PCl_5 ; 25) 5,76 л NO .

Завдання 2

Використовуючи дані таблиці 1 складіть термохімічне рівняння розкладу хімічної сполуки на прості речовини. Розрахуйте масу сполуки, якщо при її розкладі виділяється або поглинається зазначена в умові кількість енергії:

- 1) CaO ; 127 кДж 2) As_2O_5 ; 9180 кДж 3) B_2O_5 ; 632 кДж 4) KI ; 32,8 кДж
5) Cu_2S ; 164 кДж 6) MnO_2 ; 1560 кДж 7) Cl_2O ; 304 кДж 8) CaO ; 12,7 кДж
9) As_2O_5 ; 91,80 кДж 10) B_2O_5 ; 63,2 кДж 11) KI ; 32,81 кДж
12) Cu_2S ; 16,24 кДж 13) MnO_2 ; 15,160 кДж 14) Cl_2O ; 30,4 кДж
15) CaO ; 12,17 кДж 16) As_2O_5 ; 918,01 кДж 17) B_2O_5 ; 632,2 кДж
18) KI ; 32,83 кДж 19) Cu_2S ; 164,4 кДж 20) MnO_2 ; 1560,5 кДж
21) Cl_2O ; 304,6 кДж 22) CaO ; 127,7 кДж 23) As_2O_5 ; 9180,8 кДж
24) B_2O_5 ; 632,9 кДж 25) KI ; 32,18 кДж .

Завдання 3

Виходячи з термохімічного рівняння наведеної в умові реакції та даних таблиці розрахуйте стандартну ентальпію утворення хімічної сполуки, що підкреслена. Екзо- чи ендотермічною є реакція?

- 1) $\underline{NH_4NO_2}_{(к)} = N_{2(г)} + 2H_2O_{(р)}$, $\Delta H = -316$ кДж
2) $\underline{SiO_2}_{(к)} + 2Mg_{(к)} = 2MgO_{(к)} + \underline{Si}_{(к)}$, $\Delta H = -343$ кДж
3) $\underline{2Na_2SO_3}_{(к)} + O_{2(г)} = 2Na_2SO_{4(к)}$, $\Delta H = -588$ кДж
4) $2SnO_{(к)} + O_{2(г)} = \underline{2SnO_2}_{(к)}$, $\Delta H = -590$ кДж
5) $\underline{2Mn_3O_4}_{(к)} = 6MnO_{(к)} + O_{2(г)}$, $\Delta H = +464$ кДж
6) $4FeO_{(к)} + O_{2(г)} = 2Fe_2O_{3(к)}$, $\Delta H = -586$ кДж
7) $2N_2O_{2(к)} + 2CO_{2(г)} = O_{2(г)} + \underline{2Na_2CO_3}_{(к)}$, $\Delta H = -448$ кДж
8) $\underline{NH_4NO_2}_{(к)} = N_{2(г)} + 2H_2O_{(р)}$, $\Delta H = -316$ кДж
9) $\underline{SiO_2}_{(к)} + 2Mg_{(к)} = 2MgO_{(к)} + \underline{Si}_{(к)}$, $\Delta H = -343$ кДж
10) $\underline{2Na_2SO_3}_{(к)} + O_{2(г)} = 2Na_2SO_{4(к)}$, $\Delta H = -588$ кДж

- 11) $2\text{SnO}_{(к)} + \text{O}_{2(г)} = \underline{2\text{SnO}_{2(к)}}$, $\Delta H = -590 \text{ кДж}$
- 12) $\underline{2\text{Mn}_3\text{O}_4(к)} = 6\text{MnO}_{(к)} + \text{O}_{2(г)}$, $\Delta H = +464 \text{ кДж}$
- 13) $\underline{4\text{FeO}_{(к)}} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{Fe}_2\text{O}_{3(к)}$, $\Delta H = -586 \text{ кДж}$
- 14) $2\text{N}_2\text{O}_{2(к)} + 2\text{CO}_{2(г)} = \text{O}_{2(г)} + \underline{2\text{Na}_2\text{CO}_3(к)}$, $\Delta H = -448 \text{ кДж}$
- 15) $\underline{\text{NH}_4\text{NO}_2(к)} = \text{N}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(р)}$, $\Delta H = -316 \text{ кДж}$
- 16) $\underline{\text{SiO}_2(к)} + 2\text{Mg}_{(к)} = 2\text{MgO}_{(к)} + \text{Si}_{(к)}$, $\Delta H = -343 \text{ кДж}$
- 17) $\underline{2\text{Na}_2\text{SO}_3(к)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{Na}_2\text{SO}_4(к)$, $\Delta H = -588 \text{ кДж}$
- 18) $2\text{SnO}_{(к)} + \text{O}_{2(г)} = \underline{2\text{SnO}_2(к)}$, $\Delta H = -590 \text{ кДж}$
- 19) $\underline{2\text{Mn}_3\text{O}_4(к)} = 6\text{MnO}_{(к)} + \text{O}_{2(г)}$, $\Delta H = +464 \text{ кДж}$
- 20) $\underline{4\text{FeO}_{(к)}} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{Fe}_2\text{O}_{3(к)}$, $\Delta H = -586 \text{ кДж}$
- 21) $2\text{N}_2\text{O}_{2(к)} + 2\text{CO}_{2(г)} = \text{O}_{2(г)} + \underline{2\text{Na}_2\text{CO}_3(к)}$, $\Delta H = -448 \text{ кДж}$
- 22) $\underline{\text{NH}_4\text{NO}_2(к)} = \text{N}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(р)}$, $\Delta H = -316 \text{ кДж}$
- 23) $\underline{\text{SiO}_2(к)} + 2\text{Mg}_{(к)} = 2\text{MgO}_{(к)} + \text{Si}_{(к)}$, $\Delta H = -343 \text{ кДж}$
- 24) $\underline{2\text{Na}_2\text{SO}_3(к)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{Na}_2\text{SO}_4(к)$, $\Delta H = -588 \text{ кДж}$
- 25) $2\text{SnO}_{(к)} + \text{O}_{2(г)} = \underline{2\text{SnO}_2(к)}$, $\Delta H = -590 \text{ кДж}$.

Завдання 4

Доберіть коефіцієнти в рівнянні реакції та розрахуйте її тепловий ефект, користуючись даними таблицями 1. Екзо- чи ендотермічною є реакція?

- 1) $\text{MgO}_{(к)} + \text{Al}_{(к)} \rightarrow \text{Mg}_{(к)} + \text{Al}_2\text{O}_{3(к)}$
- 2) $\text{H}_2\text{S}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow \text{S}_{(к)} + \text{H}_2\text{O}_{(р)}$
- 3) $\text{KClO}_{3(к)} \rightarrow \text{KCl}_{(к)} + \text{O}_{2(г)}$
- 4) $\text{Fe}_2\text{O}_{3(к)} + \text{H}_2(г) \rightarrow \text{Fe}_{(к)} + \text{H}_2\text{O}_{(р)}$
- 5) $\text{CH}_3\text{OH}_{(р)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(р)}$
- 6) $\text{N}_2\text{O}_{2(г)} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_{(г)} + \text{O}_{3(г)}$
- 7) $\text{AgNO}_3(к) \rightarrow \text{Ag}_{(к)} + \text{NO}_{2(г)} + \text{O}_{2(р)}$
- 8) $\text{NH}_3(г) + \text{O}_{2(г)} = \text{N}_{2(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(р)}$
- 9) $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2(г) = \text{Si}_{(к)} + \text{HCl}_{(р)}$

- 10) $C_{(графіт)} + CO_{2(г)} = CO_{2(г)}$
- 11) $KNO_{3(к)} = KNO_{2(к)} + O_{2(г)}$
- 12) $Cr_2O_{3(к)} + Mg_{(к)} = MgO_{(к)} + Cr_{2(к)}$
- 13) $CS_{2(р)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)} + SO_{2(р)}$
- 14) $FeO_{(к)} + Ti_{(к)} = Fe_{(к)} + TiO_{2(к)}$
- 15) $MgO_{(к)} + Al_{(к)} \rightarrow Mg_{(к)} + Al_2O_{3(к)}$
- 16) $H_2S_{(р)} + O_{2(г)} \rightarrow S_{(к)} + H_2O_{(р)}$
- 17) $KClO_{3(к)} \rightarrow KCl_{(к)} + O_{2(г)}$
- 18) $Fe_2O_{3(к)} + H_{2(г)} \rightarrow Fe_{(к)} + H_2O_{(р)}$
- 19) $CH_3OH_{(р)} + O_{2(г)} \rightarrow CO_{2(г)} + H_2O_{(р)}$
- 20) $N_2O_{2(г)} \rightarrow N_2O_{(г)} + O_{3(г)}$
- 21) $AgNO_{3(г)} \rightarrow Ag_{(г)} + NO_{2(р)} + O_{2(г)}$
- 22) $NH_{3(р)} + O_{2(г)} = N_{2(г)} + H_2O_{(р)}$
- 23) $SiCl_4 + H_{2(г)} = Si_{(к)} + HCl_{(р)}$
- 24) $C_{(графіт)} + CO_{2(г)} = CO_{2(г)}$
- 25) $KNO_{3(к)} = KNO_{2(к)} + O_{2(г)}$

Завдання 5

Використовуючи дані таблиці 2 розрахуйте значення ΔG° наведених в умові реакцій та зробіть висновки про можливість їх перебігу за стандартних умов. Не виконуючи обчислень, визначте, як змінюється ентропія.

- 1) $FeO_{(к)} + C_{(графіт)} = Fe_{(к)} + CO_{(г)}$
- 2) $FeO_{(к)} + CO_{(г)} = Fe_{(к)} + CO_{2(г)}$
- 3) $6C_{(графіт)} + 3H_{2(г)} = C_6H_{6(г)}$
- 4) $3C_2H_{2(г)} = C_2H_{2(г)}$
- 5) $C_{(графіт)} + 2S_{(к)} = CS_{2(г)}$
- 6) $C_{(графіт)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)}$
- 7) $CO_{2(г)} + C_{(графіт)} = CO_{2(г)}$
- 8) $2CO_{(г)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)}$

- 9) $CuO_{(κ)} + 3C_2H_{2(ε)} = Cu_{(κ)} + H_2O_{(p)}$
- 10) $MnO_{(κ)} + H_{2(ε)} = Cu_{(κ)} + H_2O_{(p)}$
- 11) $H_2O_{2(p)} = H_{2(ε)} + O_{2(ε)}$
- 12) $H_2O_{2(p)} = H_2O_{(p)} + 1/2O_{2(ε)}$
- 13) $BeO_{(κ)} + CO_{2(ε)} = BeCO_{3(κ)}$
- 14) $CaO_{(κ)} + CO_{2(Γ)} = CaCO_{3(κ)}$
- 15) $NH_4HCO_{3(κ)} = NH_{3(Γ)} + CO_{2(Γ)} + H_2O_{(Γ)}$
- 16) $2KNO_{3(κ)} = 2KNO_{2(κ)} + O_{2(ε)}$
- 17) $C_2H_{2(ε)} + 3 H_{2(ε)} = 2CH_{4(ε)}$
- 18) $CO_{(ε)} + H_{2(ε)} = CO_{(ε)} + H_2O_{(p)}$
- 19) $4NH_{3(ε)} + 5O_{2(ε)} = 4NO_{(ε)} + 6H_2O_{(p)}$
- 20) $CO_{2(ε)} + 2Ca_{(κ)} = 2CaO_{(κ)} + C_{(εραφίμ)}$
- 21) $CS_{2(ε)} + Cl_{2(ε)} = CCl_{4(ε)} + 2S_{(κ)}$
- 22) $NH_{3(ε)} + HCl_{(ε)} = NH_4Cl_{(κ)}$
- 23) $4NO_{2(ε)} + 2H_2O_{(p)} + O_{2(ε)} = 4HNO_{3(p)}$
- 24) $2ZnS_{(κ)} + 3O_{2(ε)} = 2ZnO_{(κ)} + 2 SO_{2(ε)}$
- 25) $4Ag_{(κ)} + 2H_2S_{(ε)} + O_{2(ε)} = 2Ag_2S_{(κ)} + 2H_2O_{(p)}$

Таблиця 1

Стандартні ентальпії утворення ΔH°_{298} деяких речовин

Речовина	ΔH°_{298} , кДж/моль	Речовина	ΔH°_{298} , кДж/моль
AgCl _(к)	-127	HCl _(г)	-92
AgNO _{3(к)}	-121	HI _(г)	26
Al ₂ O _{3(к)}	-1675	H ₂ O _(р)	-286
As ₂ O _{5(к)}	-918	H ₂ S _(г)	-20
BF _{3(г)}	-1110	KCl _(к)	-436
B ₂ O _{3(к)}	-1264	KClO _{3(к)}	-391
CH _{4(г)}	-75	KI _(к)	-328
C ₂ H _{2(г)}	227	KNO _{3(к)}	-493
C ₂ H _{4(г)}	52	MgO _(к)	-601
C ₂ H _{6(г)}	-85	MnO _(к)	-385
C ₃ H _{6(г)}	20	MnO _{3(к)}	-520
C ₄ H _{10(г)}	-125	NO _(г)	90
CH ₃ OH _(р)	-239	NO _{2(г)}	34
CO _{2(г)}	-394	Na ₂ O _(к)	-431
CaO _(к)	-635	Na ₂ O _{2(к)}	-511
Cl ₂ O _(г)	76	Na ₂ SO _{4(к)}	-1384
ClO _{2(г)}	105	PCl _{5(г)}	-370
CrO _{3(к)}	-595	SO _{2(г)}	-297
Cu ₂ O _(к)	-167	SO _{3(г)}	-395
Cu ₂ S _(к)	-82	SnO _(к)	-286
Fe ₂ O _{3(к)}	-821	TiO _{2(к)}	-944
HBr _(г)	-36	-	-

Таблиця 2

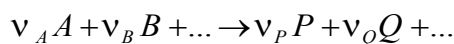
Стандартні енергії Гіббса утворення ΔG°_{298} деяких речовин

Речовина	ΔG°_{298} , кДж/моль	Речовина	ΔG°_{298} , кДж/моль
Ag ₂ S(к)	-41	HCl(г)	-95
BeO(к)	-582	H ₂ O(г)	-229
BeCO ₃ (к)	-945	H ₂ O(р)	-238
CCl ₄ (г)	-65	H ₂ O ₂ (р)	-118
CH ₄ (г)	-51	H ₂ S(г)	-33
C ₂ H ₂ (г)	209	HNO ₃ (р)	-81
C ₂ H ₄ (г)	68	KNO ₂ (к)	-282
C ₂ H ₆ (г)	-33	KNO ₃ (к)	-393
C ₂ H ₆ (г)	124	MnO(к)	-363
CO(г)	-137	NH ₃ (г)	-17
CO ₂ (г)	-394	NH ₄ Cl(к)	-203
CS ₂ (г)	65	NH ₄ NO ₃ (к)	-184
CaO(к)	-604	NH ₄ HCO ₃ (к)	-666
CaCO ₃ (к)	-1129	NO(г)	87
CuO(к)	-127	NO ₂ (г)	52
FeO(к)	-244	N ₂ O(г)	104
ZnO(к)	-320	SO ₂ (г)	-300
ZnS(к)	-201	-	-

8. ХІМІЧНА КІНЕТИКА

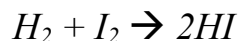
Кожен природний процес, як і будь-які хімічні реакції, протікають в часі – одні швидше, інші повільніше. Термодинаміка не може дати відповідь – яка буде швидкість того чи іншого процесу, як вона буде залежати від умов проведення реакції. Закономірності протікання хімічних реакцій в часі вивчає інший розділ фізичної хімії, що називається «хімічна кінетика». Предметом хімічної кінетики є вчення про *швидкість* та *механізм* хімічної реакції.

Рівняння хімічної реакції в загальному вигляді можна записати, наприклад, так:



Цей запис означає, що коли витрачається, скажімо, ν_A моль реагенту А, тоді утворюється ν_P моль продукту Р та ν_Q моль продукту Q; при цьому також витрачається ν_B моль реагенту В ... Такий запис, що зв'язує число моль реагентів з числом кінцевих продуктів, що утворилися, називається *стехіометричним рівнянням* реакції. Швидкість реакції визначається як число молів (або молекул) речовини – реагенту, що вступають в реакцію за одиницю часу, або число молів (молекул) продукту, що утворюється за одиницю часу.

Швидкість реакції залежить від концентрації реагентів, температури і наявності каталізатора. Визначимо деякі основні поняття, якими оперує [3] теорія хімічної кінетики. На прикладі більш простої реакції, яка протікає в газовій фазі – утворення йодистого водню з молекулярного водню та парів йоду:



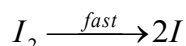
Якщо взяти суміш з рівних об'ємів водню та парів йоду, запаяємо в герметичну ампулу та підігріємо до 450°C, тоді з часом концентрації вихідних компонентів будуть падати, а в суміші з'явиться продукт, йодистий водень, концентрація якого зростатиме в часі.

В більшості хімічних реакцій перетворення реагентів у продукти не проходить напряду, у відповідності до стехіометричного рівняння, а через ряд

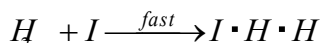
проміжних стадій, які називають *елементарними стадіями*. Повну послідовність елементарних стадій називають *механізмом реакції*.

Наприклад, остання реакція містить такі елементарні стадії:

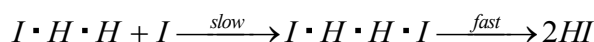
- 1) Швидка реакція дисоціації I_2 на атоми:



- 2) Швидка реакція взаємодії атома йоду з молекулою водню:



- 3) Повільна реакція утворення перехідного *активованого комплексу*. *Активований комплекс* – це нестійке сполучення кількох частинок (молекул, атомів), яке виникає в одній з елементарних стадій. Розпад цього сполучення призводить, як правило, до кінцевих продуктів реакції:



Число частинок, що приймають участь в одній елементарній стадії, називається *молекулярністю* реакції.

Якщо одна частинка перетворюється в продукт, то це *мономолекулярна* реакція. Такі реакції зустрічаються досить рідко. В чистому вигляді мономолекулярною реакцією є ядерний розпад. В хімії ж це може бути, наприклад, реакція дегідрування етану:



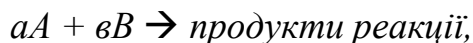
Для того, щоб ця реакція відбулася, молекула етану повинна збільшити свою енергію. Це ж можливо тільки шляхом зіткнень її з іншими молекулами. Такі реакції, що по формі є мономолекулярними, але насправді йдуть шляхом зіткнень реагуючих молекул між собою або з інертними сусідами, часто називають *псевдо мономолекулярними*.

Більш поширеними є реакції, в яких стикаються дві частинки реагентів. Це є *бімолекулярні* реакції і вони найбільш поширені.

Хоча й мало ймовірні, але трапляються реакції, що йдуть напрямом одночасного зіткнення трьох частинок в одній елементарній стадії. Це

тримолекулярні реакції. Елементарні стадії за участю більше 3-х частинок в природі не зустрічаються.

Якщо рівняння елементарної стадії, наприклад,



тоді швидкість цієї реакції виражається формулою закону діючих мас, що був відкритий в 60-х роках 19 ст. Гульдбергом і Вааге:

$$w = k C_A^a C_B^b$$

Тобто, швидкість реакції пропорційна добутку концентрацій реагентів у степенях, що дорівнюють коефіцієнтам в рівнянні реакції відповідної стадії.

Вираз, що показує залежність швидкості реакції від концентрації реагентів, називається *кінетичним рівнянням*.

Виходячи з рівняння реакції, кінетичне рівняння записується у вигляді закону діючих мас далеко не завжди. Це завжди можливо тільки у випадку, коли рівняння реакції співпадає з елементарною стадією – тобто коли реакція є одностадійною. Такою є, наприклад, реакція димеризації двооксиду азоту:



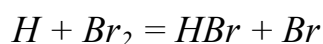
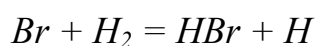
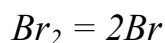
Іноді кінетичне рівняння відповідає закону діючих мас і для багатастадійної реакції – зокрема, це справедливо для реакції: $w = k C_{H_2} C_{I_2}$

В даному випадку це скоріше виняток, ніж правило – майже завжди кінетичне рівняння не має нічого спільного з стехіометричним рівнянням складної реакції.

Наприклад, реакція взаємодії водню з бромом, $H_2 + Br_2 = 2HBr$, здавалося б, має бути аналогічною реакції для йодоводню. Однак насправді її кінетичне рівняння зовсім інше:

$$w = \frac{k C_{H_2} \sqrt{C_{Br_2}}}{k'' + \frac{C_{HBr}}{C_{Br_2}}}$$

Встановлено, що це кінетичне рівняння відповідає такій послідовності елементарних стадій:



Вищенаведена реакція є прикладом так званих ланцюгових реакцій. Вона ініціюється народженням двох реакційних атомів бромю, що далі породжують собі подібні активні частинки (їх називають вільними радикалами), і виникає ланцюг реакцій, що поширюється як правило дуже швидко.

Показник ступеня, в якому концентрація речовини входить в кінетичне рівняння, називається *порядком реакції за даною речовиною*. Сума показників ступенів при всіх концентраціях речовин, що входять в рівняння, називається *порядком реакції в цілому*.

Одержання кінетичних рівнянь і визначення порядків реакцій є першочерговим завданням експериментального дослідження кінетики реакцій. Це є основою для подальшої розробки реакційного механізму, визначення *лімітуючої стадії* (тобто, найповільнішої елементарної стадії), можливих проміжних продуктів тощо.

В загальному випадку використання закону діючих мас для запису кінетичного рівняння складних реакцій і для розрахунків швидкості – як правило, призводить до помилкових результатів.

Коефіцієнт в кінетичному рівнянні називається *константою швидкості*. Він чисельно дорівнює швидкості реакції, коли концентрації всіх реагуючих речовин дорівнюють одиниці. Константа не залежить від концентрацій реагентів в реакційній суміші. Розмірність константи швидкості (тобто, в яких одиницях вона виражається:

$$[\text{константа швидкості}] = [\text{концентрація}]^{1-n} * [\text{час}]^{-1}$$

де n – порядок реакції. Так, для реакцій 1-го порядку, розмірність константи швидкості с^{-1} , для реакцій 2-го і 3-го порядків в них входять одиниці, в яких вимірюється концентрація (наприклад, $\text{моль}^{-1} * \text{л} * \text{с}^{-1}$ для реакції 2-го порядку).

Константа швидкості залежить від *природи реагентів, температури* і наявності *каталізатора*. Перший фактор ясний, розглянемо два останніх.

Залежність швидкості реакції від температури

Швидкість реакції завжди збільшується з ростом температури, тому що кількість зіткнень молекул за одиницю часу з підвищенням температури збільшується. Зважаючи на цей факт, зробимо два цілком виправдані припущення:

- 1) Реагують не всі молекули, які зіткнуться, а лише ті, енергія яких достатньо висока – скажемо, більша певної величини E .
- 2) Молекули розподіляються за енергією згідно до закону Максвела – Больцмана. Це значить, що доля молекул, енергія яких перевищує нашу величину E , пропорційна множнику $e^{-\frac{E}{RT}}$. Отже, константа швидкості також повинна бути пропорційна цьому множнику:

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}}$$

Це є *рівняння Арреніуса*. Воно дуже широко використовується для аналізу температурних залежностей швидкості реакції. Для цього експериментальні дані представляються у вигляді графіка, де на вертикальній осі відкладається значення логарифма константи швидкості, а на горизонтальній – величина, обернена температурі. В цих так званих *напівлогарифмічних* координатах одержані залежності мають вигляд прямих ліній. За тангенсом кута нахилу визначається величина E , що має назву *енергія активації*. Фізичний зміст її іноді пояснюють на діаграмі, що має назву *енергетична схема* перебігу реакції, або *схема переходу через енергетичний бар'єр*.

По осі ординат тут відкладається енергія, а по осі абсцис - так звана *координата реакції*, що пов'язана зі зміною відстані між частинками в процесі реакції.

Енергія активації – це та мінімальна енергія, яку повинні мати частинки, щоб утворити активований перехідний комплекс. Цей активований комплекс – нестійка проміжна сполука, в якій ослаблені і видовжені зв'язки, що повинні

бути розірвані в ході реакції. Це ослаблення і видовження зв'язків потребує затрат енергії, що покривається за рахунок енергії зіткнень молекул реагентів. Таким чином, енергія активації – це висота бар'єра, через який потрібно перейти, щоб з реагентів утворилися продукти. Швидкість реакції напряму залежить[1] від висоти цього бар'єру згідно рівняння Арреніуса.

Тобто при заданих параметрах збільшення температури на 10° приводить до збільшення швидкості реакції приблизно в 3 рази. Це є якісне **правило Вант-Гоффа**: *підвищення температури на кожні 10° збільшує швидкість реакції в 2 – 4 рази.*

Каталіз

Що, крім температури, може впливати на константу швидкості реакції $A+B \rightarrow AB$? Нехай у суміші є речовина К, що утворює проміжну сполуку з А: $A+K \rightarrow AK$, а далі вже ця сполука взаємодіє з В: $KA+B \rightarrow AB + K$. К після реакції залишився незмінним, і загальне стехіометричне рівняння також. Але шлях (чи механізм) протікання змінився – тепер замість однієї стало 2 стадії. Речовина К є каталізатором реакції, якщо кожна з цих двох проміжних реакцій має нижчу енергію активації, ніж вихідна реакція.

В результаті узагальнена швидкість реакції істотно збільшується, хоча на глибину протікання реакції каталізатор не впливає – тобто, константа рівноваги реакції не змінюється.

Каталіз відіграє величезну роль в хімічній технології – більше 80% всіх промислових реакцій проводять в присутності каталізаторів. Каталіз буває *гомогенним і гетерогенним*. В першому випадку каталізатор разом з реагентами знаходиться в одній фазі, частіше всього в рідкій. Швидкість реакції тут пропорціональна об'ємній концентрації каталізатора.

В гетерогенному каталізі реакція проходить на межі двох фаз і швидкість реакції залежить від величини поверхні розділу, на якій і знаходиться каталізатор.

Важливою і дуже серйозною особливістю каталізаторів є їх селективність. Тобто, з великого набору можливих реакцій вони прискорюють одну або 2-3. Наприклад, з етилового спирту можна отримати: оцтовий альдегід, етил оцтовий ефір, бутадієн, етилен, ацетилен, ацетон та ряд інших продуктів, однак кожна з реакцій проходить лише в присутності свого „специфічного” каталізатора.

Контрольні питання і задачі

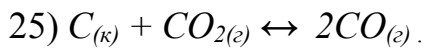
Завдання для домашньої підготовки

Гомо- та гетерогенні системи. Швидкість реакції в гомогенній системі. Вплив температури на швидкість реакції, правило Вант-Гоффа. Активні молекули. Енергія активації. Поняття про каталіз. Ланцюгові реакції. Особливості кінетики гетерогенних процесів.

Завдання 1

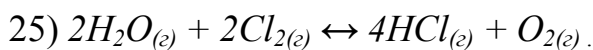
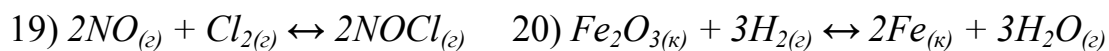
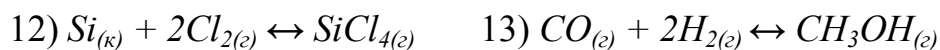
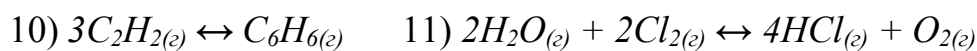
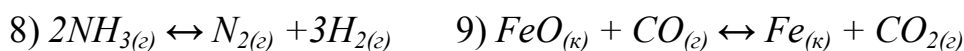
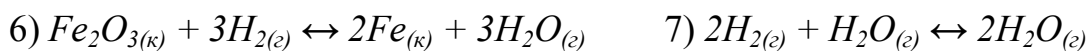
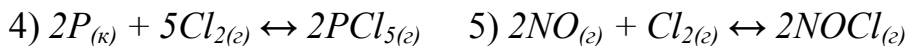
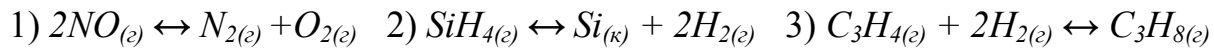
Відповідно до закону діючих мас складіть математичний вираз швидкості прямої та зворотної реакцій. Як і у скільки разів зміниться швидкість прямої реакції, якщо концентрацію кожного компонента збільшити у 3 рази?

- 1) $2CO_{(г)} + O_{2(г)} \leftrightarrow 2CO_{2(г)}$
- 2) $2NO_{2(г)} + C_{(к)} \leftrightarrow 2NO_{(г)}$
- 3) $2SO_{2(г)} + O_{2(г)} \leftrightarrow 2SO_{3(г)}$
- 4) $C_{(к)} + CO_{2(г)} \leftrightarrow 2CO_{(г)}$
- 5) $2NO_{(г)} + H_{2(г)} \leftrightarrow N_2O_{(г)} + H_2O_{(г)}$
- 6) $2N_2O_{(г)} \leftrightarrow 2N_{2(г)} + O_{2(г)}$
- 7) $2P_{(к)} + 3Cl_{2(г)} \leftrightarrow 2PCl_{3(г)}$
- 8) $2CO_{(г)} + O_{2(г)} \leftrightarrow 2CO_{2(г)}$
- 9) $2NO_{2(г)} + C_{(к)} \leftrightarrow 2NO_{(г)}$
- 10) $2SO_{2(г)} + O_{2(г)} \leftrightarrow 2SO_{3(г)}$
- 11) $C_{(к)} + CO_{2(г)} \leftrightarrow 2CO_{(г)}$
- 12) $2NO_{(г)} + H_{2(г)} \leftrightarrow N_2O_{(г)} + H_2O_{(г)}$
- 13) $2N_2O_{(г)} \leftrightarrow 2N_{2(г)} + O_{2(г)}$
- 14) $2P_{(к)} + 3Cl_{2(г)} \leftrightarrow 2PCl_{3(г)}$
- 15) $2CO_{(г)} + O_{2(г)} \leftrightarrow 2CO_{2(г)}$
- 16) $2NO_{2(г)} + C_{(к)} \leftrightarrow 2NO_{(г)}$
- 17) $2SO_{2(г)} + O_{2(г)} \leftrightarrow 2SO_{3(г)}$
- 18) $C_{(к)} + CO_{2(г)} \leftrightarrow 2CO_{(г)}$
- 19) $2NO_{(г)} + H_{2(г)} \leftrightarrow N_2O_{(г)} + H_2O_{(г)}$
- 20) $2N_2O_{(г)} \leftrightarrow 2N_{2(г)} + O_{2(г)}$
- 21) $2P_{(к)} + 3Cl_{2(г)} \leftrightarrow 2PCl_{3(г)}$
- 22) $2CO_{(г)} + O_{2(г)} \leftrightarrow 2CO_{2(г)}$
- 23) $2NO_{2(г)} + C_{(к)} \leftrightarrow 2NO_{(г)}$
- 24) $2SO_{2(г)} + O_{2(г)} \leftrightarrow 2SO_{3(г)}$



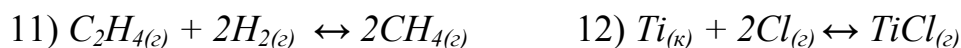
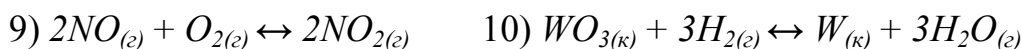
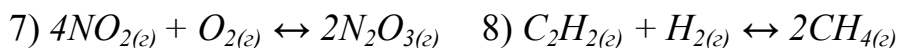
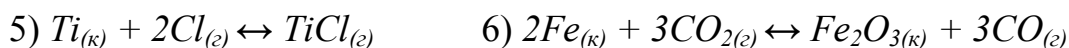
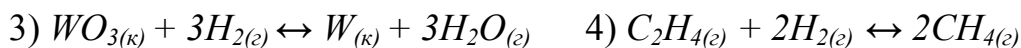
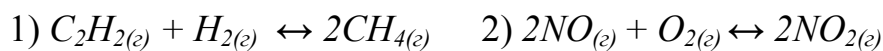
Завдання 2

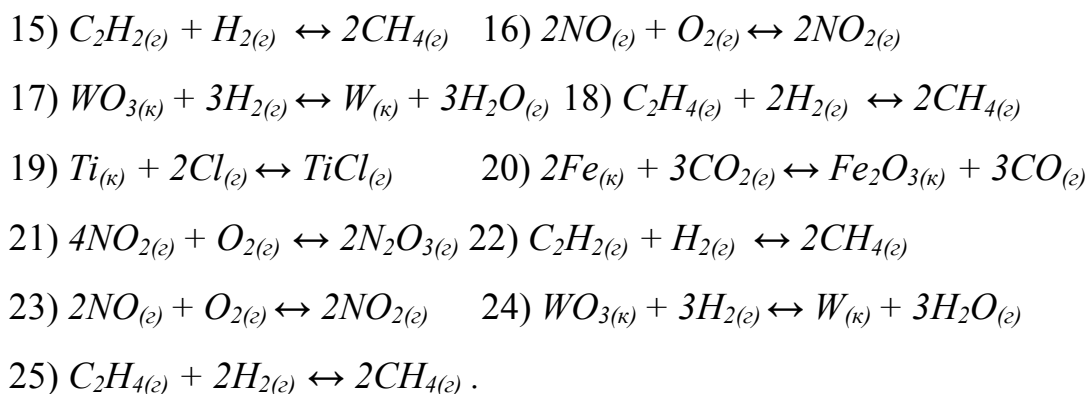
Відповідно до закону діючих мас складіть математичний вираз швидкості прямої та зворотної реакції. Як і у скільки разів зміниться швидкість прямої реакції при зниженні тиску в система у 5 рази?



Завдання 3

Відповідно до закону діючих мас складіть математичний вираз швидкості прямої та зворотної реакції. Як і у скільки разів змінюється швидкість прямої реакції при збільшенні об'єму газової суміші у 7 рази?





Завдання 4

Знаючи температурний коефіцієнт швидкості γ реакції, розрахуйте, у скільки разів зміниться її швидкість при зниженні температури в системі, в зазначених межах:

- 1) Від 30 до 0⁰C, $\gamma=2$ 2) Від 70 до 50⁰C, $\gamma=1,5$ 3) Від 80 до 40⁰C, $\gamma=3$
 4) Від 140 до 90⁰C, $\gamma=3$ 6) Від 100 до 80⁰C, $\gamma=4$ 7) Від 65 до 45⁰C, $\gamma=2,5$
 8) Від 120 до 40⁰C, $\gamma=2$ 9) Від 35 до 0⁰C, $\gamma=2$ 10) Від 80 до 50⁰C, $\gamma=1,5$
 11) Від 80 до 30⁰C, $\gamma=3$ 12) Від 145 до 95⁰C, $\gamma=3$ 13) Від 150 до 80⁰C, $\gamma=4$
 14) Від 75 до 45⁰C, $\gamma=2,5$ 15) Від 120 до 50⁰C, $\gamma=2$ 16) Від 70 до 0⁰C, $\gamma=2$
 17) Від 70 до 30⁰C, $\gamma=1,5$ 18) Від 80 до 40⁰C, $\gamma=2$ 19) Від 140 до 90⁰C, $\gamma=4$
 20) Від 100 до 80⁰C, $\gamma=3$ 21) Від 65 до 45⁰C, $\gamma=2$ 22) Від 120 до 40⁰C, $\gamma=3$
 23) Від 30 до 0⁰C, $\gamma=3$ 24) Від 70 до 50⁰C, $\gamma=2$ 25) Від 80 до 40⁰C, $\gamma=4$.

Завдання 5

Розрахуйте значення температурного коефіцієнту швидкості γ реакції, якщо при підвищенні температури в системі ΔT градусів швидкість реакції зростає в n разів?

- 1) $\Delta T= 30K$, $n=27$ 2) $\Delta T= 20K$, $n=6,25$ 3) $\Delta T= 50K$, $n=32$
 4) $\Delta T= 30K$, $n=6$ 5) $\Delta T= 20K$, $n=16$ 6) $\Delta T= 40K$, $n=81$
 7) $\Delta T= 40K$, $n=16$ 8) $\Delta T= 30K$, $n=27$ 9) $\Delta T= 20K$, $n=6,25$
 10) $\Delta T= 50K$, $n=32$ 11) $\Delta T= 30K$, $n=64$ 12) $\Delta T= 20K$, $n=16$
 13) $\Delta T= 40K$, $n=81$ 14) $\Delta T= 40K$, $n=161$ 15) $\Delta T= 30K$, $n=27$
 16) $\Delta T= 20K$, $n=6,25$ 17) $\Delta T= 50K$, $n=32$ 18) $\Delta T= 30K$, $n=64$

- 19) $\Delta T = 20\text{K}$, $n=16$ 20) $\Delta T = 40\text{K}$, $n=81$ 21) $\Delta T = 40\text{K}$, $n=161$
 22) $\Delta T = 30\text{K}$, $n=27$ 23) $\Delta T = 20\text{K}$, $n=6,25$ 24) $\Delta T = 50\text{K}$, $n=32$
 25) $\Delta T = 30\text{K}$, $n=64$.

9. ХІМІЧНА РІВНОВАГА

Реакція утворення йодоводню ($H_2 + I_2 = 2HI$) відбувається не лише в прямому, але й у зворотному напрямку. Такі реакції називаються **оборотними** і записуються так: $H_2 + I_2 \leftrightarrow 2HI$.

Швидкість прямої реакції $\vec{w} = \vec{k}C_{H_2}C_{I_2}$, а зворотної $\vec{w} = \vec{k}C_{HI}^2$.

Очевидно, що коли концентрації компонентів припинять змінюватися, то це значить, що швидкості прямої і зворотної реакцій зрівняються, тобто

$$\vec{k}C_{H_2}C_{I_2} = \vec{k}C_{HI}^2$$

В такому випадку

$$\frac{\vec{k}}{\vec{k}} = \frac{C^2}{C_{H_2}C_{I_2}} = K$$

Відношення констант швидкості прямої і оберненої реакцій є величина стала. Вона називається **константою рівноваги**.

Кінетичне рівняння закону діючих мас записується із стехіометричного рівняння далеко не завжди. А от *константу рівноваги* оборотної реакції ***завжди*** можна записати із відповідного сумарного рівняння процесу. Це можливо легко довести, якщо записати константи рівноваги для всіх проміжних стадій реакційного механізму, а потім із одержаної системи рівнянь виключити всі проміжні сполуки, виразивши їх концентрації через вихідні реагенти і кінцеві продукти.

Отже, зв'язок між концентраціями учасників реакції в стані рівноваги виражається *законом діючих мас*, що формулюється так:

Відношення добуток концентрацій продуктів реакції, взятих в ступіннях, що дорівнюють їх стехіометричним коефіцієнтам, до добутку концентрацій

реагентів, також взятих у ступінях, що дорівнюють їх стехіометричним коефіцієнтам, є сталою величиною, що називається **константою рівноваги** реакції.

Розуміється, це справедливо, тільки коли рівновага вже встановилася – для систем поза станом рівноваги цей вираз не є константою.

Для реакції $aA + bB \rightleftharpoons dD + gG$, наприклад, константа рівноваги запишеться у вигляді:

$$K = \frac{[D]^d [G]^g}{[A]^a [B]^b}$$

де в квадратних дужках стоять величини, що дорівнюють рівноважним концентраціям.

І в прямому, і в зворотному напрямку реакції весь час ідуть. Тому така рівновага називається **динамічною**. Її ознаки:

- 1) Значення константи рівноваги не залежить від того, пряма це реакція чи зворотна – від реагентів лівої частини рівняння чи від продуктів правої частини;
- 2) Стан рівноваги може зберігатися скільки завгодно довго, якщо на систему ніщо не подіє ззовні.

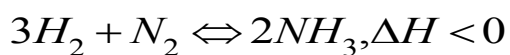
А якщо щось подіє? Тоді положення рівноваги зміститься в певному напрямку. Але коли зовнішній вплив зняти – відновити попередні умови – тоді система повернеться в попереднє положення рівноваги.

Як же зміщується положення рівноваги під впливом зовнішньої дії? Наприклад, можливо відвести чи навпаки, додати певний компонент, зменшити чи збільшити зовнішній тиск, підвести чи відібрати якусь кількість теплоти – як в таких випадках буде реагувати система, що знаходиться в рівновазі?

Відповідь на ці питання дає **принцип Ле-Шательє**:

Якщо до системи, що знаходиться в стані рівноваги, прикласти якусь зовнішню дію, тоді система прореагує таким чином, щоб цю дію послабити.

Іншими словами, рівновага буде зміщуватися так, щоб зменшити прикладену дію. Розглянемо ще одну дуже важливу реакцію – синтез аміаку:



По-перше. Реакція проходить зі зменшенням об'єму. Тому при підвищенні тиску рівновага зміщується вправо, вихід аміаку підвищується.

По-друге. Вихід аміаку можна підвищити, якщо відводити аміак з реакційної зони – таким чином зміщується рівновага вправо, примусово знижуються концентрацію продукту.

По-третє, розглянемо вплив температури. Реакція екзотермічна – в прямій реакції теплота виділяється. Значить, в зворотній – вона поглинається. Тому підвід теплоти шляхом підвищення температури буде зміщувати рівновагу вліво, зменшуючи рівноважний вихід аміаку.

В цьому конкретному випадку суттєво знижувати температуру не можливо тому, що *швидкість* прямої реакції стає дуже повільною і рівновага просто не встановлюється. Тому промисловий синтез аміаку проводять при температурі близько 400 °С і тиску в кілька сотень атмосфер, при цьому ще й застосовуючи каталізатор з благородних металів. Таким є промисловий процес синтезу аміаку – це основний метод, який розроблено для фіксації атмосферного азоту, що є газом досить хімічно інертним.

Отже, з принципу Ле-Шательє можливо зробити такі висновки про вплив зовнішніх умов на зміщення рівноваги:

1) Тиск. Збільшення тиску зміщує рівновагу в тому напрямку, де газоподібних речовин менше. Наприклад, в реакції



проходження процесу веде до зменшення тиску, оскільки три моль газоподібних реагентів утворюють один моль газоподібного продукту реакції, що веде до зменшення тиску. Тому збільшення тиску сприяє зіщенню рівноваги в бік утворення метанолу. Звичайно, при цьому константа рівноваги K_p залишається сталою.

2) Температура. Рівновага *екзотермічних* реакцій при підвищенні температури зміщується *вліво* (в бік вихідних реагентів), а ендотермічних – навпаки.

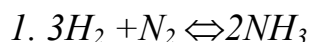
3) Концентрація. Із закону діючих мас – вводячи вихідні реагенти, зміщується рівновага вправо, і навпаки – коли вводимо в реакційну суміш продукт реакції. Виводячи з суміші продукти, також зміщується рівновага вправо.

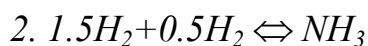
Зміна енергії Гіббса дозволяє робити не тільки грубі якісні оцінки, а й певні *кількісні* висновки. А саме, ця зміна напряму пов'язана з *константою рівноваги* хімічної реакції – чим більш позитивна величина ΔG , тим більш рівновага зміщена в бік вихідних реагентів. Тобто навіть при додатних ΔG якась певна кількість продуктів утворюється – тим менша, чим більш позитивна зміна енергії Гіббса. Тому реакція окиснення азоту можлива, і вона протікає при дуже високих температурах, але з дуже низькими виходами тому, що в рівноважній суміші оксиду утворюється мало. Розглянемо це питання кількісно – для процесів, що протікають при постійній температурі і тиску. При цих умовах критерієм напрямку протікання процесу є знак, що має зміна енергії Гіббса.

В стані рівноваги $\Delta G=0$ – точніше, повний диференціал цієї функції дорівнює нулю, коли система знаходиться в рівновазі. Це значить, що сума енергій Гіббса продуктів реакції дорівнює сумі цих енергій для вихідних речовин, якщо рівновага встановилася.

Тому, значення константи рівноваги залежить від того, в одиницях тиску чи в одиницях концентрації вона записана. Без сумніву, що чисельне значення K залежатиме також, в яких саме одиницях виражається тиск (Па, атм) чи концентрація. На це потрібно звертати увагу при розрахунках.

Крім того, величина K залежить від способу запису рівняння. Наприклад, такий же самий синтез аміаку може бути записаний в різних варіантах:





У варіанті "1" $K_{p,1} = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3 p_{N_2}}$, у варіанті "2" $K_{p,2} = \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{1.5} p_{N_2}^{0.5}}$, Отже, $K_{p,2} = (K_{p,1})^{0.5}$

Отже, наводячи значення константи рівноваги, необхідно вказувати, до якого саме рівняння хімічної реакції воно відноситься.

Концентрації (чи парціальні тиски) твердих речовин вважаються константами, що в реакції не змінюються. Таким чином, їх значення не входить в вираз для константи рівноваги. Отже, якщо відомий тепловий ефект реакції та значення константи рівноваги при якійсь певній температурі, тоді за останнім рівнянням можна розрахувати константу рівноваги при іншій температурі.

Важливою є також обернена задача – знаючи залежність константи рівноваги від температури, визначити тепловий ефект реакції. Можна це зробити з рівняння, якщо відомі константи рівноваги при 2-х температурах. Частіше ж визначають значення констант рівноваги при кількох температурах, що дає можливість точніше визначити тепловий ефект.

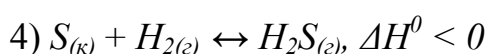
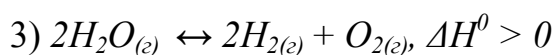
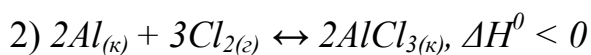
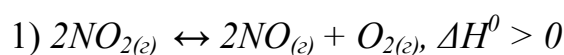
Контрольні питання і задачі

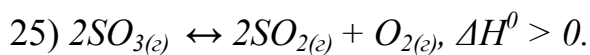
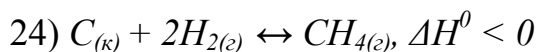
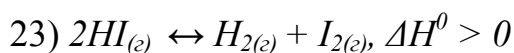
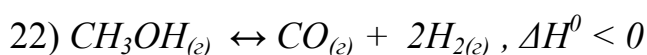
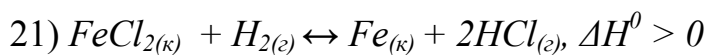
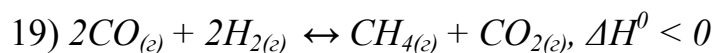
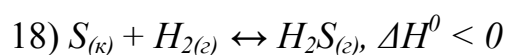
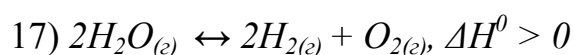
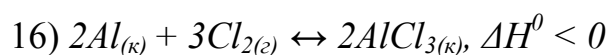
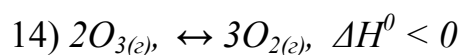
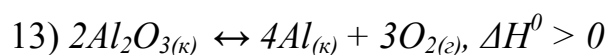
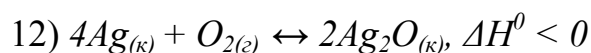
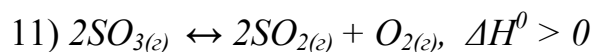
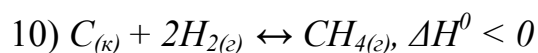
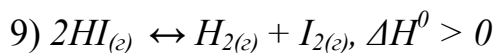
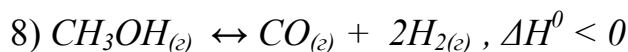
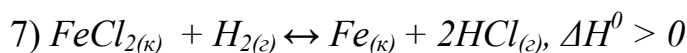
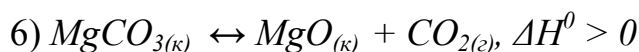
Завдання для домашньої підготовки

Оборотні реакції. Кінетична умова хімічної рівноваги. Константа рівноваги. Зміщення рівноваг. Принцип Ле-Шательє. Вплив концентрацій, тиску та температури на стан рівноваги. Термодинамічні фактори, що визначають рівновагу. Термодинамічна умова рівноваги.

Завдання 1

Складіть математичний вираз константи рівноваги оборотних реакцій. В якому напрямку зміститься рівновага кожної реакції а) при збільшенні тиску; б) при підвищенні температури?





Завдання 2

Складіть математичний вираз константи рівноваги оборотних реакцій. Зміна яких умов призведе до зміщення рівноваги у системі в сторону прямої реакції :

а) підвищення або зниження тиску;

б) збільшення або зменшення температури системи;

в) введення каталізатора?

- 1) $C_2H_{4(g)} + H_{2(g)} \leftrightarrow C_2H_{6(g)}, \Delta H^0 < 0$
- 2) $4CuO \leftrightarrow 2Cu_2O_{(k)} + O_{2(g)}, \Delta H^0 > 0$
- 3) $FeO_{(k)} + H_{2(g)} \leftrightarrow Fe_{(k)} + H_2O_{(g)}, \Delta H^0 > 0$
- 4) $2NO_{2(g)} \leftrightarrow N_2O_{4(g)}, \Delta H^0 < 0$
- 5) $CH_{4(r)} + CO_{2(r)} \leftrightarrow 2CO_{(r)} + 2H_{2(r)}, \Delta H^0 > 0$
- 6) $CuO_{(k)} + CO_{(r)} \leftrightarrow Cu_{(k)} + CO_{2(r)}, \Delta H^0 < 0$
- 7) $CH_{4(r)} \leftrightarrow C_2H_{2(r)} + 3H_{2(r)}, \Delta H^0 > 0$
- 8) $C_2H_{2(r)} \leftrightarrow C_2H_{2(k)} + 3H_{(r)}, \Delta H^0 < 0$
- 9) $H_{2(r)} + I_{2(r)} \leftrightarrow 2HI_{(r)}, \Delta H^0 < 0$
- 10) $Ca(OH)_{2(k)} \leftrightarrow CaO_{(k)} + H_2O_{(l)}, \Delta H^0 > 0$
- 11) $CO_{2(r)} + SO_{2(r)} \leftrightarrow 2CO_{2(r)} + S_{(p)}, \Delta H^0 < 0$
- 12) $6Fe_2O_{3(k)} \leftrightarrow 4Fe_3O_{4(k)} + O_{2(r)}, \Delta H^0 > 0$
- 13) $SiF_{4(r)} \leftrightarrow Si_{(k)} + 2F_{2(r)}, \Delta H^0 > 0$
- 14) $C_2H_{4(r)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrow C_2H_5OH_{(l)}, \Delta H^0 < 0$
- 15) $C_2H_{4(g)} + H_{2(g)} \leftrightarrow C_2H_{6(g)}, \Delta H^0 < 0$
- 16) $4CuO_{(k)} \leftrightarrow 2Cu_2O_{(k)} + O_{2(g)}, \Delta H^0 > 0$
- 17) $FeO_{(k)} + H_{2(g)} \leftrightarrow Fe_{(k)} + H_2O_{(g)}, \Delta H^0 > 0$
- 18) $2NO_{2(g)} \leftrightarrow N_2O_{4(g)}, \Delta H^0 < 0$
- 19) $CH_{4(r)} + CO_{2(r)} \leftrightarrow 2CO_{(r)} + 2H_{2(r)}, \Delta H^0 > 0$
- 20) $CuO_{(k)} + CO_{(r)} \leftrightarrow Cu_{(k)} + CO_{2(r)}, \Delta H^0 < 0$
- 21) $CH_{4(r)} \leftrightarrow C_2H_{2(r)} + 3H_{2(r)}, \Delta H^0 > 0$
- 22) $C_2H_{2(r)} \leftrightarrow C_2H_{2(k)} + 3H_{(r)}, \Delta H^0 < 0$
- 23) $H_{2(r)} + I_{2(r)} \leftrightarrow 2HI_{(r)}, \Delta H^0 < 0$
- 24) $Ca(OH)_{2(k)} \leftrightarrow CaO_{(k)} + H_2O_{(l)}, \Delta H^0 > 0$
- 25) $CO_{2(r)} + SO_{2(r)} \leftrightarrow 2CO_{2(r)} + S_{(p)}, \Delta H^0 < 0$.

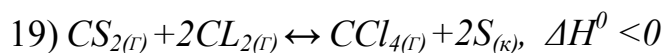
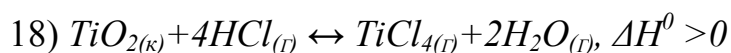
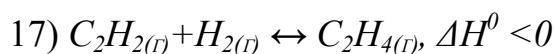
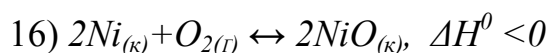
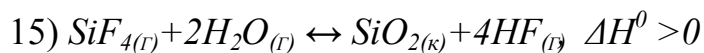
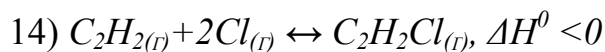
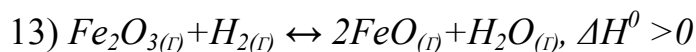
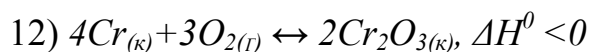
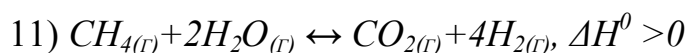
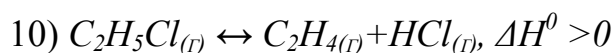
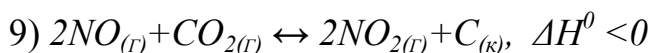
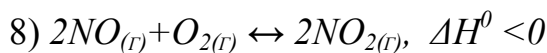
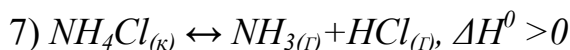
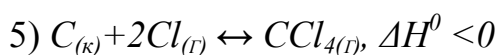
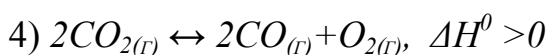
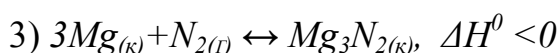
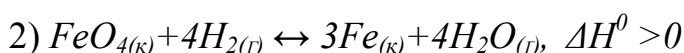
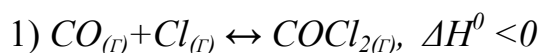
Завдання 3

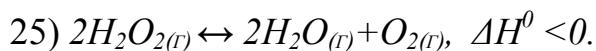
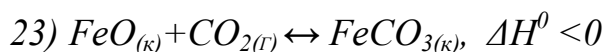
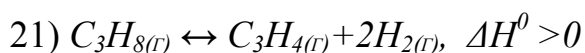
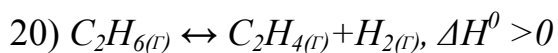
Складіть математичний вираз константи рівноваги оборотних реакцій. В якому напрямку зміститься рівновага кожної реакції:

а) при зменшенні концентрації вихідних речовин;

б) при підвищенні температури;

в) при збільшенні тиску?





10. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ

Хімічні процеси доволі часто супроводжуються фазовими перетвореннями. Так, наприклад, при взаємодії твердого тіла ($CaCO_3$) з рідиною (CH_3COOH) утворюється газ (CO_2), чимало реакцій супроводжуються утворенням осаду тощо. Багато методів очистки речовин і серед них такі найпоширеніші як перегонка та перекристалізація базуються саме на фазових перетвореннях.

Тому вчення про фазові перетворення належить до основних розділів фізичної хімії [1- 3]. Фазова рівновага, як і хімічна, також є динамічною рівновагою. Тому основні рівняння, виведені нами, залишаться слухними і для фазових рівноваг – з деякими модифікаціями.

Основні поняття: фаза, компонент, ступінь свободи. **Фазою** називається незалежна від маси сукупність однорідних частинок системи, що характеризуються однаковими хімічними та термодинамічними властивостями та розділені від інших однорідних частин системи поверхнею поділу. За числом фаз f розрізняють системи однофазні (суміш газів, розчин тощо), двофазні (рідина з парою над нею, насичений розчин з кристалами речовини, що не розчинилася, суміш кристалів двох різних речовин тощо).

Компонентами (k) називаються індивідуальні речовини, найменша кількість яких достатня для утворення всіх фаз системи. Кількість компонентів, з яких складається система, залежить від того, чи можуть вони бути учасниками однієї хімічної рівноваги, і якщо остання умова виконується – ще від того, чи знаходяться вони у стехіометричному співвідношенні між собою відповідно до цієї реакції. Існує правило підрахунку числа компонентів [1] – воно дорівнює

числу речовин, що присутні в системі, мінус число незалежних рівнянь, що зв'язують ці речовини.

Суміш He та CO_2 , безумовно, двокомпонентна система [1]. Суміш двох молів NH_3 , одного моля HCl та пів моля NH_4Cl , не дивлячись на те, що в цій суміші три речовини - двокомпонентна система, оскільки ці речовини знаходяться між собою у рівновазі: $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}$. Якщо до того ж речовини NH_3 та HCl знаходяться між собою в молярному співвідношенні 1:1, то така система буде однокомпонентною. Дійсно, в такому співвідношенні NH_3 , HCl та NH_4Cl можна одержати з лише однієї речовини NH_4Cl , нагріваючи її.

Системи відрізняються як за числом фаз, так і за числом компонентів. Якщо число фаз більше 1, то це – гетерогенна система. В ній фази обмінюються компонентами, а з часом встановлюється рівновага, коли швидкості переходу компонентів між фазами вирівнюються.

Розберемо найпростіші, однокомпонентні системи. Найчастіше в стані рівноваги можуть перебувати 2 фази такої системи. Наприклад, Вода \rightleftharpoons пара. В стані рівноваги швидкість конденсації молекул води дорівнює швидкості випаровування. Для цієї динамічної рівноваги також можливо написати константу рівноваги: $K = p_{\text{H}_2\text{O}}$. Тобто, при якійсь постійній температурі парціальний тиск пари води в рівновазі з рідкою водою є величина стала. До цієї константи рівноваги застосувати рівняння ізобари [2] реакції, тоді одержимо закон, по якому тиск насиченої пари залежить від температури:

$$\frac{d \ln p_{\text{H}_2\text{O}}}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{сун}}}{RT^2}$$

Це рівняння справедливе для будь-якої рівноваги рідина – пара (Рис.6) [2].

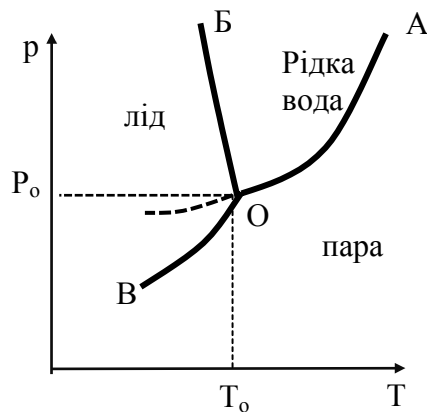


Рис.6. Діаграма стану води

Оскільки зміна ентальпії при випаровуванні завжди додатна, тоді похідна зліва має знак “+”, і відповідно, тиск насиченої пари з температурою зростає (АО). Тверде тіло також випаровується – над ним також встановлюється якийсь тиск насиченої пари, що підвищується з ростом температури (ВО). Ці дві криві стискаються в точці О, де в рівновазі знаходяться вже не 2, а 3 фази – вода, пара і лід. В таких умовах не можливо змінити жодного параметра так, щоб одна з фаз не зникла. Кажуть, що в цій точці система інваріантна, або що система не має жодного ступеня свободи. Трьохфазна однокомпонентна система інваріантна, найбільша кількість фаз, що може одночасно існувати в однокомпонентній системі – всього 3. Якщо тиск підвищувати, то пара зникне і буде спостерігатися рівновага лід – вода, що виражається практично вертикальною лінією, тому, що положення цієї рівноваги фактично від тиску не залежить ($(dp/dT) = \Delta H_{ф.п.} / (T_{ф.п.} \Delta v)$).

Така побудова називається *фазовою діаграмою*, або *діаграмою стану* системи. Вона будується за експериментальними даними. Точка, де в рівновазі знаходяться всі 3 фази, називається *потрійною точкою* діаграми стану. Тут і температура, і тиск, мають строго визначене значення для кожної речовини. Наприклад, для води це 610 Па (4,58 мм.рт.ст.) та 0,0075 °С.

Такий вигляд мають найпростіші діаграми стану [2] однокомпонентних систем – три поля існування окремих фаз, відділені лініями, що сходяться в одній потрійній точці. Якщо в системі існують поліморфні модифікації, тоді кожній з них буде відповідати своє поле і вигляд діаграми буде складніший. Але все одно, одночасно в однокомпонентній системі може існувати *не більше 3 фаз*. Це є прояв одного з фундаментальних законів фізичної хімії, що називається правилом фаз Гіббса: *число ступенів свободи в системі, на рівновагу між фазами якої з числа зовнішніх факторів впливають тільки температура та тиск, дорівнює числу компонентів (k) мінус число фаз (f) плюс 2.*

$$C = k - f + 2 .$$

Числом ступенів свободи C називають число параметрів системи, які можна довільно та незалежно один від одного змінювати в певних межах, не змінюючи кількість фаз, що знаходяться між собою у рівновазі. Такими параметрами є температура, тиск та концентрація компонентів (остання, в тих випадках, коли система складається принаймні з двох компонентів). Відповідно до цього розрізняють системи інваріантні ($C=0$), моноваріантні ($C=1$), біваріантні ($C=2$). Так, рідина та пара, що знаходяться у рівновазі між собою, являють приклад моноваріантної системи, оскільки можна, зберігаючи стан рівноваги, довільно змінювати: а) або температуру, але, змінивши температуру, треба строго на певну величину змінити тиск; б) або тиск, але змінивши тиск, треба строго на певну величину змінити температуру.

В однокомпонентній системі може бути лише 3 фази максимум, а от у 2-компонентній вже 4. Там з'являється новий параметр, крім температури та тиску – склад (співвідношення компонентів). Тому побудова і аналіз діаграм стану для 2-компонентних систем вже значно складніші, ніж для однокомпонентних.

11. РОЗЧИНИ

Поняття *розчин* є граничним від поняття *суміш*. Якщо зменшувати розмір частинок диспергованої речовини в суцільній фазі, то буде послідовно одержано механічні суміші (типу бетону), далі грубо дисперсні суміші типу аерозолів, емульсій, суспензій, далі колоїдні розчини і нарешті істинні розчини, що іноді називаються молекулярно- або іонно-дисперсними системами. Для колоїдних розчинів характерні розміри частинок порядку $10^{-9} - 10^{-7}$ м, а для істинних $10^{-9} - 10^{-10}$ м.

Істинні розчини – це термодинамічно стійкі гомогенні [1] (чи однорідні) системи перемінного складу, що утворені двома або більше індивідуальними речовинами. Найчастіше розглядають рідкі розчини, хоча є також поняття і твердого розчину.

Що ж стосується звичайних, рідких розчинів, то для них відрізняють поняття *розчинник* та *розчинена речовина*. Розчинник – це той компонент розчину, який є рідким, якщо інший компонент твердий. Якщо ж обидва компоненти є рідкими, то поняття розчинника є певною мірою умовним – вважають, що розчинника більше, а розчиненої речовини – менше.

Вивчимо таке поняття як *концентрація* розчинів і як вона виражається. Концентрація – це вміст розчиненої речовини в розчині, і виражається вона кількома способами.

- 1) Мольна частка – відношення кількості молей розчиненої речовини до загальної кількості молей всіх речовин у розчині, включаючи розчинник:

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}; n_1 = \frac{m_1}{M_1}; n_2 = \frac{m_2}{M_2}$$

де індекс 1 відноситься до розчиненої речовини. Мольна частка – величина безрозмірна.

- 2) Масова частка – відношення маси розчиненої речовини до загальної маси розчину:

$$w_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}$$

Це також величина безрозмірна. Найчастіше її виражають у %. Наприклад, якщо поставили завдання приготувати 1000 г 5% розчину соди, тоді необхідно розчинити 50 г соди в 950 г води: $w = \frac{50}{50 + 950} * 100 = 5\%$. Найчастіше масова частка чи процентна концентрація використовується в техніці.

- 3) Молярна концентрація – це кількість молів розчиненої речовини в одиниці об'єму розчину:

$$C = \frac{n_1}{V}; n_1 = \frac{m_1}{M_1}$$

- 4) Нормальна концентрація – це кількість грам-еквівалентів розчиненої речовини в 1 л розчину. Використовується в аналітичній хімії. Схема розрахунків повністю аналогічна.
- 5) Моляльна концентрація – це кількість молів розчиненої речовини, що припадає на 1 кг розчинника:

$$\mu_1 = \frac{n_1}{m_2}$$

Розмірність – моль/кг. Фундаментальною властивістю будь – якої речовини, а рідини особливо, є її здатність випаровуватися. Випаровування є самочинним процесом, що прямує до стану рівноваги, коли швидкість випаровування і конденсації стають однаковими. Ця рівновага динамічна, отже можливо застосувати до неї загальні закономірності. Застосуємо ці закономірності спочатку для чистого розчинника РІДИНА \Leftrightarrow ПАРА.

Константа рівноваги для неї: $K = p_0$. Для такої рівноваги пара – рідина у випадку розчину також можна записати константу рівноваги, але в неї вже буде входити мольна частка розчинника:

$$K = \frac{p}{N_2} = p_0$$

Це є не що інше, як **закон Рауля [1]**, який справедливий для розведених розчинів. Частіше він записується так:

$$p = p_0 N_2 = p_0 (1 - N_1),$$

або

$$N_1 = \frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{\Delta p}{p_0}$$

Відносне зниження тиску насиченої пари над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини.

Зазначимо – закон Рауля говорить, що зниження тиску залежить лише від концентрації, але *не залежить від природи розчиненої речовини*. Такі властивості розчинів, що залежать тільки від кількості молекул розчиненої речовини в одиниці об'єму і не залежать від того, яка це речовина, називаються *колігативними*.

Фактично легше вимірювати не тиск пари, а наприклад, температуру. Як наслідок із закону Рауля, маємо ще дві колігативні властивості розведених розчинів:

Зниження температури замерзання розчину порівняно з чистим розчинником.

$$\Delta T_{кр} = K_{кр} \mu$$

Тут константа пропорційності називається *кріоскопічною константою*, а сам метод, що використовує вимірювання температури замерзання розчинів - називається *кріоскопія*.

Наступна властивість – підвищення температури кипіння розчину порівняно з чистим розчинником.

$$\Delta T_{кип} = K_e \mu$$

Отож константа пропорційності називається *ебуліоскопічною константою* [3], а сам метод – *ебуліоскопія*.

За законом **Вант-Гоффа** концентрація виражається в молях на одиницю об'єму:

$$C = \frac{m}{MV}$$

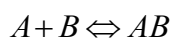
Звідси $\pi V = \frac{m}{M} RT$, що аналогічно рівнянню Менделєєва-Клапейрона для

ідеального газу. Тому закон Вант-Гоффа формулюється так:

Осмотичний тиск розведеного розчину дорівнює тому тискові, який би чинила розчинена речовина на стінки посудини, якби вона у вигляді ідеального газу займала об'єм, що дорівнював би об'єму розчину.

Розглянуті прості формули і закономірності справедливі лише для розчинів, які називаються ідеальними. Для того, щоб рівняннями теорії ідеальних розчинів можна було користуватися і у випадку реальних розчинів, вводять поняття **активність**.

Активність розчиненої речовини – це її ефективна концентрація, у відповідності з якою вони себе ведуть в фізико-хімічних процесах. Наприклад, якщо записати якусь хімічну рівновагу і вивести для неї константу – тобто, закон діючих мас. Тоді, в загальному випадку, треба підставляти активності замість концентрацій – і вони вибираються так, щоб рівняння залишалось справедливим.



$$K = \frac{a_{AB}}{a_A a_B}$$

Взаємозв'язок між концентрацією і активністю задається за допомогою *коефіцієнта активності* – це таке безрозмірне число, на яке треба помножити концентрацію, щоб одержану величину можна було підставляти у фізико-хімічні рівняння (наприклад, у формулу закону Рауля чи іншу):

$$a_A = f C_A$$

Коефіцієнти активності визначаються, як правило, з експериментальних даних. Наприклад, вимірюється залежність константи рівноваги від концентрації речовини. В ідеальному випадку – вона не повинна залежати від концентрації, а в реальному – від активності. Тоді вибирають такі коефіцієнти активності, щоб це було справедливим.

Теоретичний розрахунок коефіцієнтів активності є серйозним завданням теорії розчинів. Такий розрахунок можливий лише в деяких найпростіших випадках. Наприклад, для розведених розчинів сильних електролітів

Контрольні питання і задачі

Завдання для домашньої підготовки

Дисперсні системи. Істинні розчини. Концентрація розчиненої речовини у розчині та способи її вираження. Процеси, які проходять при розчиненні речовин у рідинах. Сольватація. Теплота (ентальпія) розчинення. Вплив температури та тиску на розчинність газів і твердих речовин у рідинах. Закони Рауля, їх формулювання, математичні вирази, взаємозв'язок.

Завдання 1

Розрахуйте масу речовини, необхідну для приготування 1л розчину, якщо відомо:

- 1) Масова частка КОН 0,2 (густина розчину 1,18 г/мл).
- 2) Масова частка H_3PO_4 40% (густина розчину 1,26 г/мл).
- 3) Масова частка CH_3COOH 0,25 (густина розчину 1,04 г/мл).
- 4) Масова частка HCl 12% (густина розчину 1,05 г/мл).
- 5) Масова частка NaOH 0,16 (густина розчину 1,2 г/мл).
- 6) Масова частка H_2SO_4 48% (густина розчину 1,4 г/мл).
- 7) Масова частка HNO_3 0,5 (густина розчину 1,31 г/мл).
- 8) Масова частка CH_3COOH 0,25 (густина розчину 1,04 г/мл).
- 9) Масова частка HCl 12% (густина розчину 1,105 г/мл).
- 10) Масова частка NaOH 0,16 (густина розчину 1,25 г/мл).
- 11). Масова частка H_2SO_4 48% (густина розчину 1,48 г/мл).
- 12). Масова частка HNO_3 0,5 (густина розчину 1,51 г/мл).

Який об'єм розчину з масовою часткою речовини 0,17 містить:

- 13) 77 г NaOH (густина розчину 1,1 г/мл).
- 14) 53,5 г H₂SO₄ (густина розчину 1,07 г/мл).
- 15) 212 г HNO₃ (густина розчину 1,06 г/мл).
- 16) 21,6 г KOH (густина розчину 1,08 г/мл).
- 17) 28,8 г NH₃ (густина розчину 0,96 г/мл).
- 18) 147 г CH₃OH (густина розчину 0,98 г/мл).
- 19) 42 г HCl (густина розчину 1,05 г/мл).
- 20) 54,5 г H₂SO₄ (густина розчину 1,07 г/мл).
- 21) 252 г HNO₃ (густина розчину 1,06 г/мл).
- 22) 26,6 г KOH (густина розчину 1,08 г/мл).
- 23) 27,8 г NH₃ (густина розчину 0,96 г/мл).
- 24) 187 г CH₃OH (густина розчину 0,98 г/мл).
- 25) 29 г CH₃OH (густина розчину 0,918 г/мл).

Завдання 2

Розрахуйте масову частку речовини в розчині, якщо:

- 1) 200 мл розчину містять 21 г HCl (густина розчину 1,05 г/мл).
- 2) 400 мл розчину містять 308 г KOH (густина розчину 1,54 г/мл).
- 3) 250 мл розчину містять 130 г H₂SO₄ (густина розчину 1,32 г/мл).
- 4) 600 мл розчину містять 62,7 г Na₂CO₃ (густина розчину 1,1 г/мл).
- 5) 800 мл розчину містять 720 г H₃PO₄ (густина розчину 1,5 г/мл).
- 6) 500 мл розчину містять 490 г HNO₃ (густина розчину 1,4 г/мл).
- 7) 2 л розчину містять 798 г NaOH (густина розчину 1,33 г/мл).
- 8) 260 мл розчину містять 21 г HCl (густина розчину 1,05 г/мл).
- 9) 470 мл розчину містять 308 г KOH (густина розчину 1,54 г/мл).

10) 280 мл розчину містять 130 г H_2SO_4 (густина розчину 1,32 г/мл).

11) 690 мл розчину містять 62,7 г Na_2CO_3 (густина розчину 1,1 г/мл).

12) 810 мл розчину містять 720 г H_3PO_4 (густина розчину 1,5 г/мл).

13) 520 мл розчину містять 490 г HNO_3 (густина розчину 1,4 г/мл).

14) 3 л розчину містять 798 г NaOH (густина розчину 1,33 г/мл).

Обчисліть густину розчину, якщо відомо:

15) 1 мл розчину містить 1,12 г H_2SO_4 (масова частка H_2SO_4 в розчині 70%).

16) 400 мл розчину містять 114 г $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (масова частка $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в розчині 0,3).

17) 500 мл розчину містять 270 г CH_3OH (масова частка CH_3OH в розчині 60%).

18) 600 мл розчину містять 462 г NaOH (масова частка NaOH в розчині 0,5).

19) 1,5 л розчину містять 840 г KOH (масова частка KOH в розчині 40%).

20) 2,1 л розчину містять 2 кг 320 г HNO_3 (масова частка HNO_3 в розчині 0,8).

21) 220 мл розчину містять 45 г NH_3 (масова частка NH_3 в розчині 25%).

22) 630 мл розчину містять 462 г NaOH (масова частка NaOH в розчині 0,5).

23) 1,45 л розчину містять 840 г KOH (масова частка KOH в розчині 40%).

24) 2,5 л розчину містять 2 кг 320 г HNO_3 (масова частка HNO_3 в розчині 0,8).

25) 260 мл розчину містять 45 г NH_3 (масова частка NH_3 в розчині 25%).

Завдання 3

Знайдіть молярну концентрацію речовини в розчині, якщо:

1) У 2 л розчину містять 34,8 г K_2SO_4 .

2) У 0,5 л розчину містять 10,6 г Na_2CO_3 .

3) У 200 мл розчину містять 7,84 г H_2SO_4 .

4) У 250 мл розчину містять 1,4 г KOH .

5) У 400 мл розчину містять 4,8 г NaOH .

6) У 15 мл розчину містять 6 г CuSO_4 .

7) У 300 мл розчину містять 18,18 г KNO_3 .

8) У 2,1 л розчину містять 34,8 г K_2SO_4 .

9) У 0,52 л розчину містять 10,6 г Na_2CO_3 .

10) У 230 мл розчину містять 7,84 г H_2SO_4 .

11) У 240 мл розчину містять 1,4 г KOH .

12) У 450 мл розчину містять 4,8 г NaOH .

13) У 160 мл розчину містять 6 г CuSO_4 .

14) У 370 мл розчину містять 18,18 г KNO_3 .

Обчисліть масову концентрацію речовини у розчині (г/л), якщо:

15) У 200 мл розчину містять 0,1 моль H_2SO_4 .

16) У 3л розчину містять 0,6 моль KOH .

17) У 250 мл розчину містять 0,5 моль Na_2SO_4 .

18) У 400 мл розчину містять 0,2 моль $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

19) У 1,5 л розчину містять 0,3 моль K_3PO_4 .

20) У 2,2 л розчину містять 0,4 моль $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

21) У 135 мл розчину містять 0,05 моль NaOH .

22) У 440 мл розчину містять 0,2 моль $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

23) У 1,55 л розчину містять 0,3 моль K_3PO_4 .

24) У 2,6 л розчину містять 0,4 моль $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

25) У 175 мл розчину містять 0,05 моль NaOH .

Завдання 4

Розрахуйте об'єм розчину з молярною концентрацією речовини $c=0,2$ моль/л, що містить:

1) 98 г H_2SO_4 . 2) 6 г MgSO_4 . 3) 55,5 г CaCl_2 . 4) 4 г CuSO_4 . 5) 16,4 г Na_3PO_4 .

6) 21,2 г Na_2CO_3 . 7) 22,4 г KOH . 8) 91 г H_2SO_4 . 9) 6,2 г MgSO_4 . 10) 55,35 г CaCl_2 .

11) 4,4 г CuSO_4 . 12) 16,54 г Na_3PO_4 . 13) 21,62 г Na_2CO_3 . 14) 22,74 г KOH .

Обчисліть масу речовини, необхідну для приготування:

15) 200 мл розчину з молярною концентрацією $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,2$ моль/л.

16) 250 мл розчину з молярною концентрацією $c(\text{HNO}_3) = 0,3$ моль/л.

17) 2 л розчину з молярною концентрацією $c(\text{K}_2\text{CO}_3) = 0,1$ моль/л.

18) 0,5 л розчину з молярною концентрацією $c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,4$ моль/л.

19) 400 мл розчину з молярною концентрацією $c(\text{NaOH}) = 2,5$ моль/л.

20) 100 мл розчину з молярною концентрацією $c(\text{ZnSO}_4) = 0,15$ моль/л.

21) 4,2 л розчину з молярною концентрацією $c(\text{KOH}) = 0,5$ моль/л.

22) 0,52 л розчину з молярною концентрацією $c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,4$ моль/л.

23) 430 мл розчину з молярною концентрацією $c(\text{NaOH}) = 2,5$ моль/л.

24) 140 мл розчину з молярною концентрацією $c(\text{ZnSO}_4) = 0,15$ моль/л.

25) 4,5 л розчину з молярною концентрацією $c(\text{KOH}) = 0,5$ моль/л.

Завдання 5

Розрахуйте температуру кипіння та температуру замерзання розчину, що містить:

1) 30 г карбаміду $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ у 250 г води. 2) 9,2 г етанолу $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ у 200 г води.

3) 18,4 г гліцерину $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ у 200 г води. 4) 9 г глюкози $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ у 100 г води.

5) 310 г етиленгліколю $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ у 2,5 кг води.

6) 513 г сахарози $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ у 1,5 кг води. 7) 96 г метанолу CH_3OH у 3000 г води.

У якого з розчинів температура замерзання нижча:

8) Якщо у 0,5 л води міститься 6 г карбаміду $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ або 0,1 моль етиленгліколю $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$.

9) З масовою часткою гліцерину $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ 1% або з масовою часткою карбаміду 1% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Обчисліть молярну масу неелектроліту, якщо:

10) При розчиненні 90 г неелектроліту в 1 л води температура кипіння розчину становить $100,26^{\circ}\text{C}$.

11) При розчиненні 5 г неелектроліту у 200 г води розчин замерзає при $-1,55^{\circ}\text{C}$.

12) При розчиненні 16 г неелектроліту у 400 г ефіру температура кипіння розчину підвищилась на $0,72$ градуси в порівнянні з температурою кипіння чистого ефіру. Ебуліоскопічна стала ефіру $2,16$.

13) При розчиненні 120 г неелектроліту у $1,5$ кг води розчин замерзає при $-0,93^{\circ}\text{C}$.

14) При розчиненні $6,8$ г неелектроліту у 400 г води температура замерзання розчину стає $-0,93^{\circ}\text{C}$.

15) При розчиненні $5,4$ г неелектроліту у 200 г води температура кипіння розчину дорівнює $100,078^{\circ}\text{C}$.

16) При розчиненні $6,15$ г неелектроліту у 400 г бензолу температура замерзання розчину дорівнює $4,86^{\circ}\text{C}$, а температура замерзання чистого бензолу $5,5^{\circ}\text{C}$. Кріоскопічна стала бензолу $5,12$.

17) Розрахуйте ебуліоскопічну та кріоскопічну сталу розчинника, якщо:

18) При розчиненні $9,3$ г аніліну $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ у 200 г піридину температура замерзання розчину знизилась на $2,5$ градуси.

19) При розчиненні $12,8$ г нафталіну C_{10}H_8 у 200 г ефіру температура кипіння розчину підвищилась на $1,08$ градуси.

20) При розчиненні $7,8$ г бензолу C_6H_6 у 200 г циклогексану температура замерзання розчину знизилась на $10,1$ градуси.

21) При розчиненні $4,7$ г фенолу $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ у 100 г тетрахлорметану температура кипіння розчину підвищилась на $2,65$ градуси.

22) При розчиненні $0,2$ моль гліцерину $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ у 100 г ацетону температура кипіння розчину підвищилась на $3,46$ градуси.

23) При розчиненні $12,3$ г нітробензолу $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ у 500 г бензолу температура кипіння розчину підвищилась на $0,5$ градуси.

24) При розчиненні у 250 г води 0,5 моль пероксиду водню H_2O_2 температура замерзання розчину знизилась на 3,72 градуси.

25) При розчиненні 1,9 моль хлориду амонію NH_4Cl у 550 г води температура замерзання розчину знизилась на 8,94 градуси.

12. РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Для сильно розведених розчинів коефіцієнт активності наближається до одиниці, тобто, замість активності можна користуватися концентрацією. Існує великий клас речовин, що при розчиненні дають більшу кількість частинок, ніж це впливає з молекулярної формули [3]. Для врахування цього факту, Вант-Гофф ввів у формули так званий *ізотонічний коефіцієнт*:

$$\pi = iCRT; i > 1$$

Розчини всіх речовин, для яких $i > 1$, проводять електричний струм. Подібні речовини в розчині розпадаються на заряджені частинки, іони. Це й веде до розуміння ізотонічного коефіцієнта як *кількості частинок, іонів, на які розпадається одна молекула (точніше, формульна група, яка вважалася молекулою)*.

Електролітами називаються речовини, розчини і розплави яких проводять електричний струм. Причиною цього є наявність заряджених іонів, які при накладанні поля рухаються – а рух зарядів в одному напрямку – це і є електричний струм. Електроліти поділяють [1] на *сильні та слабкі*. *Сильні електроліти* – це ті речовини, які при розчиненні практично повністю дисоціюють.

Відносно води, сильними електролітами є такі групи речовин:

- 1) Майже всі прості солі. Винятки: галогеніди цинку, кадмію та ртуті ($ZnCl_2$, ZnI_2 , $CdCl_2$, $CdBr_2$, $HgCl_2$), ціанід ртуті $Hg(CN)_2$, роданід заліза $Fe(NCS)_3$.
- 2) Багато солей з комплексними іонами, наприклад, $K_4[Fe(CN)_6]$, $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ та інші; ми їх будемо ще колись вивчати.
- 3) Сильні кислоти: $HMnO_4$, $HClO_4$, HNO_3 , HBr та інші.
- 4) Сильні основи (лужних та лужноземельних металів).

Причиною повної дисоціації сильних електролітів у водних розчинах є іон-дипольна взаємодія з молекулами води. Продуктами цієї взаємодії є гідратовані іони.

Гідратація – це така взаємодія речовин з молекулами води, при якій молекули води не руйнуються. Гідратація є окремим випадком сольватації – взаємодії з будь-яким розчинником. Розрізняють сильну і слабку гідратацію. Чим менший іон і чим більший його заряд, тим сильніше він гідратується.

Кількісно процес гідратації характеризується енергією гідратації, що може бути визначена експериментально чи розрахована. Щоб зрозуміти, що таке енергія гідратації, звернемося знову до термодинаміки [3]. Розчинення – самочинний процес, в якому енергія Гіббса від’ємна – якщо, без сумніву, він проводиться при постійному тиску і температурі.

$$\Delta G_{\text{розч}} = \Delta H_{\text{розч}} - T\Delta S_{\text{розч}} < 0$$

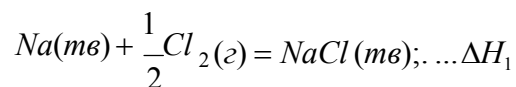
Проте тепловий ефект розчинення $\Delta H_{\text{розч}}$ може бути як від’ємним, так і додатнім. Тому, що він залежить від величини енергій двох процесів:

- 1) розрив зв’язків кристалічної ґратки речовини, що розчиняється;
- 2) гідратація (сольватація) іонів.

Енергія 1-го процесу називається енергією кристалічної ґратки. Вона визначається як енергія, що необхідна для переведення іонів з їх впорядкованих позицій у кристалі в стан вільних іонів газу у вакуумі, де взаємодія між ними відсутня. Якщо так визначили енергію кристалічної ґратки, то енергія гідратації визначиться як енергія, що виділяється при переводі цих вільних іонів з вакууму в розчин. Значить, сумарна енергія, ентальпія розчинення, буде дорівнювати алгебраїчній сумі цих енергій.

Енергія кристалічної ґратки може бути або розрахована теоретично або методом термодинамічного циклу із термохімічних даних.

Дослідимо це на прикладі хлориду натрію. Сумарний процес утворення $NaCl$



уявляється як послідовність таких процесів:

- сублимація твердого натрію $Na(m\text{в}) \rightarrow Na(\text{г}); \dots \Delta H_{\text{субл}}$
- іонізація газоподібного натрію [1] $Na(\text{г}) \rightarrow Na^+(\text{г}) + e^-; \dots \Delta H_{\text{іон}}$
- дисоціація молекул хлору $\frac{1}{2}Cl_2(\text{г}) \rightarrow Cl(\text{г}); \dots \Delta H_{\text{дис}}$
- приєднання електрону до хлору $Cl(\text{г}) + e^- \rightarrow Cl^-(\text{г}); \dots \Delta H_{\text{сп.ел}}$
- утворення кристалу з газових іонів $Na^+(\text{г}) + Cl^-(\text{г}) = NaCl(m\text{в}); \dots - \Delta H_{\text{кр}}$

Сукупність цих процесів, за законом Гесса, дає

$$-\Delta H_{\text{кр}} + \Delta H_{\text{сп.ел}} + \Delta H_{\text{дис}} + \Delta H_{\text{іон}} + \Delta H_{\text{субл}} = \Delta H_1$$

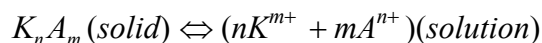
Такий метод обчислення називається цикл Борна – Габера [2].

Отже, термодинамічні розрахунки дозволяють судити про те, чи буде певна речовина розчинятися, чи ні. Для цього потрібно мати значення наступних величин:

- енергії ґратки;
- теплоти гідратації іонів;
- зміни ентропії при переході речовини в розчин.

На жаль, вся ця сукупність даних буває відома дуже рідко. Тому розчинність солей в переважній більшості випадків визначають експериментально – і зводять у довідкові таблиці. Відповідні дані – виражені у грамах розчиненої речовини на 100 г розчинника при утворенні насиченого розчину – приводяться в хімічних довідниках.

Процес утворення насиченого розчину передається хімічною рівновагою



Константа рівноваги

$$K = [K]^m [A]^n = ДР$$

називається добуток розчинності солі $K_n A_m$. Значення ДР для основних малорозчинних солей зведені в таблиці, які є у хімічних довідниках. Користуючись цими даними, можливо обчислити розчинність будь-якої солі $K_n A_m$.

Нехай в одиниці об'єму розчинилось S моль цієї солі. Тоді

$$[K] = nS, [A] = mS;$$

$$ДР = (nS)^m (mS)^n = n^m m^n S^{m+n}$$

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{ДР}{n^m m^n}}$$

Наприклад, якщо необхідно визначити, скільки буде свинцю в насиченому розчині сульфату $PbSO_4$, що має $ДР = 1,8 \cdot 10^{-8}$.

$$S_{PbSO_4} = \sqrt[1+1]{1,8 \cdot 10^{-8}} = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} = 0,13 \text{ ммоль/л}$$

Розчини слабких електролітів

Основні положення теорії електролітичної дисоціації [3]:

- Існує клас речовин, які при розчиненні утворюють іони в розчині. Причиною цього є взаємодія з молекулами розчинника – сольватація чи гідратація. В сильних електролітах, дисоціація проходить практично повністю. Фактично там відсутні нейтральні недисоційовані молекули.
- В розчинах же так званих слабких електролітів, крім іонів є ще і нейтральні молекули.
- І іони, і нейтральні молекули перебувають у стані динамічної рівноваги, що може бути записана як оборотна реакція:



Константа цієї рівноваги називається константою дисоціації:

$$K_{д} = \frac{[K][A]}{[KA]}$$

Крім константи дисоціації, важливим поняттям теорії розчинів слабких електролітів є ступінь дисоціації. Він визначається як відношення кількості молекул, що розпалися, до загальної початкової кількості молекул, введених у розчин.

Константа дисоціації визначає силу електроліту в конкретному розчиннику – і вона практично не залежить від концентрації електроліту. А

от ступінь дисоціації характеризує розчин електроліту. Цей показник залежить від концентрації і від сили електроліту, що виражається константою дисоціації. Виведемо рівняння, що зв'язує ці три величини – константу, ступінь дисоціації та концентрацію.

Якщо ступінь дисоціації позначити через α , тоді

$$[K] = [A] = C\alpha$$

$$[KA] = C(1-\alpha)$$

$$\text{Тоді } K_D = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}.$$

Ця формула, що справедлива для не дуже концентрованих розчинів, називається *закон розведення Освальда*.

Коли ступінь дисоціації незначна ($1-\alpha \approx 1$), то приблизно справедливо:

$$K = C\alpha^2, \text{ або } \alpha = \sqrt{\frac{K_D}{C}}.$$

І навпаки, знаючи ступінь дисоціації при певній концентрації, можна розрахувати константу дисоціації. Так найчастіше і поступають – спочатку якимось незалежним методом визначають ступінь дисоціації, а потім уже розраховують константу дисоціації. Чим більша концентрація, тим меншим є ступінь дисоціації. Це можна легко показати, переписавши рівняння:

$$\frac{1-\alpha}{\alpha^2} = \frac{C}{K_D}$$

Якщо $C \rightarrow 0$, то очевидно, що $\alpha \rightarrow 1$. Отже, у *нескінченно розведених розчинах* електроліт дисоціює *повністю* (ступінь дисоціації дорівнює 1). В загальному ж випадку, коли з однієї молекули утворюється не дві, а m частинок (наприклад, $m=3$ для CaCl_2 тощо), розрахунок проводиться за формулою

$$\alpha = \frac{i-1}{m-1}$$

Контрольні питання та задачі

Завдання для домашньої підготовки

Відхилення фізичних властивостей розчинів електролітів від законів Рауля, ізотонічний коефіцієнт. Теорія Арреніуса. Роль розчинника в процесі дисоціації. Ступінь дисоціації. Стан сильних електролітів у розчинах.

Слабкі електроліти. Константа дисоціації. Закон розведення. Ступінчаста дисоціація. Вплив одноіменного йона на дисоціацію слабого електроліту. Рівновага в насиченому розчині малорозчинного електроліту. Добуток розчинності. Реакції обміну в розчинах електролітів та напрямок їх протікання. Йонні рівняння реакцій.

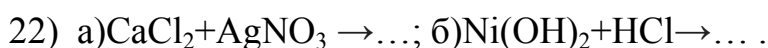
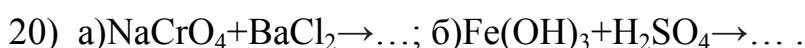
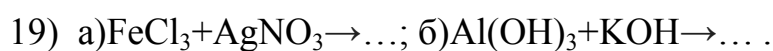
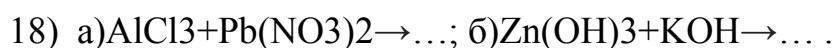
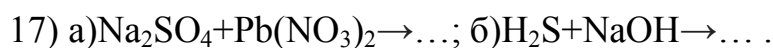
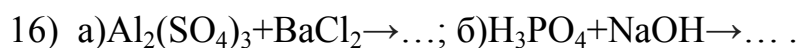
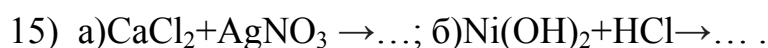
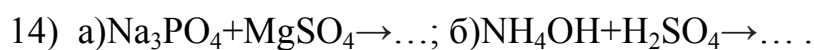
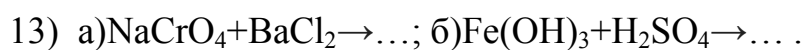
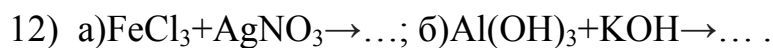
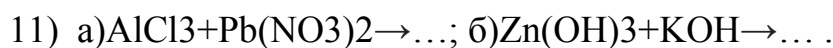
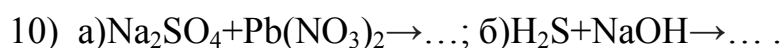
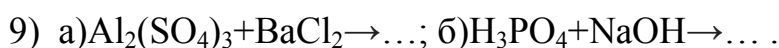
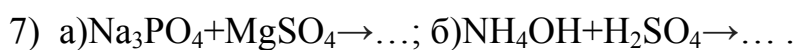
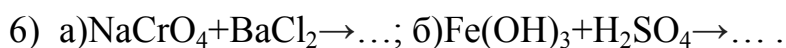
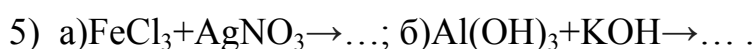
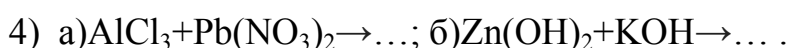
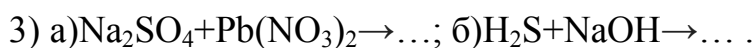
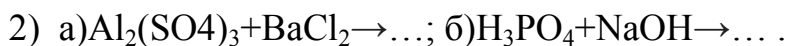
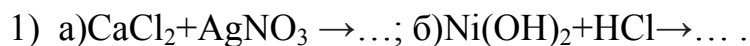
Завдання 1

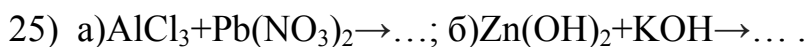
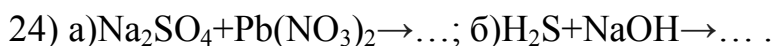
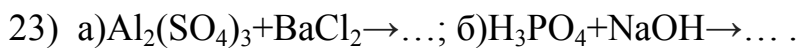
Визначте, сильним чи слабким електролітом є кожна з наведених в умові речовин та складіть рівняння їх електролітичної дисоціації. Для слабких електролітів запишіть математичний вираз константи дисоціації.

- 1) H_3PO_4 , Na_3PO_4 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuCl_2 . 2) HCl , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, K_2SiO_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$.
- 3) $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, H_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. 4) NH_4OH , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, HClO_4 .
- 5) H_2CO_3 , Na_2CO_3 , ZnCl_2 , $\text{Cd}(\text{OH})_2$. 6) Na_2S , NaSO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, HCN .
- 7) NaClO , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, H_2SO_3 . 8) H_3PO_4 , Na_3PO_4 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuCl_2 .
- 9) HCl , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, K_2SiO_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$. 10) $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, H_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.
- 11) NH_4OH , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, HClO_4 . 12) H_2CO_3 , Na_2CO_3 , ZnCl_2 , $\text{Cd}(\text{OH})_2$.
- 13) Na_2S , NaSO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, HCN . 14) NaClO , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, H_2SO_3 .
- 15) H_3PO_4 , Na_3PO_4 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuCl_2 . 16) HCl , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, K_2SiO_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$.
- 17) $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, H_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. 18) NH_4OH , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, HClO_4 .
- 19) H_2CO_3 , Na_2CO_3 , ZnCl_2 , $\text{Cd}(\text{OH})_2$. 20) Na_2S , NaSO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, HCN .
- 21) NaClO , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, H_2SO_3 . 22) H_3PO_4 , Na_3PO_4 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuCl_2 .
- 23) HCl , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, K_2SiO_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$. 24) $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, H_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.
- 25) NH_4OH , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, HClO_4 .

Завдання 2

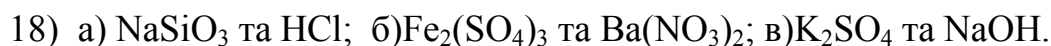
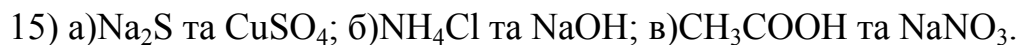
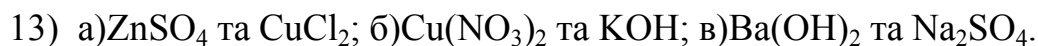
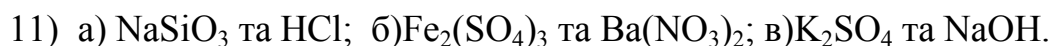
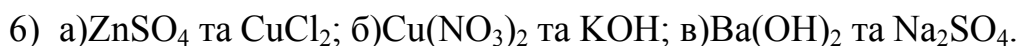
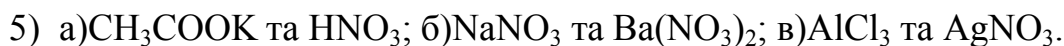
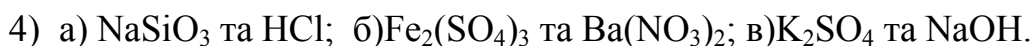
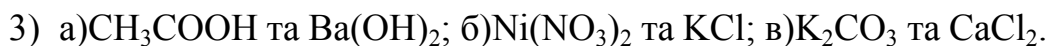
Складіть рівняння реакцій взаємодії наведених в умові речовин у молекулярній та йонній формах:





Завдання 3

Складіть молекулярні та іонно-молекулярні рівняння можливих реакцій між попарно злитими розчинами наведених в умові речовин:



- 20) а) $ZnSO_4$ та $CuCl_2$; б) $Cu(NO_3)_2$ та KOH ; в) $Ba(OH)_2$ та Na_2SO_4 .
- 21) а) $Ca(HCO_3)_2$ та $Ca(OH)_2$; б) KNO_3 та HCl ; в) $(NH_4)_2SO_4$ та $NaOH$.
- 22) а) Na_2S та $CuSO_4$; б) NH_4Cl та $NaOH$; в) CH_3COOH та $NaNO_3$.
- 23) а) $NaSiO_3$ та K_2SO_4 ; б) $Ni(NO_3)_2$ та $NaOH$; в) K_2S та H_2SO_4 .
- 24) а) CH_3COOH та $Ba(OH)_2$; б) $Ni(NO_3)_2$ та KCl ; в) K_2CO_3 та $CaCl_2$.
- 25) а) $NaSiO_3$ та HCl ; б) $Fe_2(SO_4)_3$ та $Ba(NO_3)_2$; в) K_2SO_4 та $NaOH$.

Завдання 4

Розрахуйте рН, рН розчину слабкої одноосновної кислоти та її константу дисоціації, якщо відомі концентрація кислоти $c(HA)$ та ступінь її дисоціації α :

- 1) $c=0,2$ моль/л; $\alpha=0,5$. 2) $c=0,01$ моль/л; $\alpha=0,1$. 3) $c=0,025$ моль/л; $\alpha=0,4$.
- 4) $c=0,04$ моль/л; $\alpha=0,025$. 5) $c=0,1$ моль/л; $\alpha=1\%$. 6) $c=0,05$ моль/л; $\alpha=0,2$.
- 7) $c=0,005$ моль/л; $\alpha=20\%$. 8) $c=0,2$ моль/л; $\alpha=0,5$. 9) $c=0,01$ моль/л; $\alpha=0,1$.
- 10) $c=0,025$ моль/л; $\alpha=0,4$. 11) $c=0,04$ моль/л; $\alpha=0,025$. 12) $c=0,1$ моль/л; $\alpha=1\%$.
- 13) $c=0,05$ моль/л; $\alpha=0,2$. 14) $c=0,005$ моль/л; $\alpha=20\%$. 15) $c=0,2$ моль/л; $\alpha=0,5$.
- 16) $c=0,01$ моль/л; $\alpha=0,1$. 17) $c=0,025$ моль/л; $\alpha=0,4$. 18) $c=0,04$ моль/л; $\alpha=0,025$.
- 19) $c=0,1$ моль/л; $\alpha=1\%$. 20) $c=0,05$ моль/л; $\alpha=0,2$. 21) $c=0,005$ моль/л; $\alpha=20\%$.
- 22) $c=0,2$ моль/л; $\alpha=0,5$. 23) $c=0,01$ моль/л; $\alpha=0,1$. 24) $c=0,025$ моль/л; $\alpha=0,4$.
- 25) $c=0,04$ моль/л; $\alpha=0,025$.

Завдання 5

Розрахуйте рН, рН розчину та константу дисоціації слабкої одноосновної основи, якщо відомі концентрація основи $c(XOH)$ та ступінь її дисоціації α :

- 1) $c=0,1$ моль/л; $\alpha=0,01$. 2) $c=0,05$ моль/л; $\alpha=0,2$. 3) $c=0,4$ моль/л; $\alpha=0,025$.
- 4) $c=0,02$ моль/л; $\alpha=0,05$. 5) $c=0,03$ моль/л; $\alpha=0,33$. 6) $c=0,01$ моль/л; $\alpha=0,1$.
- 7) $c=0,2$ моль/л; $\alpha=5\%$. 8) $c=0,1$ моль/л; $\alpha=0,01$. 9) $c=0,05$ моль/л; $\alpha=0,2$.
- 10) $c=0,4$ моль/л; $\alpha=0,025$. 11) $c=0,02$ моль/л; $\alpha=0,05$. 12) $c=0,03$ моль/л; $\alpha=0,33$.
- 13) $c=0,01$ моль/л; $\alpha=0,1$. 14) $c=0,2$ моль/л; $\alpha=5\%$. 15) $c=0,1$ моль/л; $\alpha=0,01$.

- 16) $c=0,05$ моль/л; $\alpha=0,2$. 17) $c=0,4$ моль/л; $\alpha=0,025$. 18) $c=0,02$ моль/л; $\alpha=0,05$.
 19) $c=0,03$ моль/л; $\alpha=0,33$. 20) $c=0,01$ моль/л; $\alpha=0,1$. 21) $c=0,2$ моль/л; $\alpha=5\%$.
 22) $c=0,1$ моль/л; $\alpha=0,01$. 23) $c=0,05$ моль/л; $\alpha=0,2$. 24) $c=0,4$ моль/л; $\alpha=0,025$.
 25) $c=0,02$ моль/л; $\alpha=0,05$.

13. ДИСОЦІАЦІЯ ВОДИ. ВОДНЕВИЙ ПОКАЗНИК. ГІДОЛІЗ СОЛЕЙ

Слабкі кислоти. Майже всі органічні кислоти і більшість неорганічних кислот є слабкими. Перечислимо сильні кислоти: $HMnO_4$, $HClO_4$, HNO_3 , HBr , HI , H_2SO_4 та деякі інші. Решта ж – азотиста, плавикова, ортофосфорна, вугільна, кремнієва (неорганічні); мурашина, оцтова, ... (органічні) – це кислоти слабкі [1-3].

Багато слабких кислот є багатоосновними. Дисоціація таких кислот проходить ступінчато. Катіони водню відщеплюються не одразу, а по одному. Для кожної ступені можна записати рівновагу, що характеризується своєю константою дисоціації. Причому константа дисоціації першого ступеня найбільша, а другої і наступних менша, тому, що протон легше відірвати від нейтральної молекули, ніж від негативно зарядженого іона [1]. Наприклад, для ортофосфорної кислоти:

$$K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7,52 \cdot 10^{-3}$$

$$K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6,31 \cdot 10^{-8}$$

$$K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 1,26 \cdot 10^{-12}$$

Слабкі основи. Насамперед варто відмітити гідроксид амонію NH_4OH , який утворюється при розчиненні аміаку у воді. Слабкими є всі органічні основи, які часто утворюються, коли в іоні амонію один або кілька воднів замінити на якийсь органічний радикал. Тобто, органічні аміни є слабкими основами – і ще є деякі типи таких основ. Слабкими є основи, утворені лужноземельними

металами – за винятком барію і стронцію. Багатокислотні основи також дисоціюють ступінчато, і кожний ступінь характеризується своєю константою дисоціації.

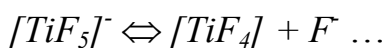
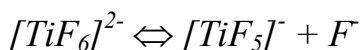
Амфотерні електроліти (амфоліти). Це слабкі електроліти, що проявляють властивості як слабких основ, так і слабких кислот. Сюди відноситься вода, гідроксиди деяких металів ($Al(OH)_3$, $Sn(OH)_4$, $Zn(OH)_2$ та деякі інші), амінокислоти (наприклад, гліцин NH_2CH_2COOH чи аланін $NH_2CH_2CH_2COOH$).

Деякі середні солі. Наприклад, галогеніди цинку, кадмію та ртуті ($ZnCl_2$, ZnI_2 , $CdCl_2$, $CdBr_2$, $HgCl_2$), ціанід ртуті $Hg(CN)_2$, роданід заліза $Fe(NCS)_3$.

Внутрішні сфери комплексних солей. Комплексні солі містять складний катіон або аніон і відповідно, простий аніон чи катіон. У цілому це є сильні електроліти, що повністю дисоціюють на цей самий складний і простий іони:



А от утворений складний (комплексний) іон веде себе як слабкий електроліт, що дисоціює також ступінчато і кожна стадія характеризується своєю константою дисоціації:



Для хімії водних розчинів, напевно, найбільше значення мають слабкі кислоти і слабкі основи. Їх дисоціація визначає той важливий показник, який називається кислотністю середовища.

Дисоціація слабкої кислоти протікає з виділенням іонів водню за схемою:



Чим більше в розчині іонів водню, тим він більш кислий.

Знаючи константу дисоціації слабкої кислоти і її концентрацію, можна розрахувати активність іонів водню в розчині:

$$K_D = \frac{[H][A]}{[HA]} = \frac{[H]^2}{[HA]} \approx \frac{[H]^2}{C_{HA}}$$

$$[H]^2 = K_D C_{HA}; [H] = \sqrt{K_D C_{HA}}$$

або

$$a_{H^+} = \sqrt{Ka_{HA}}$$

Як кількісний показник кислотності, концентрацію чи активність іонів водню використовувати незручно. Для цього застосовують характеристику, що називається **водневий показник**.

$$pH = -\lg a_{H^+} \approx -\lg[H^+]$$

Водневий показник рН – це від’ємний десятковий логарифм активності іонів водню у водному розчині.

Величина ця виключно важлива і в хімії, і в технології, і в медицині та біології. Тому для її вимірювання створено багато методів.

Грубо оцінити рН середовища можна за допомогою кисотно-основних індикаторів. Індикатор – це по суті та ж сама слабка органічна кислота чи основа, у якої молекулярна і іонна форми мають різне забарвлення. Наприклад, молекули індикатора метил-оранжевого забарвлюють розчин у червонуватий колір, а його аніон – у жовтий. Між ними встановлюється рівновага



з константою

$$K_{HInd} = \frac{[Ind^-][H^+]}{[HInd]}$$

Можна це рівняння, після відповідних перетворень, записати у вигляді:

$$pH + \lg K_{HInd} = \lg \frac{[Ind^-]}{[HInd]}$$

Звідси видно, що при $pH = -\lg K_{HInd}$ концентрації молекулярної і іонної форм рівні. При цьому розчин набуває якогось проміжного забарвлення (для метилоранжу це оранжеве). В кислішому середовищі розчин червоніє, а в більш лужному – стає жовтим. Конкретно для цього індикатора, розчин чітко жовтий стає при $pH > 4,4$, і червоним при $pH < 3,1$. Індикатор фенолфталеїн забарвлює розчин у малиновий колір при $pH > 10$, а в більш кислих середовищах він безбарвний.

Сам індикатор не впливає на кислотність середовища, тому, що додається в дуже невеликих кількостях. Тому, якщо до розчину додати якийсь індикатор, то, в залежності від забарвлення, можливо судити, більше чи менше рН даного розчину від величини рН, при якій відбувається зміна забарвлення.

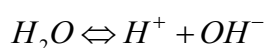
Дуже зручним для грубої оцінки кислотності середовища є так званий *універсальний індикаторний папір*. Це смужки фільтрувального паперу, просякнуті сумішшю різних індикаторів і висушені. При зануренні папірця у розчин, він набуває якогось певного забарвлення. Порівнюючи відтінок з еталонною шкалою, встановлюємо приблизно рН розчину.

Точно вимірюють кислотність середовища за допомогою спеціальних приладів, що називаються рН-метрами. Це електронний мілівольтметр з високоомним входом, який вимірює різницю потенціалів між одним з електродів, потенціал якого залежить від рН середовища, і іншим електродом порівняння, потенціал якого не залежить від кислотності розчину.

Дуже важливим випадком кислотно-основної рівноваги є дисоціація води, що є слабким амфотерним електролітом. Відома реакція нейтралізації – взаємодія основи з кислотою. Незалежно від того, який це луг чи кислота, реакція протікає однаково і в іонному вигляді записується:

$H^+ + OH^- = H_2O$. Для неї при стандартних умовах $\Delta G^0 = -79.9 \text{ кДж/ моль}$, $\Delta H^0 = -55.8 \text{ кДж/ моль}$.

Це екзотермічна реакція, рівновага якої практично повністю зсунута вправо.



Вода буде вести себе як дуже слабкий електроліт, дисоціюючи за наведеною схемою.

Кількісно ця рівновага характеризується константою

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1.8 \cdot 10^{-16} \text{ (22}^\circ\text{C)}$$

До рівняння входить молярна концентрація недисоційованих молекул води – а вони практично всі недисоційовані. Ця величина практично є також

константою. Її можливо визначити, поділивши масу 1 л води на молекулярну масу води:

$$[H_2O] = \frac{1000}{18} = 55,56 \text{ моль/л.}$$

Звідси отримуємо, що добуток концентрацій іонів водню та гідроксилу є величина стала:

$$K_w = K * 55.56 = [H^+][OH^-] = 1 * 10^{-14} \text{ (при } 22^\circ\text{C)}.$$

Ця константа називається **іонний добуток води [3]**.

Вона збільшується з ростом температури – тому, що реакція ендотермічна.

І, звичайно вона не залежить від рН середовища, тобто від концентрації іонів водню.

Це означає, що вміст іонів водню і гідроксилу в розчині однозначно зв'язані цією константою:

$$pK_w = pH + pOH \approx 14.$$

В чистій воді концентрації іонів водню і гідроксилу однакові. Елементарно встановити, що для чистої води $pH = 7$. Це є водневий показник *нейтральних* розчинів. Менші рН відповідають кислим розчинам, а більші – лужним.

Якщо до води додати навіть невелику кількість сильної кислоти, тоді рН від приблизно 7 різко зменшиться – на кілька одиниць. Наприклад, коли до 1 л води додали 1 мл 1 М соляної кислоти, тоді іонів водню в розчині буде $[H^+] = 10^{-5}$; відповідно, $pH = -\lg 10^{-5} = 5$. Водневий показник зменшився на 4 одиниці.

Отже, варто запам'ятати просту формулу [3] $pH + pOH = 14$ і:

- нейтральні розчини: $pH \cong 7$;
- лужні - $pH > 7$;
- кислі – $pH < 7$.

Всі речовини при розчиненні у воді приводять до одного з цих трьох випадків.

Нейтральний розчин утворюють:

- неелектроліти;
- солі сильних кислот та сильних основ.

У решті випадків одержимо кислий або лужний розчин. Без сумніву, що це буде у випадках кислоти або лугу. Але і багато солей при розчиненні утворюють кислі чи лужні розчини. Це відбувається внаслідок явища, що називається гідроліз солей.

Гідроліз – це взаємодія іонів солі з водою [3], що призводить до утворення слабкої кислоти чи слабкої основи.

Можна виділити 3 випадки гідролізу:

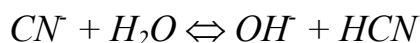
1) Сіль слабкої кислоти та сильної основи.



Утворюються недисоційовані молекули кислоти і вивільняється сильна основа, що дає лужну реакцію.

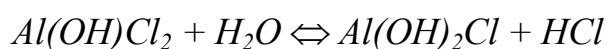
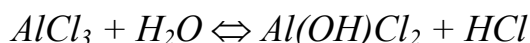
Взагалі, рівняння гідролізу можна скласти в 3-х формах молекулярній, повній іонній і скороченій іонній, як і будь-які інші рівняння для обмінних реакцій у розчинах.

Найзручніше їх записувати в скороченій іонній формі:

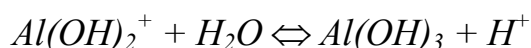
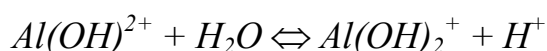
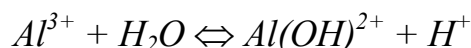


В такому випадку вважають, що гідроліз проходить по аніону. Дійсно – це реакція, обернена реакції нейтралізації слабкої кислоти лугом.

2) Сіль слабкої основи та сильної кислоти. (гідроліз по катіону).



Або в іонному вигляді



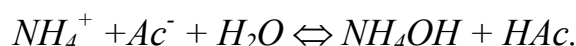
Розчин хлориду алюмінію, значить, має кислу реакцію за рахунок гідролізу по катіону алюмінію. В цьому випадку гідроліз протікає через ряд ступенів –

тому, що основа є багатокислотою. Ступінчато протікає і гідроліз солей багатоосновних слабких кислот.

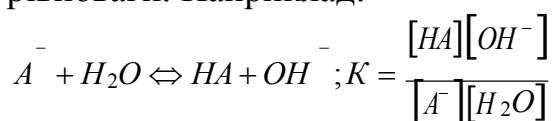
3) Сіль слабкої кислоти та слабкої основи. Тут гідроліз протікає і по катіону, і по аніону. Наприклад:



або в іонній формі



Реакції гідролізу є оборотними. Отже, для них можна записати константу рівноваги. Наприклад:



Отже, $[H_2O] = const$, тому константа гідролізу

$$K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}.$$

Помножимо чисельник і знаменник на концентрацію іонів водню:

$$K_h = \frac{[HA][OH^-][H^+]}{[A^-][H^+]} = \frac{K_w}{K_{кисл}}.$$

Таким чином, іонний добуток води, константа гідролізу та константа дисоціації слабкої кислоти зв'язані простим співвідношенням, яке необхідно знати.

Абсолютно аналогічно, для гідролізу по катіону

$$K_h = \frac{K_w}{K_{осн}}$$

Для гідролізу і по катіону, і по аніону

$$K_h = \frac{K_w}{K_{кисл} K_{осн}}$$

Окрім константи гідролізу, характеристикою гідролізу в розчині є *ступінь гідролізу*, що визначається як відношення кількості солі, що прогідролізувала, до загальної кількості солі в розчині.

Зв'язок між константою та ступенем гідролізу та концентрацією дається тим же законом розведення [2]:

$$K_z = \frac{h^2}{1-h}C$$

Щоб визначити ступінь гідролізу, треба це квадратне рівняння розв'язати. Часто, однак, ступінь гідролізу значно менший за 1, і тоді можна використовувати спрощену формулу:

$$h = \sqrt{\frac{K_h}{C}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_D C}}$$

Контрольні питання і задачі

Завдання для домашньої підготовки

Дисоціація води. Йонний добуток води. Водневий показник (рН) та його значення в нейтральному, кислому та лужному середовищах. Гідроліз солей. Ступінь гідролізу.

Завдання 1

Розрахуйте константу та ступінь дисоціації слабкої одноосновної кислоти, якщо відомі рН розчину та концентрація кислоти с(НА):

- | | | |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 1) рН=4; с=0,01 моль/л | 2) рН=5; с=0,1 моль/л | 3) рН=3; с=0,2 моль/л |
| 4) рН=2; с=0,5 моль/л | 5) рН=5; с=0,02 моль/л | 6) рН=3; с=0,4 моль/л |
| 7) рН=2; с=0,25 моль/л | 8) рН=5; с=0,01 моль/л | 9) рН=6; с=0,1 моль/л |
| 10) рН=2; с=0,2 моль/л | 11) рН=3; с=0,5 моль/л | 12) рН=1; с=0,02 моль/л |
| 13) рН=3; с=0,04 моль/л | 14) рН=2; с=0,225 моль/л | 15) рН=4; с=0,001 моль/л |
| 16) рН=5; с=0,01 моль/л | 17) рН=3; с=0,02 моль/л | 18) рН=2; с=0,05 моль/л |
| 19) рН=5; с=0,002 моль/л | 20) рН=3; с=0,04 моль/л | 21) рН=2; с=0,5 моль/л |
| 22) рН=4; с=0,1 моль/л | 23) рН=5; с=0,15 моль/л | 24) рН=3; с=0,25 моль/л |
| 25) рН=2; с=0,55 моль/л. | | |

Завдання 2

Розрахуйте:

- 1) рН та рОН розчину, у 250 мл якого міститься 1,2 г оцтової кислоти, якщо ступінь її дисоціації $\alpha=0,01$
- 2) рН та рОН розчину, у 0,5 л якого міститься 1,82 г хлороводню
- 3) Маса гідроксиду калію, що міститься у 250 мл розчину, якщо рН=13
- 4) Маса хлороводню, що міститься в 1 л розчину, якщо рН = 2

- 5) рН та рОН розчину, у 0,5 л якого міститься 0,4 г гідроксиду натрію
- 6) Масу оцтової ксилоти CH_3COOH , що міститься у 0,5 л розчину, якщо $\text{pH}=4$, а ступінь дисоціації $\alpha=0,1$
- 7) рН розчину, у 200 мл якого міститься 0,112 г гідроксиду калію
- 8) рН та рОН розчину, у 250 мл якого міститься 1,12 г оцтової кислоти, якщо ступінь її дисоціації $\alpha=0,01$
- 9) рН та рОН розчину, у 0,5 л якого міститься 1,812 г хлороводню
- 10) Масу гідроксиду калію, що міститься у 25 мл розчину, якщо $\text{pH}=13$
- 11) Масу хлороводню, що міститься в 1,5 л розчину, якщо $\text{pH} = 2$
- 12) рН та рОН розчину, у 0,05 л якого міститься 0,4 г гідроксиду натрію
- 13) Масу оцтової ксилоти CH_3COOH , що міститься у 0,55 л розчину, якщо $\text{pH}=4$, а ступінь дисоціації $\alpha=0,1$
- 14) рН розчину, у 200 мл якого міститься 1,12 г гідроксиду калію
- 15) рН та рОН розчину, у 250 мл якого міститься 1,25 г оцтової кислоти, якщо ступінь її дисоціації $\alpha=0,01$
- 16) рН та рОН розчину, у 0,75 л якого міститься 1,82 г хлороводню
- 17) Масу гідроксиду калію, що міститься у 50 мл розчину, якщо $\text{pH}=13$
- 18) Масу хлороводню, що міститься в 1,8 л розчину, якщо $\text{pH} = 2$
- 19) рН та рОН розчину, у 0,5 л якого міститься 0,48 г гідроксиду натрію
- 20) Масу оцтової ксилоти CH_3COOH , що міститься у 0,56 л розчину, якщо $\text{pH}=4$, а ступінь дисоціації $\alpha=0,1$
- 21) рН розчину, у 20,0 мл якого міститься 0,112 г гідроксиду калію
- 22) рН та рОН розчину, у 250 мл якого міститься 1,2 г оцтової кислоти, якщо ступінь її дисоціації $\alpha=0,011$
- 23) рН та рОН розчину, у 0,95 л якого міститься 1,82 г хлороводню
- 24) Масу гідроксиду калію, що міститься у 250 мл розчину, якщо $\text{pH}=14$
- 25) Масу хлороводню, що міститься в 2 л розчину, якщо $\text{pH} = 2$

Завдання 3

Які з наведених в умові солей гідролізують при розчиненні у воді?
Складіть іонно-молекулярні рівняння гідролізу. Яку реакцію мають розчини цих солей?

- 1) NaI, K_2SO_3 , $Pb(NO_3)_2$
- 2) $Be(NO_3)_2$, Cl_2 , C_3COOK
- 3) KCN, $Be(ClO_4)_2$, $I_2(SO_4)_3$
- 4) $Be(NO_3)_2$, Na_2SO_4 , K_2CO_3
- 5) KClO, $Ni(NO_3)_2$, K_2S
- 6) LiBr, $CrCl_3$, Na_2SiO_3
- 7) $CoSO_4$, $LiNO_3$, KNO_2
- 8) NaI, K_2SO_3 , $Pb(NO_3)_2$
- 9) $Be(NO_3)_2$, Cl_2 , C_3COOK
- 10) KCN, $Be(ClO_4)_2$, $I_2(SO_4)_3$
- 11) $Be(NO_3)_2$, Na_2SO_4 , K_2CO_3
- 12) KClO, $Ni(NO_3)_2$, K_2S
- 13) LiBr, $CrCl_3$, Na_2SiO_3
- 14) $CoSO_4$, $LiNO_3$, KNO_2
- 15) NaI, K_2SO_3 , $Pb(NO_3)_2$
- 16) $Be(NO_3)_2$, Cl_2 , C_3COOK
- 17) KCN, $Be(ClO_4)_2$, $I_2(SO_4)_3$
- 18) $Be(NO_3)_2$, Na_2SO_4 , K_2CO_3
- 19) KClO, $Ni(NO_3)_2$, K_2S
- 20) LiBr, $CrCl_3$, Na_2SiO_3

- 21) CoSO_4 , LiNO_3 , KNO_2
- 22) NaI , K_2SO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
- 23) $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$, MnCl_2 , CH_3COOK
- 24) KCN , $\text{Be}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{I}_2(\text{SO}_4)_3$
- 25) $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$, Na_2SO_4 , K_2CO_3

Завдання 4

Які з наведених в умові солей при розчиненні у воді гідролізують? Складіть іонно-молекулярні рівняння гідролізу. Розчин якої солі має рН більше семи, а якої менше семи?

- 1) KBr , $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, SnCl_2
- 2) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, KNO_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
- 3) K_2SiO_3 , CaBr_2 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$
- 4) NaI , K_3PO_4 , NH_4NO_3
- 5) CuSO_4 , KCN , $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$
- 6) KNO_3 , MgSO_4 , Na_2S
- 7) BeCl_2 , NaClO , Na_2SO_4
- 8) KBr , $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, SnCl_2
- 9) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, KNO_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
- 10) K_2SiO_3 , CaBr_2 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$
- 11) NaI , K_3PO_4 , NH_4NO_3
- 12) CuSO_4 , KCN , $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$
- 13) KNO_3 , MgSO_4 , Na_2S
- 14) BeCl_2 , NaClO , Na_2SO_4

- 15) KBr , $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, SnCl_2
- 16) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, KNO_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
- 17) K_2SiO_3 , CaBr_2 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$
- 18) NaI , K_3PO_4 , NH_4NO_3
- 19) CuSO_4 , KCN , $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$
- 20) KNO_3 , MgSO_4 , Na_2S
- 21) BeCl_2 , NaClO , Na_2SO_4
- 22) KBr , $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, SnCl_2
- 23) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, KNO_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
- 24) K_2SiO_3 , CaBr_2 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$
- 25) NaI , K_3PO_4 , NH_4NO_3

Завдання 5

Які з наведених в умові солей при розчиненні у воді гідролізують? Складіть іонно-молекулярні рівняння гідролізу. Розчин якої солі має кислу, а якої лужну реакцію?

- 1) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CsCl , $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
- 2) K_2SO_3 , KNO_3 , NiBr_2
- 3) BaCl_2 , BeSO_4 , NaCN
- 4) NaNO_2 , CoCl_2 , K_2SO_4
- 5) NaCl , CoBr_2 , Li_2SO_4
- 6) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CsCl , $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
- 7) K_2SO_3 , KNO_3 , NiBr_2

- 8) $\text{BaCl}_2, \text{BeSO}_4, \text{NaCN}$
- 9) $\text{NaNO}_2, \text{CoCl}_2, \text{K}_2\text{SO}_4$
- 10) $\text{FeCl}_3, \text{Ca}(\text{ClO})_2, \text{KI}$
- 11) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, \text{K}_2\text{S}, \text{CaCl}_2$
- 12) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{Na}_2\text{SO}_3, \text{NaClO}_4$
- 13) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, \text{CsCl}, \text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
- 14) $\text{K}_2\text{SO}_3, \text{KNO}_3, \text{NiBr}_2$
- 15) $\text{BaCl}_2, \text{BeSO}_4, \text{NaCN}$
- 16) $\text{NaNO}_2, \text{CoCl}_2, \text{K}_2\text{SO}_4$
- 17) $\text{FeCl}_3, \text{Ca}(\text{ClO})_2, \text{KI}$
- 18) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, \text{K}_2\text{S}, \text{CaCl}_2$
- 19) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{Na}_2\text{SO}_3, \text{NaClO}_4$
- 20) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, \text{CsCl}, \text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
- 21) $\text{K}_2\text{SO}_3, \text{KNO}_3, \text{NiBr}_2$
- 22) $\text{BaCl}_2, \text{BeSO}_4, \text{NaCN}$
- 23) $\text{NaNO}_2, \text{CoCl}_2, \text{K}_2\text{SO}_4$
- 24) $\text{FeCl}_3, \text{Ca}(\text{ClO})_2, \text{KI}$
- 25) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, \text{K}_2\text{S}, \text{CaCl}_2$

14. **ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ**

Терміни мають таку суть:

- **окиснення** - це віддача атомами електронів;
- **відновлення** - це прийняття атомами електронів.

А точне визначення наступне:

Окисно-відновними називаються реакції, яка супроводжуються переходом електронів від одних атомів до інших, що приводить до зміни ступеня окиснення атомів реагуючих речовин.

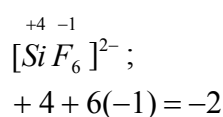
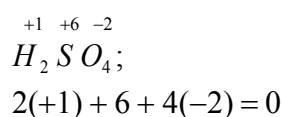
Це електронна теорія окисно-відновних реакцій. Як бачимо, в основі її закладено поняття про ступінь окиснення та його зміну в реакції.

Ступінь окиснення – це умовний заряд атома в сполуці, розрахований з допущення, що всі його зв'язки є чисто іонними.

Чисто іонні зв'язки – це деяка ідеалізація, тому, що в дійсності кожен зв'язок характеризується тільки певним ступенем іонності. Наприклад, в молекулі хлористого водню $H^{\delta+}-Cl^{\delta-}$ зв'язок полярний ковалентний. Електронна пара зміщена в бік атома хлору, тому на ньому виникає негативний заряд, і відповідно, такий же позитивний заряд – на атомі водню. За абсолютним значенням ці заряди значно менші від одиниці елементарного заряду. Поступаємо таким чином: умовно зміщуємо електронну пару до хлору і приписуємо йому ступінь окиснення -1 , а водню $+1$. Отож, для розрахунку ступеня окиснення треба **умовно всі валентні електрони змістити до більш електронегативних атомів**.

Тому, хоча ступінь окиснення є поняттям дещо умовним, проте ним широко користуються, тому що воно є дуже корисним і зручним для класифікації речовин і для складання рівнянь реакцій. Ступінь окиснення (с.о.) варто вміти розрахувати. Для цього слід зафіксувати кілька простих правил:

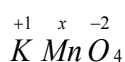
- 1) Атоми простих речовин мають с.о., що дорівнює нулю (O_2 , N_2 , Cl_2 , O_3 тощо).
- 2) Алгебраїчна сума с.о. атомів у нейтральній молекулі дорівнює нулю.
Алгебраїчна сума с.о. атомів у комплексному іоні дорівнює його заряду.



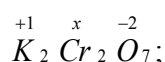
- 3) Ступені окислення катіонів лужних металів (Li, Na, K, Rb, Cs) завжди +1, лужноземельних (Mg, Ca, Ba, Sr) завжди +2, алюмінію +3.
- 4) Ступінь окислення іонів металів завжди додатній.
- 5) Фтор у всіх сполуках має с.о. –1.
- 6) Кисень у всіх сполуках має с.о. –2, за винятком сполук з фтором і перекісних сполук.

Використовуючи ці правила, можливо розрахувати ступінь окиснення атомів елементу у сполуці, якщо він невідомий.

Приклади:



$$1 + x - 2 \cdot 4 = 0; x = +7$$



$$2 + 2x - 2 \cdot 7 = 0; x = +6$$

Отже, вміючи визначати ступінь окиснення атомів елементів у сполуках, можливо переходити до складання рівнянь окисно-відновних реакцій. Але перед цим запам'ятаємо ще деякі визначення.

В ОВ реакції один із елементів віддає електрони, а інший приймає. В хімічних системах вільні електрони практично завжди відсутні. Через те ці процеси ідуть одночасно – один віддає, інший приймає.

*Елемент, атоми якого віддають електрони, називається **відновником**. Сам відновник окиснюється, тобто, підвищує свій ступінь окиснення.*

*Елемент, атоми якого приймають електрони, називається **окисником**. Сам окисник відновлюється, тобто, знижує свій ступінь окиснення.*

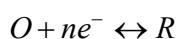
Тому, будь-яка ОВ реакція складається з

а) окиснення - відновника;

б) відновлення - окисника

тобто, з двох напівреакцій. Вміти записувати такі напівреакції дуже корисно при складанні рівнянь ОВ реакцій і для аналізу можливості напрямку протікання ОВ реакцій.

В загальному випадку напівреакція записується так:



Окисниками є:

- вільні неметали (F_2 , O_2 , S), що відновлюються до іонів (F^- , O^{2-} , S^{2-})
- Катіони, в яких ступінь окиснення атомів є максимально можливим
- Складні іони та молекули, в яких центральний атом має високий або максимально високий ступінь окиснення (MnO_4^- , CrO_4^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-}).

Отже, окисниками будуть виступати атоми тих елементів у сполуках, які вже самі окиснені так, що далі їм окиснюватись вже практично нема куди – вони переважно схильні до відновлення. І навпаки, якщо атоми елементів дуже відновлені, так що їм далі відновитися важко і вони переважно схильні лише окиснюватися, то це будуть типові **відновники**. Такими є: 1) Вільні метали, а з неметалів – водень і вуглець. 2) Іони, в яких ступінь окиснення є низьким чи найнижчим можливим (S^{2-} , I^- , Sn^{2+}). 3) Складні іони чи молекули, в яких центральний атом має низький або найнижчий можливий ступінь окиснення (NH_3 , H_2S , SO_2 , CO , VO^+).

З наведеної класифікації випливає, що деякі речовини можуть бути *тільки окисниками*, інші – *тільки відновниками*, а решта – і тими, і іншими, в залежності від умов. Для перших 2 груп використовують терміни *безумовний окисник* та відповідно, *безумовний відновник*. В безумовному окиснику атоми елемента знаходяться в максимально можливих ступенях окиснення (не можуть їх збільшити), а в безумовному відновнику – в мінімально можливих ступенях окиснення (не можуть їх зменшити). Приклади безумовних окисників – фтор, сполуки семивалентного марганцю, та інші. До безумовних відновників належать активні метали, сполуки сірки в ступені окиснення -2 , азоту в с.о. -3 та інші.

В загальному ж випадку – реакція піде зліва направо тоді, коли зміна енергії Гіббса реакції в цілому буде негативною. В таблицях приводяться не енергії Гіббса, а пропорційні їм величини, що називаються стандартними окисно-відновними потенціалами:

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF}, \text{ де } F = 96500 \text{ Кл/ моль} - \text{число Фарадея}$$

Реакція піде зліва направо, коли в лівій частині рівняння стоїть окисник з більшим окисно-відновним потенціалом. Той потенціал, що наведений в таблиці, відноситься до ситуації, коли активності всіх учасників напівреакції дорівнюють 1 – тому він і називається стандартним. Дійсний же потенціал залежить від концентрацій: $E_{O/R} = E_{O/R}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]}{[R]}$.

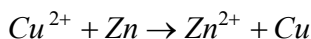
Контрольні питання і задачі

Скласти електронний баланс, розставити коефіцієнти:

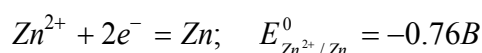
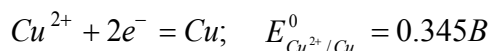
1. $Zn + HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + H_2O$,
2. $Ag + HNO_3 = NO_2 + AgNO_3 + H_2O$,
3. $Bi + HNO_3 = Bi(NO_3)_3 + NO + H_2O$,
4. $Fe + H_2SO_{4(конц)} = Fe_2(SO_4)_3 + SO_2 + H_2O$,
5. $Cu(NO_3)_2 = CuO + NO_2 + O_2$,
6. $Zn + H_2SO_{4(конц)} = ZnSO_4 + H_2S + H_2O$,
7. $Al + HNO_{3(розв)} = Al(NO_3)_3 + NO + H_2O$,
8. $Al + NaOH + H_2O = Na_3[Al(OH)_6] + H_2O$,
9. $Cl_2 + I_2 + H_2O = HCl + HIO_3$,
10. $K_2Cr_2O_7 + KNO_2 + H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + KNO_3 + K_2SO_4 + H_2O$,
11. $KI + H_2O_2 + H_2SO_4 = I_2 + K_2SO_4 + H_2O$,
12. $KMnO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + K_2SO_4 + O_2 + H_2O$.

15. ЕЛЕМЕНТИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ

Реакції, що можуть бути використані для одержання електричної роботи, повинні супроводжуватися обміном зарядами між учасниками. Наприклад, у водному розчині протікає реакція:



Вона складається з двох напівреакцій:



Зміна енергії Гіббса цієї реакції, як вже визначили [1]:

$$-\Delta G^0 = nF(E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0) = 2 \cdot 96500(0.345 + 0.76) = 213265 \text{Дж} = 0,06 \text{кВт} \cdot \text{год}.$$

Оце скільки електричної енергії можливо добути з цієї реакції, якби витратилось, відповідно, по 1 молю іонів міді і металічного цинку.

Якщо вставити у розчин солі міді цинковий дріт чи пластинку, то електрони безпосередньо від поверхневих атомів цинку передадуться іонам міді, ніякий струм через систему не буде проходити і ніякої енергії не одержимо – крім теплової, від якої жодної користі немає. Щоб одержати електричну роботу, треба напівреакції окиснення і відновлення *розділити в просторі* – так, щоб електрони відновника віддавались назовні, а потім поступали до окисника також ззовні – а *не* при їх безпосередньому контакті.

На одному електроді відбувається окиснення цинку, на іншому – відновлення іонів міді, а електрони від відновника до окисника поступають не безпосередньо, а через зовнішнє коло. Ці електрони виконують якусь електричну роботу.

Така система, де окиснення і відновлення розділені у просторі, називається *електрохімічною* системою. В електрохімічній системі енергія окисно-відновної хімічної реакції перетворюється у електричну енергію – або навпаки.

Зрозуміло, що електрохімічна система складається як мінімум з двох частин, що називаються *електродами*. Вони з'єднані між собою іонним

провідником – електролітом. Електрод включає в себе метал (електронний провідник) і електроліт також. Іноді під електродом розуміють лише шматок металу, що занурений в електроліт – це не зовсім точно.

Електрохімічну систему можна розділити на 2 великих типи:

- I. Якщо в системі протікає самочинний процес і енергія реакції перетворюється в електричну, то це є *гальванічний елемент*.

На малюнку зображений елемент $(-)Zn | ZnSO_4, H_2O | CuSO_4, H_2O | Cu(+)$.

При замиканні зовнішнього кола протікає самочинний процес окиснення цинку іонами міді, ця реакція дає струм у зовнішнє коло, де цей струм може виконати якусь роботу.

- II. Якщо в системі протікає несамоchинний процес за рахунок підведення електричної енергії ззовні, то це є *електролізер*.

Обидва типи систем мають величезне значення і широко застосовуються.

Гальванічні елементи – використовуються в багатомільйонних кількостях для живлення різних електронних і електричних пристроїв. Електроліз дуже широко використовується в промисловості для добування металів, одержання хімічних сполук, нанесення покриттів.

Незалежно від того, електролізер це чи гальванічний елемент, електроди електрохімічної системи мають свої назви:

Катод – електрод, на якому проходить реакція відновлення. Електрони на цю реакцію завжди поступають із зовнішнього кола.

Анод – електрод, на якому проходить реакція окиснення. Анод завжди віддає електрони в зовнішнє коло.

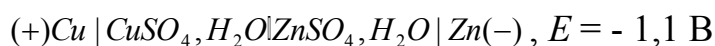
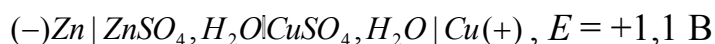
Якщо взяти вольтметр і поміряти різницю потенціалів на клеммах елемента Даніеля (мідно-цинкового), то на цинковому електроді завжди буде “-“, а на мідному “+”. Цинковий електрод при роботі цього елемента – це анод, тому, що цинк окиснюється. Мідний електрод – катод, тому, що іони міді відновлюються. Отже, в гальванічному елементі анод має знак “-“, а катод “+”.

Якщо ззовні прикласти різницю потенціалів так, щоб електрони пішли в зворотному напрямку (від міді до цинку), то знаки електродів не поміняються, але вже на цинку буде йти відновлення (катод), а на міді окиснення (анод).

В технічних приладах – наприклад, у вакуумній лампі – катод визначають як негативний електрод, а анод – як позитивний. В електрохімічних системах це буде справедливо для електролізера, а для гальванічного елемента – навпаки. Завжди: *Анод – окиснення. Катод – відновлення.*

Отже, сполучивши два електроди, одержуємо гальванічний елемент або електролізер. У випадку, якщо це гальванічний елемент, на його клеммах при розімкненому зовнішньому колі з'являється електрична напруга, що називається *електрорушійною силою (е.р.с.)* елемента. Окремим електродам приписується значення окисно-відновних потенціалів напівреакцій, а їх різниця і буде дорівнювати *е.р.с.*

В загальному вигляді схема елемента записується так, щоб на лівому електроді проходило окиснення, а на правому – відновлення. Тоді знак *е.р.с.* елемента визначиться із співвідношення $-nF(E_{np} - E_{лів}) = \Delta G$. Якщо реакція дійсно протікає в такому напрямку, як записали (зліва – окиснення, справа – відновлення), то тоді кажуть, що *е.р.с.* має знак “+”. Якщо ж навпаки, самочинним напрямком реакції є протилежний, то тоді *е.р.с.* присвоюється знак “-”. Наприклад,



Отже,

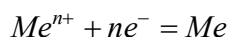
$$e.p.c. = E_{прав} - E_{лів}$$

Потенціалам окремих електродів приписуються ті ж значення, що і потенціали окремих напівреакцій, що на них проходять:

$$O + ne^- = R \quad E_{O/R} = E_{O/R}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]}{[R]}$$

Це рівняння, що зв'язує потенціал електрода з концентрацією окисника і відновника, називається **рівняння Нернста [2]**:

Для електрода метал – іони металу, де напівреакція записується:



рівняння Нернста має вигляд:

$$E_{Me^{+}/Me} = E_{Me^{+}/Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln[Me^{+}],$$

або, більш точно, під логарифмом має бути не

концентрація, а активність іонів металу:

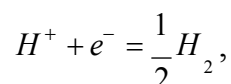
$$E_{Me^{+}/Me} = E_{Me^{+}/Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{+}}$$

Абсолютний потенціал окремого електрода не може бути вимірний в принципі, і поки що не може бути розрахований також і теоретично. Для практики це не так важливо, тому, що завжди маємо справу з *різницею* потенціалів електродів, легко можливо виміряти експериментально – наприклад, склавши гальванічний елемент і помірявши напругу на клеммах. Тому домовились взяти якийсь один певний електрод і приписати йому потенціал “0”. Тоді цей стандартний вибраний електрод буде точкою відліку, а відносно нього будуть визначатися всі інші потенціали електродів.

За такий стандартний електрод вибрано **водневий** електрод порівняння [2].

Водневий електрод - це платиновий електрод з високорозвиненою поверхнею, занурений в розчин сірчаної кислоти. Цей платиновий електрод омивається воднем.

На ньому протікає електродна реакція:



якій відповідає потенціал:

$$E_{H^{+}/H_2} = E_{H^{+}/H_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^{+}}}{p_{H_2}^{1/2}}.$$

В *стандартному* водневому електроді в якому активність іонів водню становить 1 моль/л, тобто, використовується приблизно 1М розчин сірчаної кислоти, а парціальний тиск водню становить 1 ат. за конвенцією, $E_{H^+/H_2}^0 = 0$.

Стандартні потенціали, що наведені в довідковій таблиці – це і є потенціали у *водневій шкалі*. Їх виміряли, склавши гальванічні елементи так, щоб зліва був стандартний водневий електрод, а справа досліджуваний електрод. Якщо, зокрема, розглядати потенціали метал – іони металу, то розмістивши їх у порядку зростання, одержуємо відомий вам ряд напруг, чи ряд активності металів. Чим лівіше стоїть метал у цьому ряду, тим він більш активний. Ті метали, що стоять в цьому ряду до водню, мають взаємодіяти з кислотами з виділенням водню.

Окремий скачок потенціалу не можемо виміряти експериментально. В електрохімії розглядають окремі скачки потенціалу впродовж всього електрохімічного кола системи, робиться їх теоретичний аналіз, розкривається механізм їх виникнення на мікроскопічному рівні. Варто запам'ятати:

- 1) **Електрохімічна система** – така система, де процеси окиснення і відновлення розділені в просторі і протікають на окремих її частинах, що називаються **електродами**;
- 2) Різниця потенціалів між правим і лівим електродом – це **е.р.с.** системи. Вона визначається вільною **енергією Гіббса** окисно-відновної реакції, що протікає в системі. Е.р.с. системи може бути виміряна.
- 3) Абсолютне значення потенціалу електрода не можливо виміряти. Значення електродних потенціалів наводяться відносно **електроду порівняння**, потенціал якого прийнятий за нуль. У водних розчинах стандартним електродом порівняння є **водневий електрод**. Табличні значення стандартних електродних потенціалів наводяться у *водневій шкалі*, якщо не вказано щось інше.

- 4) Залежність електродного потенціалу від концентрацій учасників процесу задається *рівнянням Нернста*.

Всі гальванічні елементи називаються *хімічними джерелами струму*.

Їх можна розділити на два великих типи: первинні елементи; вторинні (акумулятори). Різниця між ними очевидна вже з назви – перші застосовуються один раз, потім викидаються після розряду. Акумулятори служать багато разів. Вони періодично заряджаються.

Отже, первинні елементи живлення – це власне і є гальванічні елементи в чистому вигляді. Акумулятор же – це комбінована електрохімічна система. Коли вона працює на розряд, віддаючи енергію споживачам, то це режим гальванічного елемента. Іншу частину свого життя, заряд, вони проводять як електролізер, бо споживають енергію ззовні, перетворюючи її зворотньо в енергію хімічної реакції.

Працюючий гальванічний елемент при розряді дає напругу меншу, ніж рівноважне значення е.р.с. Це відхилення називається поляризацією. Якщо говорити найбільш загально, то поляризація обумовлена нерівноважністю системи і необоротністю процесів. Об'єднавши всі види поляризації і для гальванічного елемента отримаємо:

$$E = U + E_p$$

Напруга на клеммах менше е.р.с. елемента, не вся енергія реакції перетворюється в електричну роботу.

Електрохімічна система, яка перетворює зовнішню електричну роботу в енергію хімічної реакції, називається електролізером, а сам процес в такій системі – електролізом. Отже, акумулятор – це електрохімічний пристрій, який частину свого життя працює як гальванічний елемент, а іншу частину – як електролізер. Той електрод, який при розряді був катодом – при заряді стає анодом, і навпаки. Тому стосовно електродів акумулятора правильно користуватися термінами “негативний” і “позитивний” електрод, а не анод і катод.

Електроліз – це процес проведення несамовільної окисно-відновної реакції за допомогою електричного струму (електричної роботи). Його кількісні закономірності встановлені в 1833 році Фарадеєм у вигляді двох законів [3]. Зараз, знаючи атомарну природу електричного заряду і користуючись уявленнями про перебіг окисно-відновних реакцій, можливо обидва ці закони представити у вигляді однієї простої формули:

$$m = M \frac{\Delta Q}{zF},$$

де m – маса речовини, що відновилась на катоді або окиснилась на аноді при пропусканні ΔQ одиниць кількості електрики, M молекулярна маса речовини [1], $F=96500$ Кл – стала Фарадея, z – кількість електронів, що приймають участь в реакції окиснення чи відновлення.

Ця закономірність формулювалася у вигляді двох законів Фарадея:

- 1) Маса речовини, що виділилась на електроді, пропорційна кількості електрики, що пройшла через систему:

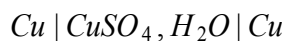
$m = A_e \Delta Q$, величина A_e названа електрохімічним еквівалентом речовини в електрохімічній реакції.

- 2) Електрохімічні еквіваленти різних речовин відносяться як їх хімічні еквіваленти в окисно-відновних реакціях.

Вихід за струмом, як правило, менший за одиницю, тому що існують побічні реакції, на які затрачується певна кількість електрики. Для таких практичних розрахунків часто буває корисним число Фарадея (заряд одного моля електронів) виражати не в кулонах, а в ампер*годинах ($F = \frac{96500 \text{ Кл}(A * c) / \text{моль}}{3600 \text{ с} / \text{год}} = 26,8 A * \text{год} / \text{моль}$, електрохімічні еквіваленти

обчислювати в г/А*год (наприклад, для міді $A_{Cu} = \frac{63.55}{2 * 26.8} = 1.186 \text{ г} / A * \text{год}$), а кількість електрики розраховувати в ампер*годинах.

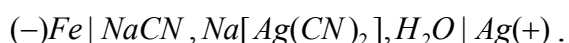
Про поведінку і тип електролізної системи багато говорить поляризаційна крива, тобто залежність струму в системі від прикладеної напруги. Наприклад, вставивши два мідних дроти чи пластинки в розчин солі міді:



побачимо, що при розімкненому колі різниця потенціалів буде “0”, тому що електроди однакові. Якщо тепер прикласти навіть невелику напругу, через систему потече струм – на аноді буде розчинення міді і перехід її в розчин у вигляді іонів $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$, а на катоді – обернений процес осадження міді $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$. Сумарним же процесом буде перехід міді з аноду на катод під дією електричного струму.

Подібна ситуація називається *електроліз з розчинним анодом*. Він використовується для електрохімічного очищення металів, що називається ще електролізним рафінуванням. На анод завантажуються забруднений “чорновий” метал, він переходить на катод, а домішки або випадають в нерозчинний шлам, або переходять в електроліт. Таким чином отримують дуже чисті метали: мідь, срібло, золото, галій, індій та багато інших.

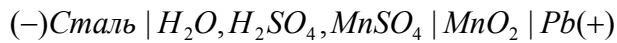
Електроліз з розчинним анодом застосовується також для нанесення металічних покриттів (Cu, Ag, Au, Ni, Cr та інших). Для цього в розчин електроліту, що містить сіль відповідного металу, поміщається анод з металу, яким потрібно покривати, а катодом є поверхня металу, на який наноситься покриття. Наприклад, процес електрохімічного сріблення проводиться у електролізній ванні:



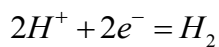
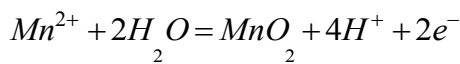
Срібло розчиняється на аноді і осаджується на катоді у вигляді покриття. Подібного роду процеси відносяться до гальванотехніки. Один із різновидів гальванотехнічних технологій називається гальванопластика [2]. Це одержання зображень, що повторюють рельєф катоду.

До процесів з нерозчинним анодом відноситься також *електросинтез*. Так називаються електрохімічні технології одержання різного роду органічних і

неорганічних сполук. Так, відомий перманганат калію одержується електрохімічним окисленням на аноді сполук марганцю у водних розчинах. Електрохімічним способом добувається також і оксид марганцю MnO_2 для гальванічних елементів. Цей процес проводиться в електролізній ванні, що містить розчин сульфату марганцю і сірчану кислоту [3]:



На аноді осаджується MnO_2 , а на катоді виділяється водень:



Одержаний таким способом діоксид марганцю є значно більш активним, ніж природний матеріал піролюзит.

Для більш складного випадку окисно-відновної пари рівняння Нернста також трохи ускладниться – до нього увійдуть концентрації (активності) і інших речовин, що беруть участь у половинці окисно-відновної реакції. Наприклад, для відновлення іону перманганату в кислому середовищі напівреакція записується так:



Відповідно, всі розчинні учасники цього процесу, крім води, повинні фігурувати в рівнянні Нернста:

$$E_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = E^0_{MnO_4^- / Mn^{2+}} + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

В таких випадках зустрінеться задача визначення окислювального потенціалу цієї чи подібної пари в залежності від рН середовища, цей потенціал від концентрації залежить. Це питання вирішується таким чином:

$$E_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = E^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} + \frac{8}{5} \frac{RT}{F} \ln[H^+] = E^0 - \frac{8}{5} * 0,059 pH$$

Скачок потенціалу утворюється завдяки тому, що частина зарядів розділяється у просторі. Тобто, якщо занурити метал у розчин його солі, то частина зарядів перейде з металу в розчин чи навпаки, і на поверхні металу утвориться так званий *подвійний електричний шар*. Це і призводить до виникнення різниці

потенціалів $E_{\text{абс}} = \varphi_A - \varphi_B$. Це є так званий абсолютний потенціал електрода. Він пов'язаний зі зміною енергії Гіббса окремої напівреакції. **Електрохімічна система** – така система, де процеси окиснення і відновлення розділені в просторі і протікають на окремих її частинах, що називаються **електродами**:

- різниця потенціалів між правим і лівим електродом при розімкненому колі;
- це **е.р.с.** системи. Вона визначається вільною **енергією Гіббса** окислювально-відновної реакції, що протікає в системі. Е.р.с. системи може бути виміряна [3];
- абсолютне значення потенціалу електрода не може бути виміряне. Значення електродних потенціалів наводяться відносно **електроду порівняння**, потенціал якого прийнятий за нуль. У водних розчинах стандартним електродом порівняння є **водневий електрод**. Табличні значення стандартних електродних потенціалів наводяться у **водневій шкалі**, якщо не вказано щось інше;
- залежність електродного потенціалу від концентрацій учасників процесу задається **рівнянням Нернста**.

Сильнішим окисником є той, у якого окисно-відновний потенціал вищий. Щоб реакція самочинно протікала зліва направо, в лівій частині рівняння має бути сильніший окисник.

Чим вищий потенціал ОВ пари (чим більш він позитивний), тим сильніший окисник, і тим легше він буде відновлюватися на катоді. Чим нижчий (більш негативний) потенціал пари, тим сильніший відновник цієї пари, і тим легше він буде окиснюватися на аноді.

Електрохімічні еквіваленти різних речовин відносяться як їх хімічні еквіваленти в окисно-відновних реакціях.

Не всі ОВ реакції практично здійснюються в гальванічному елементі. Виникають проблеми корозії матеріалів, конструкції тощо.

Контрольні питання та задачі

Завдання для домашньої підготовки

Будова електронних оболонок атомів металів і положення металів у періодичній системі. Загальні властивості металів та їх пояснення на основі

уявлень про металічний зв'язок. Хімічні властивості металів. Електрохімічний ряд активності металів.

Завдання 1

Складіть схему, запишіть рівняння електродних процесів, розрахуйте ЕРС гальванічного елемента, який складений з металевих пластин, занурених у розчини їх солей з зазначеною в умові концентрацією іонів металів:

1) $C(\text{Cr}^{3+}) = 10^{-3}$ моль/л, $C(\text{Fe}^{2+}) = 1$ моль/л

2) $C(\text{Al}^{3+}) = 10^{-3}$ моль/л, $C(\text{Al}^{3+}) = 1$ моль/л

3) $C(\text{Cr}^{3+}) = 10^{-2}$ моль/л, $C(\text{Fe}^{2+}) = 1$ моль/л

4) $C(\text{Al}^{3+}) = 10^{-2}$ моль/л, $C(\text{Al}^{3+}) = 1$ моль/л

5) $C(\text{Cr}^{3+}) = 10^{-4}$ моль/л, $C(\text{Fe}^{2+}) = 1$ моль/л

6) $C(\text{Al}^{3+}) = 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{Al}^{3+}) = 1$ моль/л

7) $C(\text{Cr}^{3+}) = 10^{-3}$ моль/л, $C(\text{Fe}^{2+}) = 0,1$ моль/л

8) $C(\text{Al}^{3+}) = 10^{-3}$ моль/л, $C(\text{Al}^{3+}) = 0,1$ моль/л

9) $C(\text{Cr}^{3+}) = 10^{-3}$ моль/л, $C(\text{Fe}^{2+}) = 1$ моль/л

10) $C(\text{Al}^{3+}) = 10^{-3}$ моль/л, $C(\text{Al}^{3+}) = 1$ моль/л

11) $C(\text{Cr}^{3+}) = 10^{-2}$ моль/л, $C(\text{Fe}^{2+}) = 1$ моль/л

12) $C(\text{Al}^{3+}) = 10^{-2}$ моль/л, $C(\text{Al}^{3+}) = 1$ моль/л

13) $C(\text{Cr}^{3+}) = 10^{-4}$ моль/л, $C(\text{Fe}^{2+}) = 1$ моль/л

14) $C(\text{Al}^{3+}) = 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{Al}^{3+}) = 1$ моль/л

15) $C(\text{Cr}^{3+}) = 10^{-3}$ моль/л, $C(\text{Fe}^{2+}) = 0,1$ моль/л

16) $C(\text{Al}^{3+}) = 10^{-3}$ моль/л, $C(\text{Al}^{3+}) = 0,1$ моль/л

17) $C(\text{Cr}^{3+}) = 10^{-3}$ моль/л, $C(\text{Fe}^{2+}) = 1$ моль/л

18) $C(\text{Al}^{3+}) = 10^{-3}$ моль/л, $C(\text{Al}^{3+}) = 1$ моль/л

19) $C(\text{Cr}^{3+}) = 10^{-2}$ моль/л, $C(\text{Fe}^{2+}) = 1$ моль/л

20) $C(\text{Al}^{3+}) = 10^{-2}$ моль/л, $C(\text{Al}^{3+}) = 1$ моль/л

- 21) $C(\text{Cr}^{3+}) = 10^{-4}$ моль/л, $C(\text{Fe}^{2+}) = 1$ моль/л
 22) $C(\text{Al}^{3+}) = 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{Al}^{3+}) = 1$ моль/л
 23) $C(\text{Cr}^{3+}) = 10^{-3}$ моль/л, $C(\text{Fe}^{2+}) = 0,1$ моль/л
 24) $C(\text{Al}^{3+}) = 10^{-3}$ моль/л, $C(\text{Al}^{3+}) = 0,1$ моль/л
 25) $C(\text{Cr}^{3+}) = 10^{-3}$ моль/л, $C(\text{Fe}^{2+}) = 0,01$ моль/л.

Завдання 2

Який з металів - нікель чи магній можна використати як протектор для захисту сталеві конструкції від корозії? Складіть схеми корозійних гальванічних елементів та рівняння електродних процесів, які відбуваються у вологому ґрунті, якщо:

- 1) $pH = 7$ 2) $pH = 4$ 3) $pH = 6$ 4) $pH = 5$ 5) $pH = 7$
 6) $pH = 4$ 7) $pH = 6$ 8) $pH = 4$ 9) $pH = 5$ 10) $pH = 4$
 11) $pH = 7$ 12) $pH = 4$ 13) $pH = 7$ 14) $pH = 4$
 15) $pH = 7$ 16) $pH = 4$ 17) $pH = 7$ 18) $pH = 4$
 19) $pH = 7$ 20) $pH = 4$ 21) $pH = 7$ 22) $pH = 4$
 23) $pH = 7$ 24) $pH = 4$ 25) $pH = 7$.

Завдання 3

Розставте ступені окиснення елементів у речовинах та визначте, який процес – окиснення чи відновлення – відбувається в наведених перетвореннях:

- 1) $\text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr}$, $\text{KCrO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4$, $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CO}_2$
 2) $\text{H}_3\text{PO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$, $\text{H}_3\text{ClO}_3 \rightarrow \text{HCl}$, $\text{Al} \rightarrow \text{KAlO}_2$
 3) $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{HClO} \rightarrow \text{HCl}$, $\text{P} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$
 4) $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{MnO}_2$, $\text{Mn} \rightarrow \text{MnSO}_4$, $\text{H}_3\text{PO}_3 \rightarrow \text{PH}_3$
 5) $\text{K}_2\text{FeO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2$, $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$
 6) $\text{Zn} \rightarrow \text{K}_2\text{ZnO}_2$, $\text{H}_2\text{TeO}_4 \rightarrow \text{TeO}_2$, $\text{H}_2\text{Te} \rightarrow \text{H}_2\text{TeO}_4$
 7) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{CrCl}_3$, $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO}$, $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$
 8) $\text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr}$, $\text{KCrO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4$, $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CO}_2$
 9) $\text{H}_3\text{PO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$, $\text{H}_3\text{ClO}_3 \rightarrow \text{HCl}$, $\text{Al} \rightarrow \text{KAlO}_2$

- 10) $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_3\text{SO}_4$, $\text{HClO} \rightarrow \text{HCl}$, $\text{P} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$
 11) $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{MnO}_2$, $\text{Mn} \rightarrow \text{MnSO}_4$, $\text{H}_3\text{PO}_3 \rightarrow \text{PH}_3$
 12) $\text{K}_2\text{FeO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2$, $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$
 13) $\text{Zn} \rightarrow \text{K}_2\text{ZnO}_2$, $\text{H}_2\text{TeO}_4 \rightarrow \text{TeO}_2$, $\text{H}_2\text{Te} \rightarrow \text{H}_2\text{TeO}_4$
 14) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{CrCl}_3$, $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO}$, $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$
 15) $\text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr}$, $\text{KCrO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4$, $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CO}_2$
 16) $\text{H}_3\text{PO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$, $\text{H}_3\text{ClO}_3 \rightarrow \text{HCl}$, $\text{Al} \rightarrow \text{KAlO}_2$
 17) $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_3\text{SO}_4$, $\text{HClO} \rightarrow \text{HCl}$, $\text{P} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$
 18) $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{MnO}_2$, $\text{Mn} \rightarrow \text{MnSO}_4$, $\text{H}_3\text{PO}_3 \rightarrow \text{PH}_3$
 19) $\text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr}$, $\text{KCrO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4$, $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CO}_2$
 20) $\text{H}_3\text{PO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$, $\text{H}_3\text{ClO}_3 \rightarrow \text{HCl}$, $\text{Al} \rightarrow \text{KAlO}_2$
 21) $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_3\text{SO}_4$, $\text{HClO} \rightarrow \text{HCl}$, $\text{P} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$
 22) $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{MnO}_2$, $\text{Mn} \rightarrow \text{MnSO}_4$, $\text{H}_3\text{PO}_3 \rightarrow \text{PH}_3$
 23) $\text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr}$, $\text{KCrO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4$, $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CO}_2$
 24) $\text{H}_3\text{PO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$, $\text{H}_3\text{ClO}_3 \rightarrow \text{HCl}$, $\text{Al} \rightarrow \text{KAlO}_2$
 25) $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_3\text{SO}_4$, $\text{HClO} \rightarrow \text{HCl}$, $\text{P} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$

Завдання 4

Розставте ступені окиснення в наведених рівняннях реакцій. З'ясуйте, чи відбуваються реакції в зазначеному напрямку:

- 1) $\text{PbO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{PbO}_2 + \text{HF} \rightarrow \text{MnF}_2 + \text{F}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 4) $\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{CoCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 5) $\text{SnO}_2 + \text{HI} \rightarrow \text{SnI}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 6) $\text{PbO}_2 + \text{HI} \rightarrow \text{PbI}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 7) $\text{Cu} + \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{CuCl}_2 + \text{FeCl}_2$
- 8) $\text{Cu} + \text{FeCl}_2 \rightarrow \text{CuCl}_2 + \text{Fe}$
- 9) $\text{MnO}_2 + \text{HBr} \rightarrow \text{MnBr}_2 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 10) $\text{MnO}_2 + \text{HF} \rightarrow \text{MnF}_2 + \text{F}_2 + \text{H}_2\text{O}$

- 11) $\text{SnCl}_2 + \text{HgCl}_2 \rightarrow \text{SnCl}_4 + \text{Hg}$
- 12) $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2$
- 13) $\text{SnCl}_2 + \text{FeCl}_2 \rightarrow \text{SnCl}_4 + \text{Fe}$
- 14) $\text{FeCl}_3 + \text{KI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{FeCl}_2 + \text{KCl}$
- 15) $\text{FeCl}_3 + \text{KBr} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{FeCl}_2 + \text{KCl}$
- 16) $2\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{FeCl}_2 + \text{S} + 2\text{HCl}$
- 17) $2\text{FeCl}_3 + 3\text{Cu} = 2\text{Fe} + 3\text{CuCl}_2$
- 18) $2\text{FeSO}_4 + 2\text{HgSO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Hg}_2\text{SO}_4$
- 19) $\text{FeSO}_4 + \text{Cu} = \text{Fe} + \text{CuSO}_4$
- 20) $2\text{HNO}_2 + 2\text{HI} = 2\text{NO} + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 21) $2\text{HNO}_2 + 2\text{HCl} = 2\text{NO} + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 22) $2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{KI} = 2\text{CuI} + \text{I}_2 + 4\text{KNO}_3$
- 23) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Hg} = \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{Cu}$
- 24) $4\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
- 25) $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HF} = \text{F}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Завдання 5

Які процеси відбуваються на електродах при електролізі водного розчину (електроди інертні):

- | | | |
|---------------------|--------------------|--------------------|
| 1) Нітрату калію | 2) Йодиду літію | 3) Броміду натрію |
| 4) Сульфату цинку | 5) Хлориду магнію | 6) Нітрату калію |
| 7) Йодиду літію | 8) Броміду натрію | 9) Сульфату цинку |
| 10) Хлориду магнію | 11) Нітрату калію | 12) Йодиду літію |
| 13) Броміду натрію | 14) Сульфату цинку | 15) Хлориду магнію |
| 16) Нітрату калію | 17) Йодиду літію | 18) Броміду натрію |
| 19) Сульфату цинку | 20) Хлориду магнію | 21) Нітрату калію |
| 22) Йодиду літію | 23) Броміду натрію | 24) Сульфату цинку |
| 25) Хлориду магнію. | | |

16.

КИСЕНЬ. КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ

Добування кисню. Промислові методи

- Зрідження повітря з наступною фракційною перегонкою.

Т. кипіння кисню = -183°C (90К)

Т. кипіння азоту = -196°C (77К)

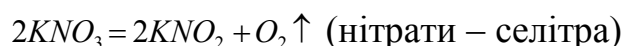
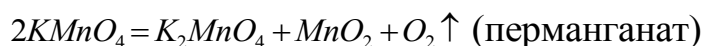
Проводиться в спеціальній тепловій [3] машині, винайденій німецьким інженером Лінде (детандер) і потім значно вдосконаленій П.Л. Капицею (турбодетандер). Як кожна теплова машина, вона працює циклічно, і цикли такі:

- стиснення до приблизно 100 ат
- охолодження стиснутого повітря
- різке розширення.
- Електроліз води

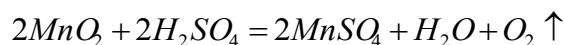
Кисень тут побічний, ніж основний продукт.

Лабораторні методи [1]

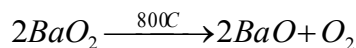
- Розклад кисневих сполук



- Взаємодія діоксиду мангану з сірчаною кислотою



- Розклад пероксидів



Фізичні властивості кисню.

Газ, т.кип. = -183°C , т.пл. = $-217,7^{\circ}\text{C}$

Розчинність у воді:

0 °С: 5 об /100 об. H_2O

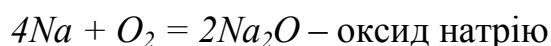
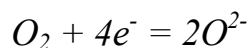
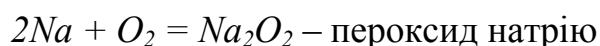
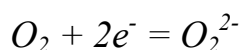
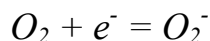
20 °С: 3 об /100 об. H_2O

60 °С: 2 об /100 об. H_2O

Молекула кисню парамагнітна і симетрична. Це впливає з її електронної будови:

Отже, молекула має σ -зв'язок і два π -зв'язки в сполученні з двома неспареними електронами. Цю структуру зображують так: $:\overset{\cdot}{\text{O}}-\overset{\cdot}{\text{O}}:$

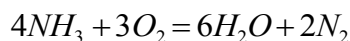
Звідси випливають і властивості кисню як сильного окисника.



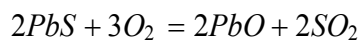
Тому що електрони приєднуються не зразу, а ступінчато, енергія активації процесів окиснення значно знижується і кисень є дуже сильним окисником. Він напряду взаємодіє майже з усіма елементами, крім:

- золото і платина,
- інертні гази і азот,
- галогени.

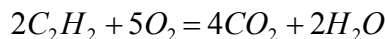
Він взаємодіє також з водневими сполуками:



з сульфідами металів:



з безліччю органічних речовин:



Остання реакція, наприклад, може дати температуру [3] до 3200°C , а взагалі окиснення органічних речовин люди використовували з первісних часів як джерело тепла і світла. Використовують і зараз – з тими ж цілями. Поки що саме реакції окислення органічних речовин є основним джерелом енергії для нашої цивілізації. В подібних реакціях найчастіше утворюються окси́ди, де ступінь окиснення кисню становить -2 . Оксиди і їх похідні – кислоти, основи,

солі кисневих кислот, амфоліти – відносяться до найважливіших хімічних сполук, з якими людина має справу. Вони виключно різноманітні. Найбільш широким є клас вищих оксидів, в яких виявляється максимально можливий ступінь окиснення елементу завдяки великій електронегативності кисню.

Найвідоміший з цих сполук – пероксид водню H_2O_2 . Молекула – полярна, тому, що будова її нелінійна (Рис.7):

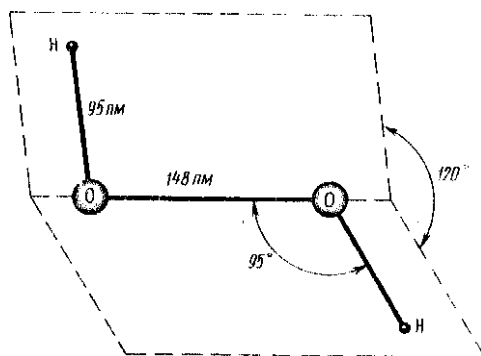
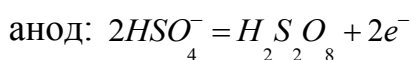


Рис. 7. Будова пероксиду водню.

Оскільки ступінь окиснення кисню (-1) проміжний, то може бути як окисником: $H_2O_2 + 2e^- + 2H^+ = 2H_2O$; $E^0 = 1,78$ В так і відновником $H_2O_2 - 2e^- = O_2 + 2H^+$; $E^0 = 0,68$ В. Можна ці дві реакції скласти: $2H_2O_2 = O_2 + H_2O$ і розрахувати енергію Гіббса з різниці потенціалів:

$$\Delta G = -2F\Delta E = -(1.78 - 0.68) * 2 * 96500 = -212300 \text{ Дж.}$$

Це значить, що пероксид водню термодинамічно нестійкий і схильний самочинно розкладатися на кисень і воду. Цю реакцію каталізують іони перехідних металів і їх оксиди (MnO_2 – найбільш відомий з них), УФ-випромінювання. Щоб зв'язати іони металів і стабілізувати розчин пероксиду, добавляють фосфат натрію. Такі стабілізовані 30-60% розчини і є тим реактивом, що продається під назвою *пергідроль*. Добувається він електролізом концентрованою розчину сірчаної кислоти:



Утворюється пероксодисірчана кислота: $HO-SO_2-O-O-SO_2-OH$.

Контрольні питання та задачі

Завдання 1 За допомогою довідкових даних (таблиця стандартних ОВ потенціалів), назвіть метал, який можна використати а) як анодне; б) як катодне покриття для захисту від корозії мангану. Складіть схеми гальванічних елементів, що виникають у разі атмосферної корозії при порушенні цілності кожного з покриттів та напишіть рівняння електродних процесів.

Завдання 2 Який з металів: нікель чи магній можна використати як протектор для захисту сталевій конструкції від корозії? Складіть схеми корозійних гальванічних елементів та рівняння електродних процесів, які відбуваються у вологому ґрунті, якщо: а) рН = 7; б) рН = 4.

Завдання 3 Складіть схему корозійного гальванічного елемента, що виникає при конструкційному контакті міді та хрому в умовах морського клімату. Запишіть рівняння електродних процесів.

ДОДАТКИ

Назви деяких простих речовин і елементів
(назви інших елементів і простих речовин збігаються).

<i>Символи елементів</i>	<i>Назви елементів</i>	<i>Назви простих речовин</i>
H	Гідроген	Водень
C	Карбон	Алмаз, графіт, вугілля
N	Нітроген	Азот
O	Оксиген	Кисень, озон
F	Флюор	Фтор
S	Сульфур	Сірка
Fe	Ферум	Залізо
Ni	Нікол	Нікель
Cu	Купрум	Мідь
Ag	Аргентум	Срібло
Sn	Станум	Олово
I	Іод	Йод
Hg	Меркурій	Ртуть
Pb	Плюмбум	Свинець
Au	Аурум	Золото

Атомні радіуси, значення енергії іонізації, енергії спорідненості до електрону та відносної електронегативності атомів

Елемент	Орбітальний радіус атома, нм	Енергія іонізації		Енергія спорідненості до електрону	
		Ев	кДж/моль	еВ	кДж/моль
H	0,053	13,60	1312,1	0,75	72,8
He	0,029	24,59	2372,3	-0,22	-21,2
Li	0,159	5,39	520,2	0,59	57,0
Be	0,104	9,32	899,5	-0,19	-18,3
B	0,078	8,30	800,6	0,30	29,0
C	0,060	11,36	1086,4	1,27	123,0
N	0,049	14,58	1402,3	-0,21	-20,0
O	0,041	13,62	1313,9	1,47	142,0
F	0,036	17,42	1681,1	3,45	322,7
Ne	0,035	21,57	2080,7	-0,22	-212,0
Na	0,171	5,14	495,8	0,34	29,0
Mg	0,128	7,65	737,7	-0,22	-21,0
Al	0,131	5,99	577,6	0,52	48,0
Si	0,107	8,15	786,5	1,80	174,0
P	0,092	10,49	1011,8	0,80	77,0
S	0,081	10,36	999,6	2,08	200,4
Cl	0,072	12,97	1251,2	3,61	351,4
K	0,216	4,34	418,8	0,50	48,0
Rb	0,229	4,18	403,0	0,64	61,0
Cs	0,252	3,89	375,7	–	–
Fr	0,245	3,98	384,0	–	–

Розчинність кислот, основ та солей у воді

Іони	OH ⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	S ²⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	SiO ₃ ²⁻	PO ₄ ³⁻	CH ₃ COO ⁻
H ⁺	Р	р	р	Р	р	Р	р	р	р	Н	р	р
NH ₄ ⁺	Р	р	р	Р	р	Р	р	р	р	Р	р	р
K ⁺	Р	р	р	Р	р	Р	р	р	р	Р	р	р
Na ⁺	Р	р	р	Р	р	Р	р	р	р	Р	р	р
Ag ⁺	-	р	н	Н	н	Н	н	н	н	-	н	р
Ba ²⁺	Р	р	р	Р	р	-	н	н	н	Н	н	р
Ca ²⁺	Р	р	р	Р	р	-	н	м	н	Н	н	р
Mg ²⁺	Н	р	р	Р	р	-	н	р	н	Н	н	р
Zn ²⁺	Н	р	р	Р	р	Н	н	р	н	Н	н	р
Cu ²⁺	Н	р	р	Р	-	Н	-	р	-	Н	н	р
Hg ²⁺	-	р	р	М	н	Н	-	р	-	-	н	Р
Pb ²⁺	Н	р	м	М	н	Н	н	н	н	Н	н	Р
Sn ²⁺	Н	р	р	Р	м	Н	-	р	-	-	н	Р
Ni ²⁺	Н	р	р	Р	р	Н	н	р	н	-	н	Р
Cd ²⁺	Н	р	р	Р	р	Н	н	р	н	-	н	Р
Co ²⁺	Н	р	р	Р	р	Н	н	р	н	-	н	Р
Fe ²⁺	Н	р	р	Р	р	Н	н	р	н	Н	н	Р
Fe ³⁺	Н	р	р	Р	-	-	-	р	-	Н	н	Р
Al ³⁺	Н	р	р	Р	р	-	-	р	-	Н	н	Р
Cr ³⁺	Н	р	р	Р	р	-	-	р	-	-	н	Р

Розчинною (**Р**) вважають речовину, коли на 100 г розчинника припадає менше 10 г і більше 1 г розчиненої речовини. Мало розчинною (**М**) вважають речовину, коли на 100 г розчинника припадає менше 1 г і більше 0,01 г розчиненої речовини. Нерозчинною (**Н**) вважають речовину, коли на 100 г розчинника припадає менше 0,01 г розчиненої речовини. Прочерк (-) в таблиці означає, що сіль повністю руйнується водою (повний, необоротний гідроліз) або не існує.

Стандартні потенціали металічних електродів

Метал	Електродна реакція	φ°, V	Метал	Електродна реакція	φ°, V
Li	$Li^{+} + e \rightleftharpoons Li$	-3,05	Cd	$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	-0,40
K	$K^{+} + e \rightleftharpoons K$	-2,92	Co	$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$	-0,28
Ba	$Ba^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ba$	-2,91	Ni	$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	-0,25
Ca	$Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca$	-2,87	Sn	$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$	-0,14
Na	$Na^{+} + e \rightleftharpoons Na$	-2,71	Pb	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	-0,13
Mg	$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	-2,27	Fe	$Fe^{3+} + 3e \rightleftharpoons Fe$	-0,04
Be	$Be^{2+} + 2e \rightleftharpoons Be$	-1,85	H₂	$2H^{+} + 2e \rightleftharpoons H_2$	0,0
Al	$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	-1,66	Cu	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	+0,34
Ti	$Ti^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ti$	-1,63	Ag	$Ag^{+} + e \rightleftharpoons Ag$	+0,80
Mn	$Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$	-1,18	Hg	$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$	+0,85
Zn	$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	-0,76	Pt	$Pt^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pt$	+1,19
Cr	$Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr$	-0,71	Au	$Au^{3+} + 3e \rightleftharpoons Au$	+1,42
Fe	$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	-0,44			

Стандартні окисно-відновні потенціали

Електродна реакція	φ°, V
Окиснена форма + e \rightleftharpoons відновлена форма	
$MnO_4^{-} + 8H^{+} + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
$MnO_4^{-} + 2H_2O + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^{-}$	+0,60
$MnO_4^{-} + e \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	+0,56
$MnO_2 + 4H^{+} + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,23
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^{+} + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
$HNO_2 + H^{+} + e \rightleftharpoons NO + H_2O$	+0,99
$NO_3^{-} + 2H^{+} + e \rightleftharpoons NO_2 + H_2O$	+0,78
$NO_3^{-} + 4H^{+} + 3e \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	+0,96
$2NO_3^{-} + 12H^{+} + 10e \rightleftharpoons N_2 + 6H_2O$	+1,24
$NO_3^{-} + 3H^{+} + 2e \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	+0,94
$S + 2H^{+} + 2e \rightleftharpoons H_2S$	+0,14
$SO_4^{2-} + 4H^{+} + 2e \rightleftharpoons SO_2 + 2H_2O$	+0,17
$SO_4^{2-} + 8H^{+} + 6e \rightleftharpoons S + 4H_2O$	+0,36
$SO_4^{2-} + 10H^{+} + 8e \rightleftharpoons H_2S + 4H_2O$	+0,31
$H_2SO_3 + 4H^{+} + 4e \rightleftharpoons S + 3H_2O$	+0,45
$F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^{-}$	+2,84
$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^{-}$	+1,36
$Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^{-}$	+1,08
$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^{-}$	+0,53
$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+}$	+1,84
$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,77
$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0,15
$2Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	+0,92
$PbO_2 + 4H^{+} + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,45
$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^{-}$	+0,40
$O_2 + 4H^{+} + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,23
$O_2 + 2H^{+} + 2e \rightleftharpoons H_2O_2$	+0,68
$H_2O_2 + 2H^{+} + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,78

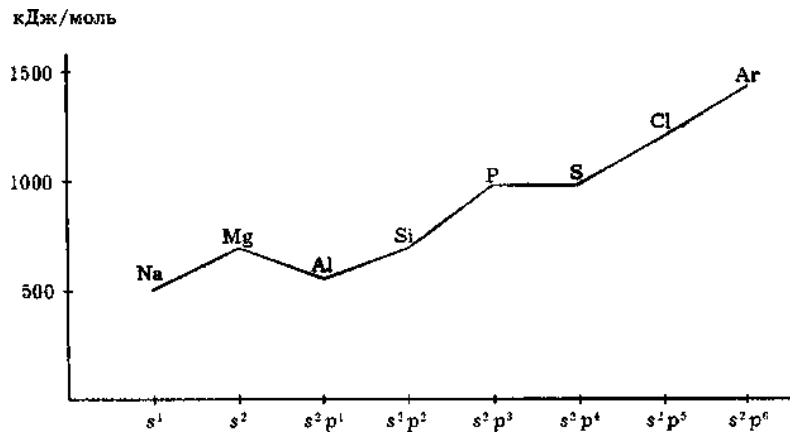
ДОДАТОК

ПЕРІОДИ		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16										
1	H 1,0079 Водень	He 4,0026 Гелій																									
2	Li 6,941 Літій	Be 9,0122 Берилій	B 10,811 Бор	C 12,011 Карбон	N 14,007 Нітроген	O 15,999 Оксиген	F 18,998 Флуор	Ne 20,179 Неон	Na 22,990 Натрій	Mg 24,305 Магній	Al 26,982 Алюміній	Si 28,086 Силіцій	P 30,974 Фосфор	S 32,066 Сульфур	Cl 35,453 Хлор	Ar 39,948 Аргон	Fe 55,847 Ферум	Co 58,933 Кобальт	Ni 58,69 Нікел								
3	K 39,098 Калій	Ca 40,078 Кальцій	Sc 44,956 Скандій	Ti 47,88 Титан	V 50,942 Ванадій	Cr 51,996 Хром	Mn 54,938 Манган	Fe 55,847 Ферум	K 39,098 Калій	Ca 40,078 Кальцій	Sc 44,956 Скандій	Ti 47,88 Титан	V 50,942 Ванадій	Cr 51,996 Хром	Mn 54,938 Манган	Fe 55,847 Ферум	Co 58,933 Кобальт	Ni 58,69 Нікел									
4	Cu 63,546 Мідь	Zn 65,39 Цинк	Ga 69,723 Галій	Ge 72,59 Германій	As 74,922 Арсен	Se 78,96 Селен	Br 79,904 Бром	Kr 83,80 Криптон	Cu 63,546 Мідь	Zn 65,39 Цинк	Ga 69,723 Галій	Ge 72,59 Германій	As 74,922 Арсен	Se 78,96 Селен	Br 79,904 Бром	Kr 83,80 Криптон	Rb 85,468 Рубідій	Sr 87,62 Стронцій	Y 88,906 Ітрій	Zr 91,224 Цирконій	Nb 92,906 Ніобій	Mo 95,94 Молибден	Tc 100,91 Технецій	Ru 101,07 Рутеній	Rh 106,42 Родій	Pd 106,42 Паладій	
5	Ag 107,87 Срібло	Cd 112,41 Кадмій	In 114,82 Індій	Sn 118,71 Станум	Sb 121,75 Стібій	Te 127,60 Телур	I 126,90 Йод	Xe 131,29 Ксенон	Ag 107,87 Срібло	Cd 112,41 Кадмій	In 114,82 Індій	Sn 118,71 Станум	Sb 121,75 Стібій	Te 127,60 Телур	I 126,90 Йод	Xe 131,29 Ксенон	Cs 132,91 Цезій	Ba 137,33 Барій	La 138,91 Лантан	Hf 178,49 Гафній	Ta 180,95 Тантал	W 183,85 Вольфрам	Re 186,21 Реній	Os 192,22 Осмій	Ir 192,22 Ірідій	Pt 195,08 Платина	
6	Au 196,97 Золото	Hg 200,59 Ртуть	Tl 204,38 Талій	Pb 207,2 Свинець	Bi 208,98 Бісмут	Po [209] Полоній	At [210] Астат	Rn [222] Радон	Au 196,97 Золото	Hg 200,59 Ртуть	Tl 204,38 Талій	Pb 207,2 Свинець	Bi 208,98 Бісмут	Po [209] Полоній	At [210] Астат	Rn [222] Радон	Fr [223] Францій	Ra 226,03 Радій	Ac [227] Актиній	Rf [261] Резерфордій	Hf [261] Гафній	Ta [261] Тантал	W [261] Вольфрам	Re [261] Реній	Os [261] Осмій	Ir [261] Ірідій	Pt [261] Платина
7	Pr 140,91 Праксодим	Nd 144,24 Неодим	Pm [147] Прометій	Sm 150,36 Самарій	Eu 151,96 Європій	Gd 157,25 Гадоліній	Pb [209] Полоній	Rn [222] Радон	Pr 140,91 Праксодим	Nd 144,24 Неодим	Pm [147] Прометій	Sm 150,36 Самарій	Eu 151,96 Європій	Gd 157,25 Гадоліній	Pb [209] Полоній	Rn [222] Радон	Fr [223] Францій	Ra 226,03 Радій	Ac [227] Актиній	Rf [261] Резерфордій	Hf [261] Гафній	Ta [261] Тантал	W [261] Вольфрам	Re [261] Реній	Os [261] Осмій	Ir [261] Ірідій	Pt [261] Платина
8	Ce 140,12 Церій	Nd 144,24 Неодим	Pm [147] Прометій	Sm 150,36 Самарій	Eu 151,96 Європій	Gd 157,25 Гадоліній	Pb [209] Полоній	Rn [222] Радон	Ce 140,12 Церій	Nd 144,24 Неодим	Pm [147] Прометій	Sm 150,36 Самарій	Eu 151,96 Європій	Gd 157,25 Гадоліній	Pb [209] Полоній	Rn [222] Радон	Fr [223] Францій	Ra 226,03 Радій	Ac [227] Актиній	Rf [261] Резерфордій	Hf [261] Гафній	Ta [261] Тантал	W [261] Вольфрам	Re [261] Реній	Os [261] Осмій	Ir [261] Ірідій	Pt [261] Платина
9	Th 232,04 Торій	U 238,03 Уран	Np [237] Нептуній	Pu [244] Плутоній	Am [243] Америцій	Cm [247] Кюріцій	Bk [247] Берклій	Cf [285] Каліфорній	Es [252] Ейнштейній	Fm [257] Фермій	Md [288] Менделєєвій	No [289] Нобелій	Lr [260] Лоуренсій	Th 232,04 Торій	U 238,03 Уран	Np [237] Нептуній	Pu [244] Плутоній	Am [243] Америцій	Cm [247] Кюріцій	Bk [247] Берклій	Cf [285] Каліфорній	Es [252] Ейнштейній	Fm [257] Фермій	Md [288] Менделєєвій	No [289] Нобелій	Lr [260] Лоуренсій	

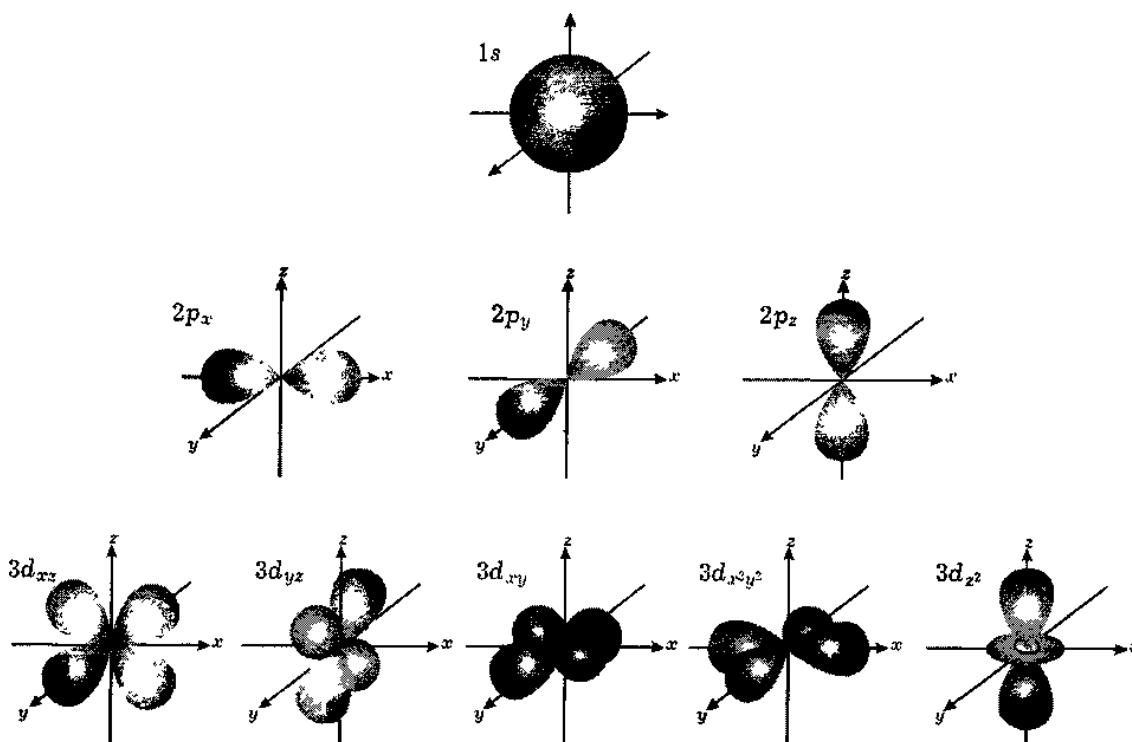
Значення деяких фундаментальних фізичних сталих

Стала	Позначення	Значення
Швидкість світла у вакуумі	c	$2,99792458 \cdot 10^8$ м/с
Стала Планка	h	$6,626176 \cdot 10^{-34}$ Дж · с
Маса спокою електрона	m_e	$9,109534 \cdot 10^{-31}$ кг
Заряд електрона	e^-	$1,6021892 \cdot 10^{-19}$ Кл
Атомна одиниця маси	1 а.о.м.	$1,6605655 \cdot 10^{-27}$ кг
Стала Авогадро	N_A	$6,022045 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Стала Фарадея	F	96484,56 Дж/В · моль
Молярна газова стала	R	8,31441 Дж/моль · К
Об'єм моля ідеального газу при температурі 0° С та тиску 101,325 кПа	V^0	$22,41383 \cdot 10^{-3}$ м ³ /моль

Зміна енергій іонізації атомів елементів третього періоду.



Форми та просторова орієнтація s-, p- і d- орбіталей.



Відносна електронегативність s- та p- елементів.

H 2,1						
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,2	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5
Cs 0,7	Ba 0,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2
Fr 0,7	Ra 0,9					

Внесок різних чинників у міжмолекулярну взаємодію.

Речовина	Дипольний момент, μ , Кл·м	Міжмолекулярна взаємодія, %			Температура кипіння, К
		Орієнтаційна	Індукційна	Дисперсійна	
H ₂	0	0	0	100	20,6
N ₂	0	0	0	100	77,4
Ne	0	0	0	100	27,2
HCl	$0,347 \cdot 10^{-29}$	14	4	82	188,1
NH ₃	$0,444 \cdot 10^{-29}$	45	5	50	240,2
H ₂ O	$0,552 \cdot 10^{-29}$	77	4	19	373,2

Схема утворення σ -зв'язків у молекулі CH_4 .

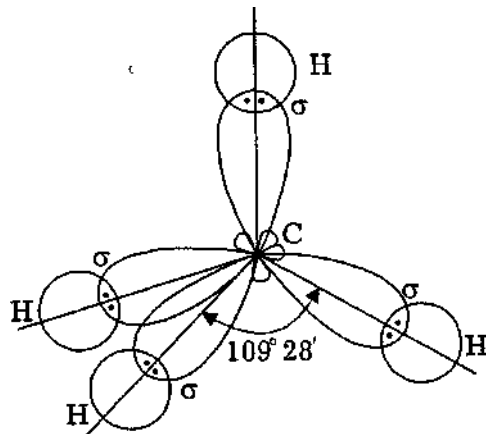


Схема перекривання валентних орбіталей атомів у молекулах NH_3 (а) та H_2O (б).

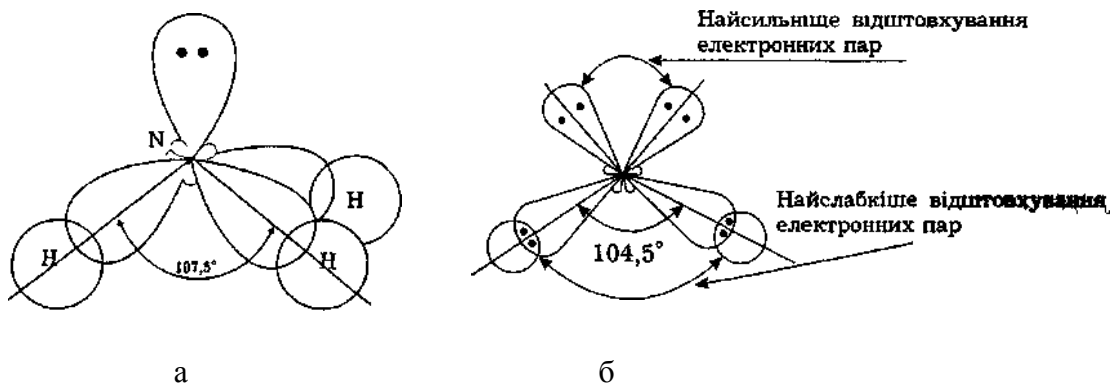
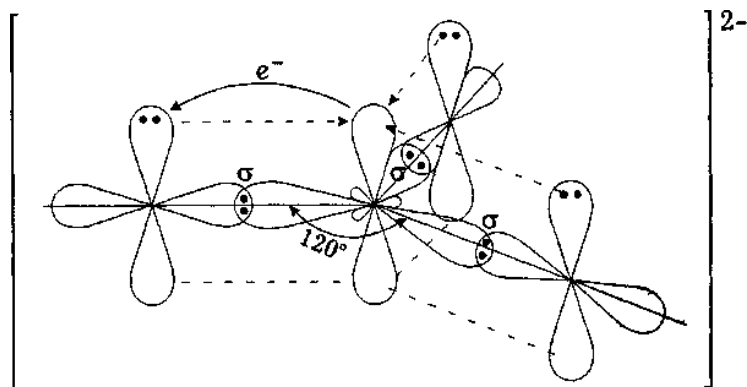


Схема утворення делокалізованих π -зв'язків у іоні CO_3^{2-} .



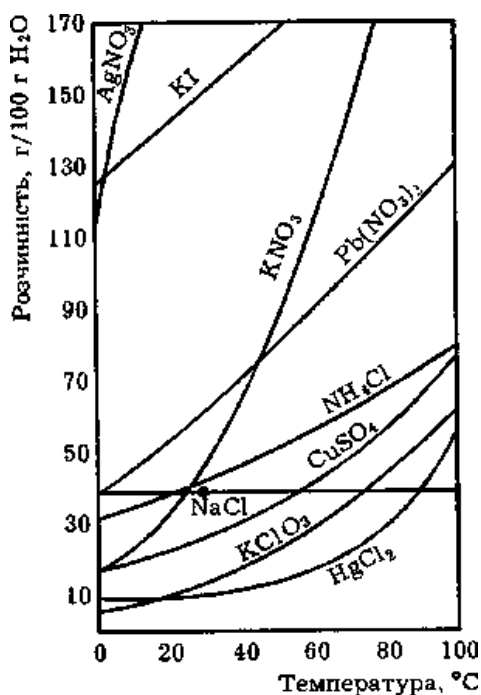
Стандартні ентальпії утворення ΔH°_{298} деяких речовин

Речовина	ΔH°_{298} , кДж/моль	Речовина	ΔH°_{298} , кДж/моль
AgCl _(к)	-127	HCl _(г)	-92
AgNO _{3(к)}	-121	HI _(г)	26
Al ₂ O _{3(к)}	-1675	H ₂ O _(ж)	-286
As ₂ O _{5(к)}	-918	H ₂ S _(г)	-20
BF _{3(г)}	-1110	KCl _(к)	-436
B ₂ O _{3(к)}	-1264	KClO _{3(к)}	-391
CH _{4(г)}	-75	KI _(к)	-328
C ₂ H _{2(г)}	227	KNO _{3(к)}	-493
C ₂ H _{4(г)}	52	MgO _(к)	-601
C ₂ H _{6(г)}	-85	MnO _(к)	-385
C ₃ H _{6(г)}	20	MnO _{3(к)}	-520
C ₄ H _{10(г)}	-125	NO _(г)	90
CH ₃ OH _(ж)	-239	NO _{2(г)}	34
CO _{2(г)}	-394	Na ₂ O _(к)	-431
CaO _(к)	-635	Na ₂ O _{2(к)}	-511
Cl ₂ O _(г)	76	Na ₂ SO _{4(к)}	-1384
ClO _{2(г)}	105	PCl _{5(г)}	-370
CrO _{3(к)}	-595	SO _{2(г)}	-297
Cu ₂ O _(к)	-167	SO _{3(г)}	-395
Cu ₂ S _(к)	-82	SnO _(к)	-286
Fe ₂ O _{3(к)}	-821	TiO _{2(к)}	-944
HBr _(г)	-36		

Стандартні енергії Гіббса утворення ΔG°_{298} деяких речовин

Речовина	ΔG°_{298} , кДж/моль	Речовина	ΔG°_{298} , кДж/моль
Ag ₂ S _(к)	-41	HCl _(г)	-95
BeO _(к)	-582	H ₂ O _(г)	-229
BeCO _{3(к)}	-945	H ₂ O _(ж)	-238
CCl _{4(г)}	-65	H ₂ O _{2(ж)}	-118
CH _{4(г)}	-51	H ₂ S _(г)	-33
C ₂ H _{2(г)}	209	HNO _{3(ж)}	-81
C ₂ H _{4(г)}	68	KNO _{2(к)}	-282
C ₂ H _{6(г)}	-33	KNO _{3(к)}	-393
C ₂ H _{6(г)}	124	MnO _(к)	-363
CO _(г)	-137	NH _{3(г)}	-17
CO _{2(г)}	-394	NH ₄ Cl _(к)	-203
CS _{2(г)}	65	NH ₄ NO _{3(к)}	-184
CaO _(к)	-604	NH ₄ HCO _{3(к)}	-666
CaCO _{3(к)}	-1129	NO _(г)	87
CuO _(к)	-127	NO _{2(г)}	52
FeO _(к)	-244	N ₂ O _(г)	104
ZnO _(к)	-320	SO _{2(г)}	-300
ZnS _(к)	-201		

Залежність розчинності деяких солей у воді від температури



Способи вираження складу розчинів

Масова концентрація речовини $\rho(x)$ - це відношення маси розчиненої речовини $m(x)$ до об'єму розчину V :

$$\rho(x) = \frac{m(x)}{V}$$

Масова концентрація вимірюється у г/л.

Молярна концентрація речовини $c(x)$ - це відношення кількості розчиненої речовини $n(x)$ до об'єму розчину V :

$$c(\delta) = \frac{n(\delta)}{V} = \frac{m(\delta)}{M(\delta) \cdot V},$$

де $m(x)$, $M(x)$ - відповідно маса та молярна маса розчиненої речовини, а $n(\delta) = \frac{m(\delta)}{M(\delta)}$.

Молярна концентрація вимірюється у моль/л.

Масова частка речовини $\omega(x)$ - це відношення маси розчиненої речовини $m(x)$ до маси розчину m_p :

$$\omega(\delta) = \frac{m(\delta)}{m_p} = \frac{m(\delta)}{V \cdot d},$$

де V , d - відповідно об'єм та густина розчину, а маса розчину дорівнює: $m_p = V \cdot d$

Масова частка - безрозмірна величина.

Молярна частка речовини $N(x)$ - це відношення кількості розчиненої речовини $n(x)$ до загальної кількості розчиненої речовини та розчинника:

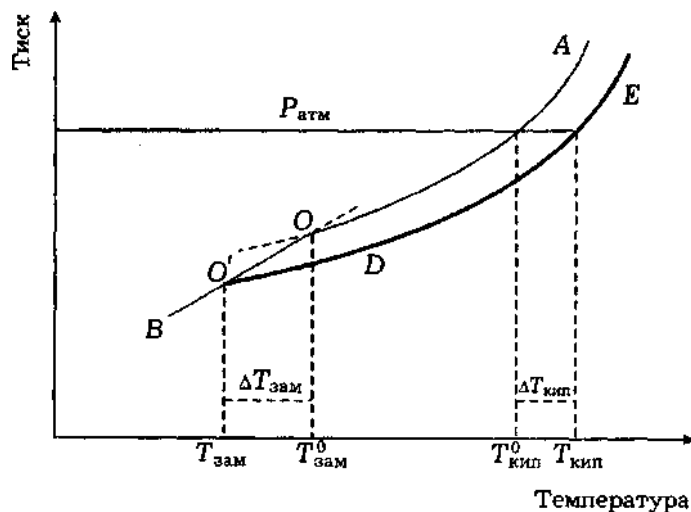
$$N(\delta) = \frac{n(\delta)}{n(\delta) + n^0},$$

де n^0 - кількість розчинника. Молярна частка - безрозмірна (відносна) величина.

Молярність речовини $b(x)$ - це відношення кількості розчиненої речовини $n(x)$ до маси розчинника $m_{p-ка}$:

$$b(x) = \frac{n(x)}{m_{\delta-\epsilon\grave{a}}} = \frac{m(x)}{M(x) \cdot m_{\delta-\epsilon\grave{a}}} \quad \text{Молярність вимірюється у моль/кг розчинника.}$$

Фазова діаграма води та розчину



Константи іонізації деяких слабких електролітів в розведених розчинах (за температури 298,15 К)

Електроліт	Формула	K_0	$pK = -\lg K_0$
Борна к-та	H_3BO_3	$5,8 \cdot 10^{-10}$	9,24
Азотиста кислота (нітритна)	HNO_2	$4,06 \cdot 10^{-4}$	3,4
Вугільна к-та (карбонатна)	H_2CO_3	$K_{дис\ 1}$	$4,27 \cdot 10^{-7}$
		$K_{дис\ 2}$	$4,68 \cdot 10^{-11}$
Оцтова к-та (ацетатна)	CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Сірчиста к-та (сульфітна)	H_2SO_3	$K_{дис\ 1}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
		$K_{дис\ 2}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$
Сірчана к-та (сульфатна)	H_2SO_4	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,94
Сірководнева к-та (сульфідна)	H_2S	$K_{дис\ 1}$	$1 \cdot 10^{-7}$
		$K_{дис\ 2}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$
Ортофосфорна к-та (фосфатна)	H_3PO_4	$K_{дис\ 1}$	$7,52 \cdot 10^{-3}$
		$K_{дис\ 2}$	$6,31 \cdot 10^{-8}$
		$K_{дис\ 3}$	$1,26 \cdot 10^{-12}$
Хлорнуватиста к-та (гіпохлоритна)	$HClO$	$3,2 \cdot 10^{-8}$	7,5
Хлориста к-та (хлоритна)	$HClO_2$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,97
Хлорнувата к-та (хлоратна)	$HClO_3$	10^3	-3
Хлорна к-та (перхлоратна)	$HClO_4$	10^{10}	-10
Розчин аміаку ($NH_3 + H_2O$), гідроксид амонію	NH_4OH	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,755

Добутки розчинності деяких малорозчинних електролітів у водних розчинах (за температури 298,15 К).

<i>Електроліт</i>	<i>ДР</i>	<i>Електроліт</i>	<i>ДР</i>
AgCl	$1.8 \cdot 10^{-10}$	PbI ₂	$8,7 \cdot 10^{-9}$
AgBr	$5.0 \cdot 10^{-13}$	PbCl ₂	$1.7 \cdot 10^{-5}$
AgI	$8.3 \cdot 10^{-17}$	Cu(OH) ₂	$2.2 \cdot 10^{-20}$
Ag ₂ S	$7.2 \cdot 10^{-50}$	CuS	$6.3 \cdot 10^{-36}$
Ag ₂ CrO ₄	$1.1 \cdot 10^{-12}$	Cu ₂ S	$2.5 \cdot 10^{-43}$
Ag ₃ PO ₄	$1.3 \cdot 10^{-20}$	CuI	$1.1 \cdot 10^{-12}$
BaCO ₃	$4.0 \cdot 10^{-9}$	Fe(OH) ₂	$8 \cdot 10^{-16}$
BaCrO ₄	$1.2 \cdot 10^{-10}$	Fe(OH) ₃	$6.3 \cdot 10^{-38}$
BaSO ₄	$1.9 \cdot 10^{-10}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
CaCO ₃	$4.8 \cdot 10^{-9}$	HgS	$1.6 \cdot 10^{-52}$
CaCrO ₄	$7.1 \cdot 10^{-4}$	NiS	$1 \cdot 10^{-24}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2.0 \cdot 10^{-29}$	PbS	$2.5 \cdot 10^{-27}$
CaSO ₄	$3.7 \cdot 10^{-5}$	ZnS	$1.6 \cdot 10^{-24}$

Характер реакції середовища розчину в залежності від типу солі, що гідролізує.

Тип солі	Хімічна формула солі	Чи гідролізує	Реакція середовища розчину солі	Значення pH розчину солі
Сильна основа – сильна кислота	NaCl, NaNO ₃ , BaCl ₂ , Na ₂ SO ₄ , KI, KClO ₄	Ні	Нейтральне	7
Сильна основа – слабка кислота	NaCN, K ₂ S, K ₂ CO ₃ , Na ₃ PO ₄ , NaCH ₃ COO	Так	Лужне	>7
Слабка основа – сильна кислота	AlCl ₃ , NH ₄ Cl, Fe(NO ₃) ₂ , CuSO ₄	Так	Кисле	<7
Слабка основа – слабка кислота	(NH ₄) ₂ S, Fe(CH ₃ COO) ₃ , Zn(CH ₃ COO) ₂	Так, сильно	Наближено до нейтрального	~7

Вправи з кислотно-основної взаємодії. Скласти рівняння та назвати речовини:

<p style="text-align: center;"><i>Завдання № - 1</i></p> <p>CuOHCl+HCl= NaOH+CO₂= HCl+NaHCO₃= Cu(OH)₂+HNO₃= AlCl₃+KOH= Al(OH)₃+KOH= Na₃[Al(OH)₆]+HCl= ZnO+NaOH=^T Na₂SO₄+H₂SO₄= CaO+HNO₃= NaHS+NaOH=</p>	<p style="text-align: center;"><i>Завдання № - 2</i></p> <p>Na₂[Zn(OH)₄]+HNO₃= K₂SO₄+H₂SO₄= NaOH+Cl₂O= FeCl₂+KOH= NaHSO₄+NaOH= Fe₂O₃+H₂SO₄= Zn(OH)₂+NaOH= NaHSO₄=^T Al(OH)₃+H₂SO₄= Cu(OH)Cl+NaOH= Zn(OH)NO₃+HNO₃=</p>
<p style="text-align: center;"><i>Завдання № - 3</i></p> <p>CO₂+KOH= CaCO₃+HNO₃= NaHCO₃+NaOH= AgNO₃+BaCl₂= Cr₂O₃+KOH= Zn(OH)₂+NaOH= ZnOHCl+HCl= MgO+H₂SO₄= Na₂SO₄+H₂SO₄= SO₂+NaOH= Ba(NO₃)₂+Na₂CO₃=</p>	<p style="text-align: center;"><i>Завдання № - 4</i></p> <p>HNO₃+CuO= NaHCO₃+HCl= Al(OH)₃+NaOH= BaCl₂+K₂SO₄= Cr₂O₃+KOH=^{сплав} CaCO₃+CO₂+H₂O= ZnOHCl+HCl= Mn(NO₃)₂+NaOH= Ca(HCO₃)₂+NaOH= MgO+H₂SO₄(p)= KI+Pb(NO₃)₂=</p>
<p style="text-align: center;"><i>Завдання № - 5</i></p> <p>FeSO₄+Pb(NO₃)₂= NaOH+FeCl₃= Fe₂O₃+HNO₃= Na₂CO₃+HCl= H₂S+Ba(OH)₂= Cl₂O₇+NaOH= Cr(OH)₃+NaOH= HClO₄+Al(OH)₃= Na₂[Zn(OH)₄]+HCl= AgNO₃+AlCl₃= K₂HPO₄+NaOH=</p>	<p style="text-align: center;"><i>Завдання № - 6</i></p> <p>KCl+AgNO₃= Ba(OH)₂+HCl= BaSO₄+H₂SO₄= Al(OH)₃+NaOH= H₂SO₄+Na₂CO₃= Na₃AlO₃+HCl= Ba(HSO₄)₂+KOH= Fe(OH)₂Cl+HNO₃= HCl+Na₂SiO₃= P₂O₅+KOH= Na₃[Al(OH)₆]+HNO₃=</p>
<p style="text-align: center;"><i>Завдання № - 7</i></p> <p>Al₂O₃+NaOH= Cu(OH)₂+H₂SO₄= NaHS+HCl= CuOHNO₃+NaOH= N₂O₅+Ca(OH)₂= K₂S+H₂S= NH₄NO₃+KOH= FeS+HCl= Pb(NO₃)₂+(NH₄)₂SO₄= Al₂(SO₄)₃+Ba(NO₃)₂= PbO+HNO₃=</p>	<p style="text-align: center;"><i>Завдання № - 8</i></p> <p>FeCl₃+KOH= CaO+HNO₃= Al(OH)₃+NaOH= BaCl₂+K₂SO₄= HCl+NaHCO₃= Ca(HCO₃)₂=^T Al₂O₃+NaOH=^{сплав} CuOHCl+NaCl= Mn(NO₃)₂+KOH= NaOH+Ca(HCO₃)₂= SO₃+KOH=</p>

Вправи з окисно-відновної взаємодії

Скласти електронний баланс, розставити коефіцієнти.

13. $\text{Zn} + \text{HNO}_3 = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
14. $\text{Ag} + \text{HNO}_3 = \text{NO}_2 + \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
15. $\text{Bi} + \text{HNO}_3 = \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
16. $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц}) = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
17. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = \text{CuO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$
18. $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц}) = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$
19. $\text{Al} + \text{HNO}_3(\text{розв}) = \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
20. $\text{Al} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6] + \text{H}_2\text{O}$
21. $\text{Cl}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{HIO}_3$
22. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
23. $\text{KI} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
24. $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
25. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
26. $\text{Cl}_2 + \text{KOH} = \text{KClO}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
27. $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
28. $\text{KIO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
29. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KBr} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
30. $\text{KClO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HIO}_3 + \text{KCl}$
31. $\text{K}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{S} + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
32. $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
33. $\text{KI} + \text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
34. $\text{KMnO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
35. $\text{Si} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2$
36. $\text{S} + \text{KOH} = \text{K}_2\text{S} + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
37. $\text{Cu}_2\text{S} + \text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$
38. $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
39. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
40. $\text{MnSO}_4 + \text{KBrO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{KMnO}_4 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$
41. $\text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaOH} = \text{NaI} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
42. $\text{MnSO}_4 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 = \text{HMnO}_4 + \text{PbSO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
43. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
44. $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Cl}_2 = \text{KMnO}_4 + \text{KCl}$
45. $\text{KMnO}_4 + \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + \text{KCl} + \text{HCl}$
46. $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HBr}$
47. $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH}$
48. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$
49. $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
50. $\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц}) = \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 + \text{KHSO}_4$
51. $\text{NaCrO}_2 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$
52. $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} = \text{KCl} + \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$
53. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl}(\text{конц}) = \text{KCl} + \text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$
54. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
55. $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HBr}$
56. $\text{P} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NO}$
57. $\text{Cu} + \text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
58. $\text{Si} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2$
59. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$
60. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Список рекомендованої літератури

1. Плаван В.П., Андрійко О.О., Власенко Н.Є., Тарасенко Н.В. «Хімія. Вибрані розділи.» Електронне мережне навчальне видання. Навчальний посібник для студентів спеціальностей 133 «Галузеве машинобудування», спеціалізації «Комп'ютерне конструювання верстатів і машин» Гриф надано Методичною Радою КПІ ім. Ігоря Сікорського протокол № 4 від 20.12.2018. 229 с.
2. Л.Г. Рейтер, О.М. Степаненко, В.П. Басов. Теоретичні розділи загальної хімії. К.: Каравела, 2003. – 352с.
3. О.М. Степаненко, Л.Г. Рейтер, В.М. Ледовських, С.В. Іванов. Загальна та неорганічна хімія: У 2-х ч. – Ч.І – К.: Пед. преса, 2002, 520с.
4. О.М. Степаненко, Л.Г. Рейтер, В.М. Ледовських, С.В. Іванов. Загальна та неорганічна хімія: У 2-х ч. – Ч.ІІ – К.: Пед. преса, 2000, 784с.
5. М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. Общая и неорганическая химия. М.: Химия. 1981. 632 с.
6. Н.С.Ахметов. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа. 1988. 640с.