

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

В. П. Плаван, О.О. Андрійко, Н. Є. Власенко, Н.В. Тарасенко.

ХІМІЯ

Вибрані розділи

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського як
навчальний посібник для здобувачів ступеня бакалавра за спеціальністю
133 «Галузеве машинобудування».*

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2018

ХІМІЯ. Вибрані розділи. [Електронний ресурс] : навчальний посібник для студентів спеціальності 133«Галузеве машинобудування»/ КПІ ім. Ігоря Сікорського; уклад.: В. П. Плаван, О.О. Андрійко, Н. Є. Власенко, Н.В. Тарасенко – Електронні текстові дані (1 файл: 2,30 Мбайт). –Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 229 с.

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
(протокол №4 від 20.12.2018)
за поданням Вченої ради хіміко-технологічного факультету
(протокол №11 від 26.11.2018)*

Електронне мережне навчальне видання

ХІМІЯ

Вибрані розділи

Укладачі: Плаван Вікторія Петрівна, д.т.н., професор
Андрійко Олександр Опанасович, д.х.н., професор
Власенко Наталія Євгенівна, к.х.н., доцент
Тарасенко Наталія Владасівна, асистент

Відповідальний редактор
Лісовська Ірина Володимирівна, к.х.н., доцент

Рецензент: Будаш Юрій Олександрович, д. т. н., професор

□ КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018

ЗМІСТ

Передмова	
1. Основні закони хімії.	6
2. Будова атома.	15
3. Періодичний закон з точки зору сучасних уявлень про будову атома.	46
4. Хімічний зв'язок.	52
5. Будова речовини. Міжмолекулярна взаємодія.	66
6. Елементи хімічної термодинаміки.	76
7. Хімічна кінетика.	99
8. Хімічна рівновага.	108
9. Фазові рівноваги.	120
10. Розчини.	124
11. Розчини електролітів.	136
12. Окислювально-відновні реакції.	157
13. Елементи електрохімії.	166
14. Кисень. Корозія металів.	200
15. Комплексні сполуки.	204

ПЕРЕДМОВА

При викладанні хімії на першому курсі у вищих технічних навчальних закладах важливою є проблема вибору матеріалу, що в першу чергу має бути засвоєний студентом для успішного оволодіння вибраною спеціальністю. 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. А з іншого боку, деякі базові знання мають бути засвоєні всіма студентами, незалежно від спеціальності, для розуміння логіки науки, що називається „Хімія”. Щоб подолати це протиріччя, 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 авторами протягом останніх років для студентів першого курсу інженерно - хімічного факультету КПІ ім. Ігоря Сікорського. Виходячи з набутого досвіду, автори прагнули 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 в першу чергу.

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 вищих навчальних закладів, чий майбутній спеціальності пов'язані з металургійними

процесами та з процесами і технологіями, в яких насамперед використовуються метали.

1. Основні закони хімії

Перший закон, після якого хімія власне і почала розвиватися як самостійна наука – закон збереження маси при хімічних перетвореннях. У нас 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 окисленню ртуті та свинцю в запаяній реторті: Зважуючи реторту з металом, потім прожарюючи до утворення оксиду ($2Hg + O_2 = 2HgO$) і зважуючи знову, встановили, що після прожарювання маса збільшується, якщо реторта була відкритою, і залишається незмінною, якщо реторта попередньо була запаяна.

Звичайно, в часи Ломоносова і Лавуазьє (2 половина 18 ст.) точність зважування була невисокою, тому пізніше знаходились охочі кількісно перевірити цей закон. Очевидно, остання така перевірка відбулася в 1908-1909 роках (Ландольт і Етвеш). Похибка в їх дослідах становила менше 10^{-6} %. Здається, що до цих пір цей експеримент залишається найточнішим. І все ж виникає питання – а якщо ще збільшувати точність вимірювань? Чи буде цей закон виконуватися завжди *точно*?

Відома формула Ейнштейна $E = mc^2$ - при виділенні з системи певної кількості енергії маса системи зменшується на певну величину, що і визначається цією формулою – точніше

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

де c – швидкість світла.

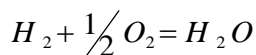
При проведенні хімічних реакцій завжди є якийсь тепловий ефект. Означає, що маса системи після проведення реакції, в принципі, повинна змінюватися – збільшуватися, а якщо теплота поглинається зменшуватися. Оцінимо, яким має бути цей ефект за порядком величини.

Коефіцієнт пропорційності тут швидкість світла в квадраті – дуже велике число: $c^2 \approx 10^{17} \text{ m}^2 / \text{c}^2$. Енергетичний ефект хімічних перетворень, як правило, не

перевищує кількох сотень КДж/моль: $\Delta E \approx 10^5 - 10^6$ Дж/моль. Тоді, за порядком величини, зміна маси має становити:

$$\Delta m \approx 10^6 / 10^{17} \approx 10^{-11} \text{ kg} \approx 10^{-8} \text{ g} \approx 0,00001 \text{ mg} - \text{біля однієї десятитисячної міліграма.}$$

Наприклад, тепловий ефект реакції горіння водню:



дорівнює $2,5 \cdot 10^5$ Дж/моль. Тоді зміна маси в цій реакції становить

$$\Delta m = 2,5 \cdot 10^5 / 10^{17} = 10^{-12} \text{ kg / mol} = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ г/моль H}_2.$$

Враховуючи, що 1 моль водню масою 2 г, одержимо

$$\Delta m \approx 1,7 \cdot 10^{-9} \text{ г/1г H}_2 \text{ (точна цифра } 1,576 \cdot 10^{-9}\text{)}.$$

Це на одиницю маси водню. А якщо рахувати на водень + кисень (тобто на масу всієї системи, то цифра буде в 9 разів менша, тобто $1,75 \cdot 10^{-10}$, або в відсотках приблизно $2 \cdot 10^{-8} \%$.

Отже, щоб експериментально зафіксувати зміну маси в цій хімічній реакції, точність експерименту Ландольта і Етвеша необхідно підняти в 1000 разів. На даному етапі розвитку вимірювальної техніки це практично неможливо. Тому справедливість формули Ейнштейна експериментально підтверджена лише для ядерних реакцій, де виділяється значно більша енергія, ніж в хімічних процесах.

Щодо хімічних реакцій, то з практично достатньою точністю ми вважаємо, що маса вихідних реагентів завжди точно дорівнює масі продуктів реакції, а похибкою, що впливає з формули Ейнштейна, ми нехтуємо. На цьому базуються всі кількісні розрахунки в хімії та хімічній технології.

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.

Остаточо ж атомна гіпотеза затвердилась після відкриття двох інших фундаментальних законів хімії. Їх пов'язують з іменами німця Ріхтера (1791), француза Пруста (1799) та особливо англійця Дальтона (1779 і 1802). Вчені

опубліковують ці закони, одержані шляхом аналізу маси речовин, що вступають до хімічних реакцій, і формулюються так:

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”

можна і так:

“Будь яка хімічно чиста (або індивідуальна) сполука має постійний склад і властивості”.

Цікаво, що тоді, 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.

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 століття 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 відносин

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 приходится, 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 ми можемо написати формули цих оксидів, з якої очевидністю такі співвідношення випливають. Але в часи Дальтона цей закон, наряду з законом сталості складу та збереження маси, якраз і був покладений в основу розробки атомістичних уявлень про природу речовини.

Хто і коли ввів уперше поняття “атом”? Це був древній грек Демокріт, 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 відносин, можна побудувати шкалу атомних мас, якщо масу якогось із елементів умовно прийняти за одиницю. За одиницю Дальтон вибрав 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.

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.

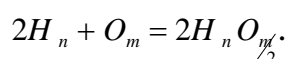
Наприклад:

- 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. Це була революційна на той час думка, та ясно, що не всі її зрозуміли та підтримали одразу. Але зрештою вона стала видатним законом хімії, тому, що вперше встановила можливість правильного запису рівнянь хімічних реакцій. Наприклад, ось як Авогадро встановив, що формула води – H_2O , а не HO , як вважав Дальтон:

Допустимо, що молекули водню, кисню і хлору містять, відповідно, n , m і q атомів. Тоді реакція горіння водню запишеться як



Очевидно, що $m \geq 2$, тому, що молекула води не може містити половинку атома.

Реакція утворення хлороводню $H_n + Cl_q = 2H_n Cl_{\frac{q}{2}}$, звідки випливає, що і $n \geq 2$, і

$q \geq 2$.

Стосовно водню і кисню, ми можемо взяти будь-які однакові числа, кратні 2. Логічно взяти найпростіші: $n = m = 2$ і перевірити, чи підходять вони до інших реакцій за участю цих елементів. Виявилося, що підходять – нема таких реакцій, де необхідно було б приймати $n = m = 4$ чи 6. Підставляючи ці значення в рівняння окислення водню, приходимо разом з Авогадро, що формула води H_2O . А це означає, що відносна атомна маса кисню – не 8, як вважав Дальтон, а 16. Число ж 8 - це еквівалентна маса кисню.

Тут ми підійшли до ще одного дуже важливого для хімії поняття – **еквівалент елемента**.

Еквівалентом елемента називається така його вагова кількість, що з'єднується з однією ваговою частиною водню, або заміщує ту ж кількість водню в хімічних сполуках.

Ми ще повернемося до цього поняття, а поки що ще раз відмітимо, що 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. 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: $pV = const(t = const)$;

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

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

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

Константа тим більша, чим більше взято газу, тобто, залежить від кількості речовини. Кількість речовини вимірюється в **молях**. А скільки це, 1 моль речовини? Це кількість грамів речовини, що дорівнює її молекулярній масі. Ввівши таким чином поняття 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*. Корисно пам'ятати, що в системі СІ одиницею кількості речовини є не моль, а кіломоль. Тоді універсальна газова стала $R = 8.314 \text{кДж/К} \cdot \text{моль}$.

Згідно 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, яке потрібно запам'ятати:

$$R = k N_A$$

де $k = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$ – ще одна фундаментальна константа, яка називається стала Больцмана.

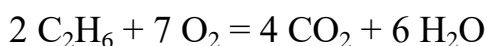
Завершуючи тему про атомно-молекулярне вчення, звернемо ще раз увагу на рівняння Менделєєва-Клапейрона. Воно містить дві константи (M та R) та 4 параметри, що можуть змінюватися (p, V, T, m). Газова константа відома, а от молекулярна маса сполуки може бути невідома, якщо це нова сполука. Користуючись цим рівнянням, її можна визначити. Не вдаючись в тонкощі експерименту, відмітимо основну ідею таких визначень, а саме: 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 і задачі.

1. В якій масі CO_2 міститься $1,2 \cdot 10^{24}$ молекул?
2. Поясніть, де міститься більше атомів: в 1 г магнію чи в 1 г вуглецю?
3. Розрахуйте масу 1 л кисню (н.у.), кількість речовини та число молекул кисню в цьому об'ємі.
4. Маса 500 мл газу (н.у.) становить 1,806 г. Знайдіть його молярну масу та масу однієї молекули.
5. Густина газу за воднем становить 32. Визначте: а) відносну молекулярну масу; б) молярну масу; в) масу однієї молекули; г) масу 1 л газу (н.у.), д) відносну густину цього газу за повітрям.
6. Маса рівних об'ємів деякого газу та повітря за однакових умов дорівнюють відповідно 3,4 г та 2,9 г. Визначте молекулярну масу газу.
7. Обчисліть молярну масу газу, 6 г якого займає об'єм 7 л при температурі 750 К і тиску 83,1 кПа ($R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$).
8. При деякій температурі густина пари сульфуру за повітрям складає 6,62, а фосфору - 4,28. Скільки атомів сульфуру та фосфору входить до складу молекул за цих умов?
9. До складу природних газів, які використовують як паливо, може входити етан C_2H_6 . Відповідно рівнянню згоряння



розрахуйте: кількість речовини, об'єм (н.у.) і масу кисню, який витрачається на спалювання 75 г етану.

10. Процес корозії сталі у вологому повітрі умовно відображають хімічним рівнянням.



Визначте кількість речовини та масу гідроксиду заліза (III), якщо у реакції брало участь 2,8 л (н.у.) кисню.

11. Чому дорівнюють еквівалент та молярна маса еквівалентів:

- а) сульфур у сполуках H_2S , SO_2 , H_2SO_4 ?
- б) нітрогену в сполуках NO , NO_2 , N_2O_5 ?
- в) сполук H_2SO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3 , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$?

12. 3 г металу взаємодіє з 1,64 г сірки. Визначте молярну масу еквівалентів металу (валентність сульфур у продукті реакції дорівнює 2).

13. Розрахуйте масу оксиду, що утворюється при окисленні 55 г металу, знаючи, молярну масу еквівалентів металу 13,75 г/моль.

14. 11,9 г металу витісняє з кислоти 2,24 л водню (н.у.). Розрахуйте молярну масу еквівалентів металу та відносну атомну масу металу, якщо його валентність у продукті реакції дорівнює 2.

2. Будова атома

В основі основних законів хімії лежить поняття атома як найменшої структурної одиниці, цеглинки, що зберігає свою ідентичність в будь-яких хімічних перетвореннях.

Ця ідея остаточно перемогла в хімії десь на середину 19 століття. Зразу ж виникло питання – як же влаштовані ці атоми? Що є причиною їх здатності з'єднуватися, утворюючи хімічні зв'язки? Чому атоми одного сорту здатні з'єднуватися з цілком певною кількістю атомів іншого сорту? Чому іноді утворюються заряджені частинки, так звані іони?

Відповіді на ці та інші запитання довелося чекати аж до 20-х років 20-го століття, коли виникла наука, що дістала назву “квантова механіка” (синоніми: квантова теорія, хвильова механіка). Зараз виключно ця наука (чи теорія) є, так сказати, канонічною. Вважається, що вона єдина дає – чи може дати – відповіді на всі питання, пов'язані з атомом, його будовою, хімічним зв'язком, властивостями молекул та інших атомних об'єднань, наприклад, кристалів.

В чому ж основна ідея квантової теорії? В тому, що зміна енергії частинок в мікросвіті відбувається не безперервно, як це було прийнято в класичній фізиці 19 століття, а дискретними порціями. Іншими словами, ця теорія стверджує, що всі процеси в природі проходять через ряд дискретних станів системи, шляхом виділення або поглинання порцій, чи *квантів* енергії.

Вчені 19 століття мислили категоріями математичного аналізу, створеного Ньютоном і Лейбніцем в 17 ст. Це та математика, що ви трохи вчили в школі, і продовжуєте вчити зараз в університеті: гладенькі безперервні функції, похідні від них, диференційні рівняння, розв'язками яких є ці функції.

Застосування подібних підходів і методів привело в кінці 19 ст. до видатних успіхів. Вималювалася картина світу, що для тодішніх фізиків здавалася практично завершеною. Вважалося, що класична механіка Ньютона та електродинаміка Максвелла здатні розв'язати всі наукові завдання та

проблеми. Коли ж виявилось, що в мікросвіті класичні підходи не спрацьовують, це стало потрясінням для вчених.

Макс Планк вперше ввів у фізику поняття “квант” і таким чином породив квантову теорію, що потім почала бурхливо розвиватися. Історія виникнення квантової теорії цікава і повчальна. Все почалося з питання про природу випромінювання. Що таке світло – найдрібніші частинки, що летять подібно кулям, чи коливання, що поширюються наче хвилі на поверхні води?

Ньютон (1675) запропонував і відстоював першу точку зору. Вона й дістала всевітнє визнання на довгі десятиліття чи навіть століття. Хоча, в один час із теорією Ньютона існувала і інша точка зору, запропонована голландцем Гюйгенсом і підтримана його співвітчизником Гуком – світло є хвилями в ефірі. Але авторитет Ньютона був настільки великим, що хвильова теорія не знаходила жодної підтримки аж до 19 ст.

В 1800 році Томас Юнг опублікував свою першу роботу, спрямовану проти корпускулярної теорії. Він показав, що хвильова теорія має ряд переваг. Наприклад, було переконливо пояснено явище інтерференції світла. Суть його полягає ось в чому.

Якщо промені від джерела монохроматичного світла фокусувати на дві щілини в діафрагмі, як це показано на малюнку, то на екрані можна спостерігати ряд ліній у вигляді світлих і темних смуг.

Хвильова теорія легко пояснює це явище.

Якщо гребінь однієї хвилі попадає на гребінь іншої, то відбудеться підсилення, і на екрані з’явиться яскрава лінія. Якщо довжина хвилі λ , то умовою цього буде співвідношення

$$n\lambda = d \sin \varphi ,$$

де n ціле число.

Але якщо гребінь однієї хвилі співпадає з впадиною іншої, то результатом буде повне ослаблення, і на екрані буде темна смуга. Це виражається умовою:

$$(n + \frac{1}{2})\lambda = d \sin \varphi .$$

І навіть цей дуже переконливий дослід не зразу призвів до перемоги хвильової теорії. Лише в 1815 році, після того, як інший вчений Френель повторно дослідив явище інтерференції та дав розвинену математичну теорію оптичних явищ, хвильова теорія була прийнята сучасниками. Сталося це більш ніж через 100 років після смерті її автора, Христофора Гюйгенса.

Так, на кінець 19 століття, у фізиків з'явилося відчуття того, що вони вже “схопили Бога за бороду” і можуть принаймні пояснити всі природні явища. Однак була одна область, яка, що називається, не піддавалась, хоча й інтенсивно досліджувалася протягом всієї 2-ї половини 19 століття. Це була так звана задача про випромінювання абсолютно чорного тіла.

Якщо на поверхню тіла падає світло, то частина його поглинається, а частина відбивається. Абсолютно чорним називається тіло, що поглинає все випромінювання і не відбиває нічого.

Крім того, якщо будь-яке тіло нагріти, то воно випромінюватиме теплоту. Теплове випромінювання, як і видиме світло, є одним з видів електромагнітних хвиль. Теплові промені мають більшу довжину хвилі, ніж видиме світло, а отже, меншу енергію. Енергія випромінювання тіла розподіляється по безперервному спектру, максимум якого припадає на інфрачервону область електромагнітних хвиль. Що відбувається при підвищенні температури? Тіло стає спочатку просто гаряче, потім жевріє, потім червоніє і зрештою біліє, як в електролампочці. Це говорить про зміщення максимуму в більш короткохвильову область при підвищенні температури.

Очевидно, абсолютно чорних тіл в природі не буває. Чому ж ця задача привертала таку велику увагу вчених? Тому, що ніяке тіло не може випромінювати сильніше, ніж абсолютно чорне. Тому, знаючи закони випромінювання для абсолютно чорного тіла, можна легко знайти випромінювання будь-якого реального тіла.

Хоча абсолютно чорного тіла в природі й не буває, можна побудувати дуже хорошу його модель. Це може бути якась порожнина, добре ізольована

стінками з непрозорого матеріалу, з невеличким отвором в одній із стінок. Температура всередині підтримується, наприклад, електричною спіраллю всередині. На виході з отвору одержуємо випромінювання, що практично відповідає спектру абсолютно чорного тіла.

Спектр абсолютно чорного тіла характеризується так званою монохроматичною випромінювальною здатністю

$$E_{\lambda} \approx \frac{\Delta E}{\Delta \lambda} = \frac{dE}{d\lambda}$$

Знаючи цю характеристику в залежності від довжини хвилі, можна завжди підрахувати енергію ΔE , що випромінюється в якомусь певному інтервалі довжин хвиль.

На кінець 19 ст. були запропоновані два теоретичних закони розподілу енергії в спектрі:

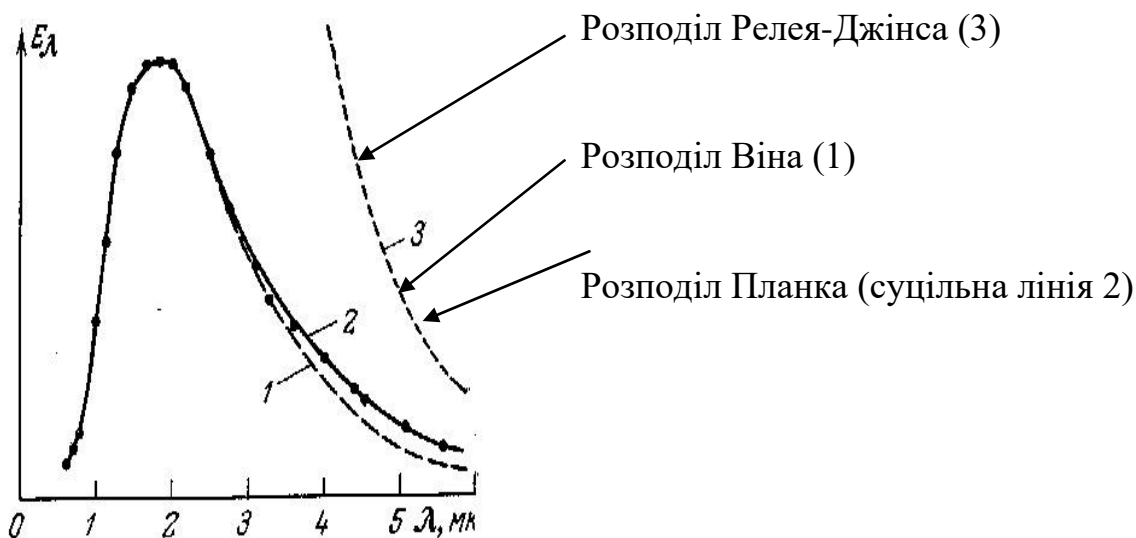
- Розподіл Віна

$$E_{\lambda} = \frac{a}{\lambda^5} e^{-\frac{b}{\lambda T}};$$

- Розподіл Релея – Джінса

$$E_{\lambda} = \frac{2\pi k T}{c \lambda^4}.$$

Експериментальна перевірка цих рівнянь була проведена в 1899 році. Ось що вона дала.



Жодна з формул не описувала весь спектр. Рівняння Віна добре співпадає з експериментом при малих довжинах хвиль (тобто при високих енергіях), а Релея – Джінса приблизно вірне при дуже низьких довжинах хвиль.

Проблему описання всього спектру блискуче вирішив Макс Планк у 1901 році. Випромінювачем енергії є атоми, що коливаються навколо своїх положень рівноваги. Приблизно як кульки, прикріплені пружинками. Такі коливальні системи добре вивчені в механіці і називаються *осциляторами*.

Відповідно до класичної механіки, осцилятор повинен приймати і віддавати енергію безперервно (що, до речі, і було покладено в основу формули Віна). Але Планк, без всяких на те фізичних підстав, а лише щоб одержати правильну формулу для розподілу енергії в спектрі, висловив гіпотезу, що ініціювала революцію в сучасній науці. Він допустив, що енергія осцилятора змінюється не безперервно, а дискретними порціями (квантами), кратними деякій фундаментальній енергетичній одиниці ε_0 ($0, \varepsilon_0, 2\varepsilon_0, 3\varepsilon_0$...).

З цієї гіпотези випливала формула, що *точно описувала весь спектр*:

$$E_{\lambda} = \frac{2\pi c}{\lambda^4} * \frac{\varepsilon_0}{e^{\frac{\varepsilon_0}{kT}} - 1},$$

де c – швидкість світла, k - стала Больцмана.

Величина кванта енергії в цій формулі пропорційна частоті коливань ν :

$$\varepsilon_0 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}.$$

В цій формулі з'являється нова фундаментальна стала h , що відіграє важливу роль в законах сучасної фізики – так звана *стала Планка*. Вона має розмірність (енергія)*(час) і в системі СІ дорівнює

$$h = 6,63 * 10^{-34} \text{ Дж} * \text{с}$$

Спочатку, в 1905 р., Ейнштейн висловив думку про те, що квантуються не лише *процеси* випромінювання і поглинання, а й саме випромінювання як таке. Іншими словами – електромагнітне випромінювання складається з частинок. Частинку випромінювання назвали фотоном. Енергія фотона тим більша, чим більша частота випромінювання:

$$E = h\nu.$$

За допомогою цієї гіпотези Ейнштейн пояснив закономірності явища *фотоефекту*. Суть його ось в чому.

Якщо до впаяних в кварцову трубу двох електродів прикласти напругу V , викачати повітря і освітити випромінюванням з достатньо короткою довжиною хвилі, то в колі потече струм (в темноті струму не буде). Струм обумовлений потоком електронів, що вибиваються з поверхні металу світловими променями. Виявилось, що енергія фотоелектронів *не залежить від інтенсивності світла*, а залежить тільки від довжини хвилі. Чим коротша довжина хвилі, тим більша енергія фотоелектрона.

За допомогою гіпотези квантів Ейнштейн пояснив цю закономірність так. Електрон вибивається з металу фотоном, що падає на поверхню. Останній віддає свою енергію електрону. Ця енергія витрачається на роботу, яка необхідна для відриву електрону від поверхні, і на надання електрону певної кінетичної енергії. Це виражається простою формулою для енергії фотоелектрона:

$$E_{fe} = \frac{mv^2}{2} = h\nu - A,$$

де A – так звана робота виходу електрона, що є константою для кожного металу.

Наступний крок в розвитку квантової теорії також зробив Ейнштейн. Він допустив, що квантується не лише енергія електронів, а й коливальна енергія атомів у кристалічних тілах. Це дозволило йому побудувати теорію теплоємності твердих тіл, що давала якісно правильну залежність цієї величини від температури. Класична теорія давала для атомної теплоємності величину, незалежну від температури: $C = 3R$ (згадайте правило Дюлонга і Пті).

Такими були досягнення квантової теорії вже за перші кілька років після висловлення гіпотези квантів. А далі центр подій змістився в область вивчення *будови атома*.

Зразу після виникнення атомно-молекулярних поглядів на будову речовини питання про будову атома було неправомірним взагалі. Справді, як можна говорити про будову неподільної і найдрібнішої частинки?

Але в 90-х роках 19 століття були зроблені три відкриття, після яких стало ясно, що атом не такий вже й неподільний і має складну будову. Ці відкриття такі:

- електрон (Томсон);
- X – промені (Ренген);
- радіоактивність (Беккерель).

Було встановлено, що відкрите Беккерелем радіоактивне випромінювання складається з позитивно заряджених α - частинок, значно важчих, ніж електрон. Отже, стало ясно, що атом складається з легких негативно заряджених електронів, а позитивний заряд розміщений в якихось більш масивних утвореннях. Щоб поєднати це в якусь розумну модель, в першу чергу було необхідним дати пояснення так званим атомним спектрам речовини.

Було відомо, що при пропусканні електричного розряду через газ або пару елемента випромінюється світло. Це світло проаналізували, розклавши його на спектр при пропусканні через призму або дифракційну ґратку. Несподівано виявилось, що це випромінювання не має безперервного спектру, як, наприклад, у твердого тіла. Воно складається з набору дискретних яскравих ліній з певними довжинами хвиль, характерними для кожного окремого елемента.

Найпростіший спектр мав атом водню. В ньому частота ліній описується дуже простим співвідношенням:

$$\nu = R \left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{m^2} \right),$$

де R – так звана стала Рідберга; $a = 1, 2, 3, \dots$ - невелике ціле число, $m = a+1; a+2; a+3; \dots$ - також невелике ціле число більше a . Формула при якомусь фіксованому a описує так звану спектральну серію. Поки спектрометри працювали лише у видимій області спектра, була відома серія для $a=2$ – це так

звана серія Бальмера. Пізніше в ультрафіолетовій області була знайдена серія Лаймана ($a=1$), а в інфрачервоній – серії Пашена ($a=3$), Брекета ($a=4$) і Пфунда ($a=5$).

Резюмуємо – 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.

Вперше ці факти спробував ув'язати Дж.Дж.Томсон. Його модель атома – це позитивний заряд, “розмазаний” по порожній всередині сфері радіусом близько 10^{-8} см. В цій сфері всередині знаходяться в положеннях рівноваги електрони; при збудженні вони коливаються навколо цих положень рівноваги і таким чином здатні випромінювати та поглинати енергію.

Що значить перевірити теорію чи гіпотезу? Це значить, що ми придумуємо якусь ситуацію, де розраховуємо очікувану поведінку системи виходячи з положень теорії чи моделі, яка перевіряється. Далі ця ситуація відтворюється штучно – ставиться відповідний експеримент – і реальна поведінка порівнюється з очікуваною. Близька чи співпадає – теорія приймається. Якщо ні – модифікується або ж відкидається зовсім.

Для своєї моделі сам же Томсон запропонував перевірку у вигляді експерименту з розсіювання α - частинок. Схема цього досліду така.

Потік частинок фокусується магнітним полем у вигляді вузького пучка. Далі можна направити цей пучок на екран, покритий спеціальною речовиною (наприклад, сульфідом цинку). Удари частинок об такий екран приводять до спалахів, що називаються сцинтиляціями. Отже, на екрані буде зображення поперечного перерізу цього пучка у вигляді вузької яскравої плями. Якщо тепер на шляху пучка помістити тонку золоту фольгу, то зображення розмивається і збільшується в розмірах. Це відбувається тому, що коли позитивно заряджена α - частинка пролітає близько до позитивного заряду, що є в атомі, вона відштовхується і відхиляється на певний кут.

Розрахунки Томсона показували, що відхилення траєкторії частинок на великі кути практично неможливе. Експерименти ж, що були проведені спочатку Гейгером і Мардсеном (1910), а потім Резерфордом (1911), показали, що ймовірність відхилення на великі кути досить значна. Деякі частинки навіть взагалі відскакували від мішені в протилежну сторону - приблизно 1 з 8000. Цього модель Томсона ніяк пояснити не могла. Все виглядало навпаки – ніби негативний заряд знаходиться на периферії, а позитивний сконцентрований в дуже малому об'ємі в центрі атома.

Щоб пояснити цей факт, Резерфорд запропонував нову модель атома, яка дістала назву “планетарна”. В ній позитивний заряд концентрувався в так званому ядрі в центрі атома, а електрони оберталися навколо цього ядра, наче планети в сонячній системі.

Модель Резерфорда успішно пояснила досліди з розсіювання α - частинок. Однак залишалося важливе питання, на яке відповіді не було: чому така планетарна система стабільна? З електродинаміки Максвелла випливає, що заряджена частинка, яка рухається в електричному полі з прискоренням, обов'язково має поглинати або випромінювати енергію. А рух по колу чи по еліпсу (чи взагалі по будь-якій замкненій орбіті) – це і є рух з прискоренням. Отже, електрон в моделі Резерфорда повинен неминуче втрачати енергію, випромінюючи її. Енергія його мусить поступово зменшуватись, він буде підходити все ближче до ядра і зрештою, впаде на ядро і зупиниться. Однак атоми стабільні і можуть існувати необмежено довго (виключаючи радіоактивні елементи, які є нестабільними зовсім з інших причин). Модель Резерфорда цього пояснити не змогла.

І тут же, через якихось 2 роки (1913), з'явилася модель атома Бора, що дістала просто видатне всесвітнє визнання. Бор, як і колись Планк, поступив геніально просто. Треба результат – пояснити стабільність атома. Треба – значить треба. Вводяться нічим не обґрунтовані постулати – і ось вам результат. А звучать положення, введені Бором, так.

- 1) «Планетарна модель хороша, тому що пояснює закони розсіювання 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: 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

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

Виникає питання про розмір і конфігурацію (чи форму) дозволених орбіт. Бор уявив собі ці орбіти як кругові з радіусом, що задовольняє квантовій умові дискретності моменту кількості руху електрона:

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

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

Загалом теорія Бора є сумішшю нових квантових понять і традиційних прийомів класичної механіки. Ну, наприклад, ось як розраховується радіус орбіти.

Нехай 1 електрон рухається по круговій орбіті радіусом r в полі ядра зарядом Ze . На нього діє електрична сила притягання, що обчислюється за законом Кулона, яка компенсується відцентровою силою, що обчислюється за законами класичної механіки. Це приводить до рівняння:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{ze^2}{r^2}.$$

Підставляючи сюди швидкість і розв'язуючи відносно радіуса, одержуємо:

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m Z e^2}.$$

Розрахунок при $n=1$ і $Z=1$ дає так званий Боровський радіус – тобто радіус атома водню в незбудженому стані, який дорівнює $r_B = 0,53 \cdot 10^{-8}$ см. Це близько до величини, одержаної іншими методами, і в цьому був перший успіх теорії Бора.

Другий успіх теорії Бора – це пояснення лінійчатого спектру атома водню. Тут розрахунки дещо складніші, ніж при виведенні формули для радіуса орбіти, але не настільки, щоб ви не зрозуміли.

Енергія електрона на дозволений орбіті з якимсь квантовим числом n складається з суми потенціальної і кінетичної енергії, які розраховуються за законами класичної механіки.

Енергія зарядженої частинки в електричному полі – це робота, яку слід затратити, щоб перенести цю частинку з нескінченності в дану точку поля. Робота ж, як відомо, обчислюється як інтеграл добутку сили на елемент відстані. Для електрона на орбіті радіусом r це дає:

$$E_p = \int_{\infty}^r F dr = \int_{\infty}^r \frac{Ze^2}{r^2} dr = -\frac{Ze^2}{r}.$$

Швидкість електрона визначається з останнього рівняння, тоді кінетична енергія дорівнює

$$E_k = \frac{mv^2}{2} = \frac{Ze^2}{2r},$$

а повна енергія дорівнює сумі цих величин:

$$E = E_p + E_k = \frac{Ze^2}{2r} - \frac{Ze^2}{r} = -\frac{Ze^2}{2r},$$

або, підставляючи радіус)

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

Тепер ми вже можемо розрахувати частоти спектральних ліній, враховуючи, що

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

В спектроскопії замість частоти переважно використовують пропорційну їй величину, що називається хвильовим числом. Воно визначається як число хвиль, що поміщається на одиниці довжини – метрі чи сантиметрі, і обчислюється діленням частоти на швидкість поширення світла

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c}.$$

Рівняння, що по формі співпадає з одержаним раніше емпірично рівнянням:

$$\bar{\nu} = \frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{ch^3} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right).$$

Очевидно, що множник перед дужками має бути рівним сталій Рідберга; якби це було не так, то модель Бора не була б прийнята. Однак виявилось, що відповідність між експериментальним і теоретично розрахованим значенням дуже хороше, а якщо модель дещо вдосконалити вносячи поправку на рух ядра, то результат просто блискучий:

$$R_{\text{exp}} = 109677,6 \text{ см}^{-1};$$

$$R_{\text{теор}} = 109681 \text{ см}^{-1}$$

Модель атома Бора мала видатний успіх. 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 водню.

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. Стало зрозумілим, що ідея квантування орбіт правильна, але необхідно не одно, а ще три квантових числа, щоб охарактеризувати електрон.

Почалося вдосконалення моделі Бора. Найбільш успішно цим займався німецький фізик Зоммерфельд. Він допустив, що орбіти не кругові, а еліптичні, а значить, характеризуються двома параметрами – радіусом і кутом, наприклад. Обидва вони квантуються, значить з'явилося ще одне квантове число, яке назвали азимутальним.

Потім розщеплення спектральних ліній в магнітному полі пояснили прецесією орбіти, що також квантувалася – ввели магнітне квантове число. Далі на черзі було введення останнього, 4-го квантового числа, що характеризувало б можливість обертання електрона навколо своєї осі.

З усього ходу розвитку моделі Бора, можна було очікувати, що скоро справа дійде і до пояснення законів заповнення електронних конфігурацій, а відтак і до обґрунтування періодичного закону. Однак цього не сталося. Подальший розвиток квантової теорії пішов іншим шляхом – хвилі матерії де Бройля і диференціальне рівняння для цих хвиль – рівняння Шредінгера.

Отже, наглядність зникла. Зате взамін була одержана дуже чітка математична теорія, що описує поведінку таких незрозумілих об'єктів. От і був зроблений вибір на користь цієї математики – за рахунок втрати фізичної наглядності.

З точки зору основних фізичних принципів – ніщо не заважає. Тобто, в певному розумінні обидві системи правильні. Але людство зробило свій вибір на користь геліоцентричної системи, оголосивши геоцентричну неправильною. Чому? Та тільки тому, що математично рух небесних тіл набагато простіше описувати в системі координат з центром на Сонці, а не будь-де. От з цієї точки зору система Коперніка і є правильною, і в цьому є дуже глибокий практичний смисл. Зокрема, наприклад, розрахувати траєкторію ракети чи супутника в системі Птолемея було б значно важче, а може і неможливо з необхідною точністю.

Нові ідеї привели до порівняно простої і компактної математичної теорії – значно елегантнішої і менш громіздкої, ніж теорія Бора – Зоммерфельда. Цього виявилось досить для перемоги.

Пригадайте історію розвитку уявлень про природу світла. Хвиля чи частинка? Спочатку – частинка, потім, аж до початку 20-го століття – хвиля. А потім Ейнштейн показав, що ніби вже й не зовсім хвиля, а фотон – дискретне утворення з енергією

$$E = h\nu.$$

Але ж явище дифракції світла ніхто не відміняв. Значить, все-таки хвиля? Чи частинка?

Корпускулярно-хвильовим дуалізмом. Фотон окремо не хвиля, і не частинка, але одночасно має властивості *і хвилі, і частинки*.

Формулу Ейнштейна $E = mc^2$. Прирівнюємо ці два вирази для енергії частинки:

$$h\nu = mc^2, \text{ чи в іншому вигляді } \frac{h\nu}{c} = mc.$$

Що таке добуток маси тіла на його швидкість? Це імпульс – величина, що зберігається в механічних системах без тертя, так же як і механічна енергія.

Отже, для фотона $\frac{h\nu}{c} = p$.

Довжина хвилі:

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$
$$\frac{h}{\lambda} = p, \text{ або } \frac{h}{p} = \lambda$$

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 співставними з відстанями між атомами в кристалічній ґратці твердого тіла, а отже, їх хвильові властивості мають якось проявлятися. Дійсно, вже в 1927 році Девісон і Джермер відкрили явище дифракції електронів на кристалічній решітці металу. Зараз це явище використовується в електронних мікроскопах і ряді інших методів вивчення структури твердого тіла.

Отже, поширення електрону в новій теорії уявляється як хвильовий процес. Тому зразу ж спробували застосувати для його описання відомі до цього рівняння поширення хвиль. Найпоширенішим з таких рівнянь, що ще з 18 століття успішно застосовувалось для описання хвильового руху, є диференціальне рівняння 2-го порядку. Для поширення хвилі, наприклад, при коливанні струни, воно має вигляд:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = \frac{1}{V^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2}.$$

Функція $\Phi(x,t)$ називається хвильовою функцією. Для коливання струни це просто відхилення якоїсь точки струни від положення рівноваги.

V – це швидкість поширення хвилі. Знаки $\frac{\partial^2}{\partial x^2}, \frac{\partial^2}{\partial t^2}$ означають другі похідні функції за координатою і часом відповідно.

Що таке похідна, ви знаєте. Це швидкість зростання функції при зміні аргументу. А друга похідна – це похідна від першої похідної. В даному випадку у нас функція залежить не від одного, а від двох аргументів. В такому разі її похідні називаються частинними. Визначити (чи обчислити) частинну похідну якоїсь функції, наприклад, $F(x,y)$, по аргументу x – це значить про диференціювати цю функцію за загальними правилами як функцію одного

тільки x , вважаючи при цій операції y, z константами. Якщо диференціювання провести двічі, то одержимо другу похідну, тричі – третю і так далі.

Останній математичний вираз є диференціальним рівнянням в частинних похідних для хвильової функції Φ . Розв'язати рівняння – це значить знайти таку функцію, похідні якої задовольняють записану рівність. Зокрема, розв'язком останнього рівняння буде функція, що описує поширення хвилі в струні:

$$\Phi = A \sin \frac{2\pi}{\lambda} (x - vt).$$

В цьому можна переконатися, про диференціювавши останнє рівняння за координатою і часом двічі.

Для випадку, коли хвильова функція залежить не від однієї, а від всіх трьох просторових координат, рівняння переписеться в загальному вигляді

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = \frac{1}{V^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2},$$

або в більш компактному вигляді

$$\nabla^2 \Phi = \frac{1}{V^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2}.$$

Символом $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ позначається так званий оператор Лапласа,

що означає операцію одержання похідних 2-го порядку за координатами.

Рівняння описує майже всі види хвильового руху – від коливань струни до електромагнітних хвиль. Виходячи з нього, Едвін Шредінгер вивів своє знамените рівняння для хвиль матерії. Власне, скоріше одержав, ніж вивів, тому, що його міркування не були строгими з точки зору математики.

Допускаємо, що хвильова функція з рівняння може бути представлена добутком двох функцій, одна з яких залежить тільки від координат, а інша – тільки від часу:

$$\Phi(x, y, z, t) = \Psi(x, y, z) \cdot g(t).$$

Приймаємо, що функція $g(t) = \sin(2\pi\nu t)$. Тепер підставимо $\Phi(x, y, z, t) = \Psi(x, y, z) \cdot \sin(2\pi\nu t)$ в рівняння:

$$\nabla^2 \Psi = \frac{1}{V^2} \Psi \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\sin(2\pi\nu t)) = \frac{1}{V^2} \Psi (2\pi\nu)^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\sin(2\pi\nu t)) = \frac{1}{V^2} \Psi (-4\pi^2 \nu^2) \sin(2\pi\nu t)$$

або, скорочуючи

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{4\pi^2 \nu^2}{V^2} \Psi.$$

Оце вже майже і є рівняння Шредінгера. Треба лише його перетворити, врахувавши рівняння де Бройля $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mV}$. Помножимо обидві частини на частоту коливань; добуток довжини хвилі на частоту, як відомо, це є швидкість поширення хвилі. Визначивши звідси частоту коливань

$$\nu = \frac{mV^2}{h},$$

одержимо:

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{4\pi^2 m^2 V^4}{h^2 V^2} \Psi = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(\frac{mV^2}{2}\right) \Psi = -\frac{8\pi^2 m E}{h^2} \Psi,$$

або, представивши кінетичну енергію як різницю між повною і потенціальною, зрештою

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

Оце і є знамените рівняння Шредінгера. Фізики кажуть, що в ньому є все – і періодична система елементів, і хімічний зв'язок, і структура твердого тіла і взагалі, може, вся хімія і навіть біологія – треба тільки зуміти цю інформацію звідти витягнути в кожному окремому випадку.

Наслідки, що випливають з усього сказаного: 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 неозначеності 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. Отже, поняття траєкторії втрачає смисл. Що ж залишається? А нічого, крім хвильової функції, що є розв'язком рівняння Шредінгера.

Звичайно, увидити електрон у вигляді математичної функції неможливо. Тому було 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. Говорять, що цей квадрат модуля дорівнює ймовірності знаходження електрона в одиниці об'єму, або *густині ймовірності* електрона. Зокрема, для єдиного електрона атома водню в не збудженому стані хвильова функція має сферичну симетрію, і електронна хмара зобразиться приблизно так:

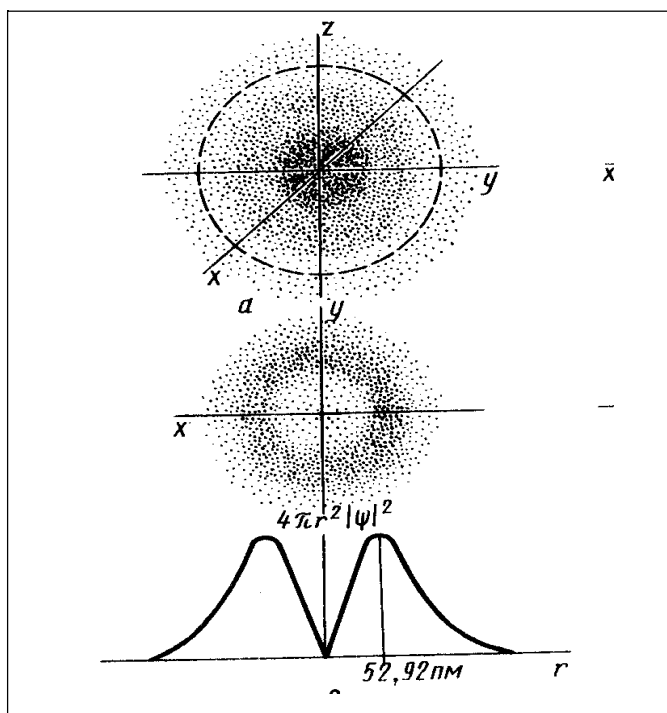


Рис. Графічне зображення хвильової функції

Такий образ хвильової функції називається *орбітальною*. 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 імовірністю 90%.

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

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

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 малюнку 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 $n-1$.

Орбіталі, що відповідають різним значенням $l = 0, 1, 2, 3$ мають буквені позначення: s, p, d, f . В цій послідовності енергія їх зростає. Але вони відрізняються не тільки енергією, а перш за все формою електронної хмари. 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.

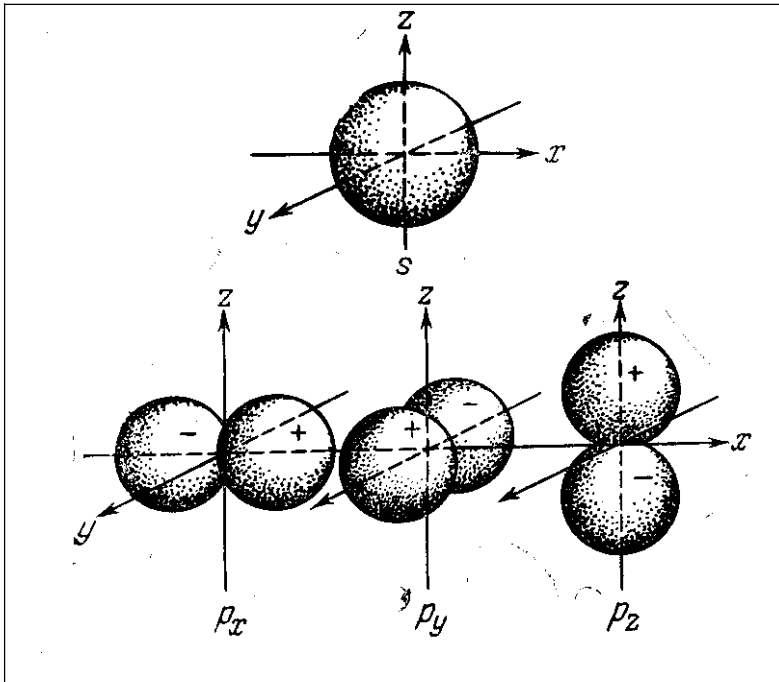


Рис. Форма і просторова орієнтація s- та p- орбіта лей.

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.

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

Диференціальне рівняння також дає уявлення, як заповнюються електронні рівні в багатоелектронних атомах. Строгого розв'язку рівняння Шредінгера для багатоелектронних систем не існує, але якісні висновки одержують, користуючись *одноелектронним наближенням*, тобто вважаючи, що електрони на орбіталях між собою не взаємодіють і кожен може бути розглянутий індивідуально.

Рівняння де-Бройля для хвиль матерії:

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

Австрійський фізик Ервін Шрєдінгер для поширення хвиль матерії написав своє знамените рівняння, виходячи з відомого ще з 18 століття диференціальне рівняння 2-го порядку, що успішно застосовувалося для опису різноманітних хвильових процесів. Для поширення хвилі, наприклад, при коливанні струни, воно має вигляд:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = \frac{1}{V^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2}$$

Функція $\Phi(x,t)$ називається хвильовою функцією. Для коливання струни це просто відхилення якоїсь точки струни від положення рівноваги.

V – це швидкість поширення хвилі. Знаки $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$, $\frac{\partial^2}{\partial t^2}$ означають другі

похідні функції за координатою і часом відповідно.

Перша похідна - це швидкість зростання функції при зміні аргументу. А друга похідна – це похідна від першої похідної. В даному випадку у нас функція залежить не від одного, а від двох аргументів. В такому разі її похідні називаються частинними. Визначити (чи обчислити) частинну похідну якоїсь функції, наприклад, $F(x,y)$, по аргументу x – це значить про диференціювати цю функцію за загальними правилами як функцію одного тільки x , вважаючи при цій операції y , z константами. Якщо диференціювання провести двічі, то одержимо другу похідну, тричі – третю і так далі.

Останнє математичне рівняння є диференціальним рівнянням в частинних похідних для хвильової функції Φ . Розв'язати рівняння – це значить знайти таку функцію, похідні якої задовольняють записану рівність. Зокрема, розв'язком останнього рівняння буде функція, що описує поширення хвилі в струні:

$$\Phi = A \sin \frac{2\pi}{\lambda} (x - vt).$$

В цьому можна переконатися, про диференціювавши це рівняння за координатою і часом двічі, і підставивши похідні в попереднє рівняння.

Для випадку, коли хвильова функція залежить не від однієї, а від всіх трьох просторових координат, останнє рівняння перепишеться в загальному вигляді

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = \frac{1}{V^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2},$$

або в більш компактному вигляді

$$\nabla^2 \Phi = \frac{1}{V^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2}.$$

Символом $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ позначається так званий оператор Лапласа,

що означає операцію одержання похідних 2-го порядку за координатами.

Рівняння описує майже всі види хвильового руху – від коливань струни до електромагнітних хвиль. Виходячи з нього, Ервін Шредінгер вивів своє знамените рівняння для хвиль матерії. Власне, скоріше одержав, ніж вивів, тому, що його міркування не були строгими з точки зору математики. Схема його міркувань була такою:

1) Хвильова функція з рівняння може бути представлена добутком двох функцій, одна з яких залежить тільки від координат, а інша – тільки від часу:

$$\Phi(x, y, z, t) = \Psi(x, y, z) \cdot g(t).$$

2) Приймаємо, що функція $g(t) = \sin(2\pi vt)$.

3) Тепер підставимо $\Phi(x, y, z, t) = \Psi(x, y, z) \cdot \sin(2\pi vt)$ в рівняння:

$$\nabla^2 \Psi = \frac{1}{V^2} \Psi \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\sin(2\pi vt)) = \frac{1}{V^2} \Psi (2\pi v) \frac{\partial}{\partial t} (\cos(2\pi vt)) = \frac{1}{V^2} \Psi (-4\pi^2 v^2) \sin(2\pi vt)$$

або, скорочуючи

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{4\pi^2 v^2}{V^2} \Psi.$$

4) Оце вже майже і є рівняння Шредінгера. Наступним, заключним, кроком є підстановка в нього частоти коливань з рівняння де-Бройля і деякі прості перетворення:

$$mV^2 = h\nu; \quad \nu = \frac{mV^2}{h}$$

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{4\pi^2 m^2 V^4}{h^2 V^2} \Psi = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(\frac{mV^2}{2}\right) \Psi = -\frac{8\pi^2 m E}{h^2} \Psi,$$

або, представивши кінетичну енергію як різницю між повною і потенціальною,

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

Рівняння Шредінгера. Фізики кажуть, що в ньому є все – і періодична система елементів, і хімічний зв'язок, і структура твердого тіла і взагалі, може, вся хімія і навіть біологія – треба тільки зуміти цю інформацію звідти витягнути в кожному окремому випадку.

Які ж наслідки випливають з усього сказаного?

По-перше, ми бачимо, що 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 неозначеності Гейзенберга:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{2\pi} :$$

якщо ми зменшуємо 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. Отже, поняття траєкторії втрачає смисл. Що ж залишається? А нічого, крім хвильової функції, що є розв'язком рівняння Шредінгера.

Найбільш фундаментальним є той факт, що розв'язки цього рівняння, як правило, існують лише при якихось певних значеннях енергії електрона. Тобто, щоб розв'язок взагалі існував, енергія електрона має приймати не будь-які довільні значення, а якийсь фіксований набір дискретних значень. От чому, виявляється, природа є не безперервною, а дискретною, квантовою!

Попробуємо розібратися в цьому математичному факті, що є основою майже всієї сучасної фізики. Для простоти вважаємо, що хвильова функція залежить лише від однієї координати. Тоді

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \omega^2\Psi = 0, \text{ де } \omega^2 = \frac{8\pi^2 m E}{h^2}$$

Якщо на це рівняння не накласти ніяких обмежень, то воно буде мати нескінченну кількість розв'язків при будь-якому значенні параметра ω . Наприклад, це може бути функція

$$\Psi = A\sin\omega x + B$$

де A і B – будь-які константи. А щоб розв'язок був однозначний, треба накласти якісь обмеження на функцію Ψ , що називаються граничними умовами. Наприклад – давайте приймемо, що електрон обов'язково знаходиться на якомусь певному інтервалі від $x=0$ до $x=a$, а за межами цього інтервалу електрона нема. Тобто, ми помістили електрон, як кажуть, в потенціальний ящик. Тоді константи A і B знаходяться з системи рівнянь

$$\Psi_{x=0} = A\sin\omega * 0 + B = 0 \text{ та } \Psi_{x=a} = A\sin\omega a + B = 0 .$$

Звідси випливає: $A\sin\omega a = 0$, $\sin\omega a = 0$. А розв'язок цього рівняння вам відомий з шкільної математики: $\omega a = \pi n$. де $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ - будь-яке ціле число. Нуль не підходить, тому, що тоді хвильова функція була б рівною нулю в усьому проміжку

$\Psi = A \sin\left(\frac{\pi n}{a} x\right)$, $n = 1, 2, 3, \dots$, і тоді виходить, що енергія електрона приймає лише значення $\omega^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} E_k = \frac{\pi^2 n^2}{a^2}$, або

$$E_k = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$$

Тобто, електрон у такому потенціальному ящику може мати не будь-яку енергію, а лише певний набір дискретних значень, що описуються цією формулою.

Для одноелектронного атому, тобто, для системи з ядра і одного електрона, також одержані точні розв'язки рівняння Шредінгера. Аналогічно, виявилось, що розв'язки існують не при всіх значеннях енергії, що туди входять, а лише при дискретному наборі:

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

що, як ви можете переконатися, співпадає з енергіями дозволених Борівських орбіт. Отже, квантування енергії електрона 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 малюнку.

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 $n-1$.

Орбітальне квантове число $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$

Орбіталі, що відповідають різним значенням $l = 0, 1, 2, 3$ мають буквені позначення: s, p, d, f . В цій послідовності енергія їх зростає. Але вони відрізняються не тільки енергією, а перш за все формою електронної хмари. 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.

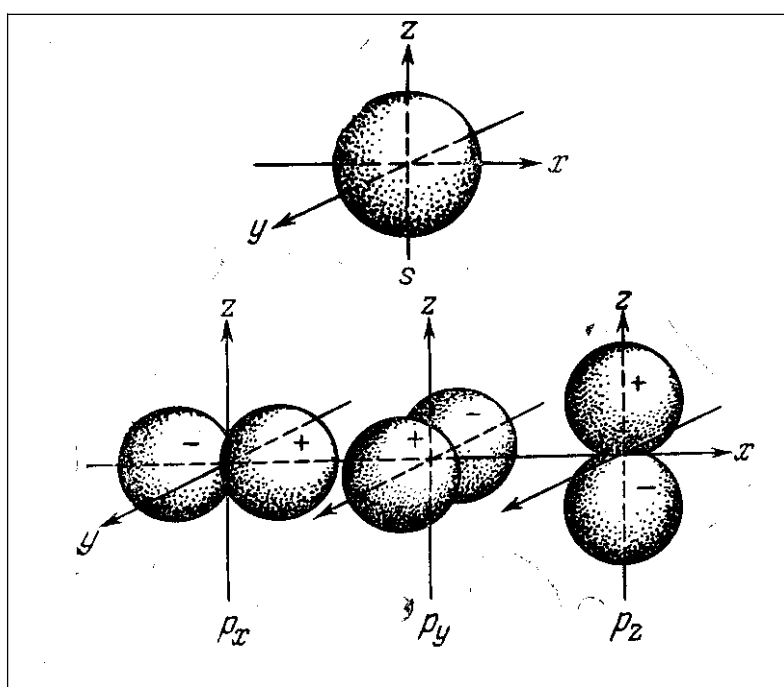


Рис. Форма і просторова орієнтація s - та p - орбіталей.

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.

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

Строгого розв'язку рівняння Шредінгера для багатоелектронних систем не існує, але якісні висновки одержують, користуючись **одноелектронним наближенням**, тобто вважаючи, що електрони на орбіталях між собою не взаємодіють і кожен може бути розглянутий індивідуально.

Принципи заповнення електронних оболонок атомів, що впливають з якісного аналізу рівняння Шредінгера, можуть бути сформульовані так.

- 1) *В атомі не може бути двох електронів з однаковими значеннями всіх 4-х квантових чисел (принцип Паулі)*

Цей принцип відразу дозволяє встановити ємність однієї орбіталі, підрівня та 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.

- 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

- 2) *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 Шрьодінгера важко. Він, цей 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. Щоб уміти розписувати порядок заповнення електронних оболонок, корисно запам'ятати

правило Клечковського:

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 .

3) *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. (правило Хунда)*

Для наглядного зображення цих правил користуються так званими *електронно-структурними формулами*. Вони зображують атом елемента у вигляді сукупності орбіталей, які позначаються квадратами і називаються також квантовими комітками. Приклад – на малюнку.

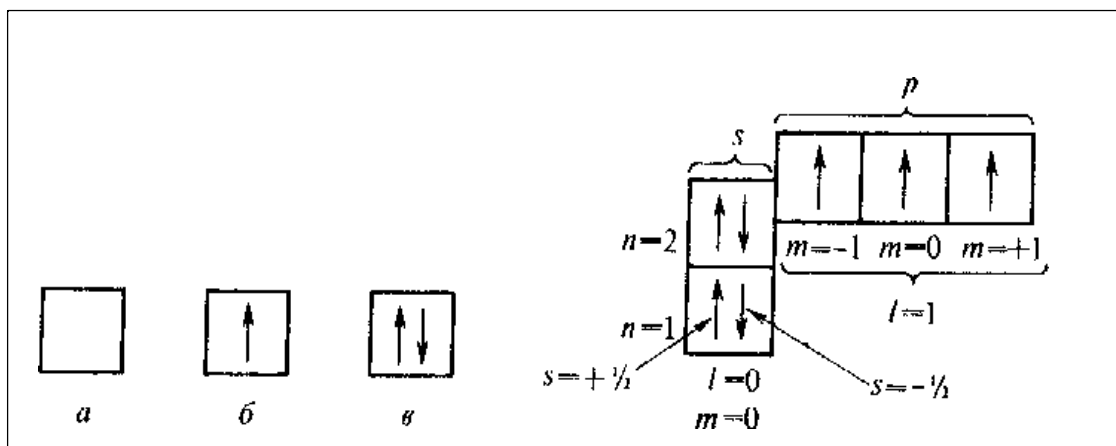


Рис. Заповнення атомних орбіта лей електронами.

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.

Періодичний закон, як ви знаєте, формалізовано у вигляді Періодичної таблиці елементів. Є два варіанти, один варіант називається короткоперіодним, другий варіант довгоперіодний.

Довгоперіодний варіант менш компактний, зате більш наглядний. Його особливості такі:

- 1) Вся сукупність елементів розбивається на s-, p-, d- і f- елементи;
- 2) 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;
- 3) Періоди дуже відрізняються по числу елементів, що до них входять: 1й – 2; 2й та 3й – 8; 4й та 5й – 18; 6-й – 32.
- 4) Неметали утворюють компактний трикутник, в правому верхньому куті по границі В – Si – As – Те.

Короткоперіодний варіант більш компактний. Він має такі особливості:

- 1) f- елементи винесені в окрему під таблицю;
- 2) В кожному періоді, починаючи з четвертого (там, де з'являються d- підрівні), появляються два ряди;
- 3) Групи елементів роздвоюються на основні і побічні підгрупи. Подібність елементів в різних підгрупах однієї групи дуже поверхнева.
- 4) 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).

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, максимально, № групи характеризує максимально можливий ступінь окислення елемента.

Контрольні питання і задачі.

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.

2. Покажіть за допомогою схем, як розташовані електрони:

а) на d-підрівні, якщо $\Sigma m_s = 0, 1$ та 2

б) на p-підрівні, якщо $\Sigma m_s = 0$ та 1 .

3. Які з наведених в умові електронних конфігурацій не реалізуються?

Відповідь обґрунтуйте за допомогою квантових чисел. $1p^3, 2p^3, 5s^2, 2d^2, 2d^{10}, 2p^{10}, 5d^6, 6p^6$

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

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 орбіталах даного типу. а) 3d, 4d, 4s, 4p, б) 5s, 6s, 5p, 4d.

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.

3. Періодичний закон з точки зору сучасних уявлень про будову атома

Формулювання Періодичного закону, дане 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. Виникало багато питань щодо правомірності розміщення того чи іншого елемента в певній клітинці, і навіть до періодичної системи взагалі. Згадаємо, що 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.

В 1914 році англійський фізик Генрі Мозлі відкрив свій видатний закон. Його математичне формулювання таке:

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

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, 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.

З того, що розглянуто про будову атома, можна зрозуміти причини рентгенівського випромінювання. Випромінювання цих спектрів утворюється, коли атом перевести в збуджений стан, 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 водню – 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. 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.

Порядок 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 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 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 три з них такі питання:

- енергія іонізації;
- спорідненість до електрону;

- електронегативність

Енергія іонізації

Це мінімальна енергія, необхідна для відриву електрона від ізольованого атома, що знаходиться в незбудженому (нормальному) стані:

$$A = A^+ + e^-, I(eV)$$

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. Розглянемо перехід від атомної шкали до макроскопічної – перерахунок eV в Дж/моль. Це просто:

$$\langle eV \rangle * \langle \text{заряд електрона, Кл} \rangle * N_A = \langle eV \rangle * F \Rightarrow \text{Дж/моль}$$

Енергія іонізації залежить від:

- заряду ядра;
- екрануючої дії внутрішніх енергетичних рівнів;
- радіуса атома;
- будови зовнішнього електронного шару.

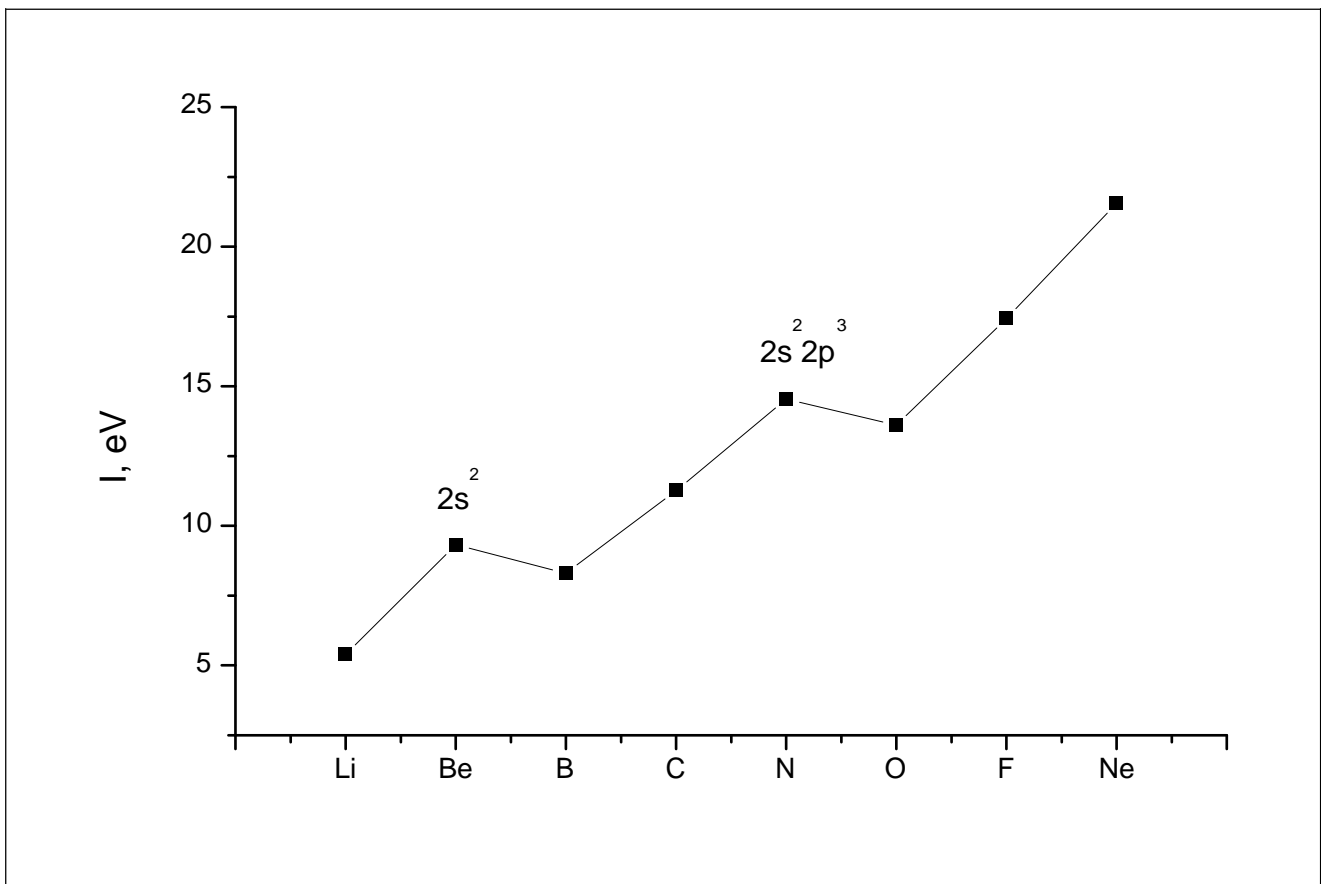


Рис. Зміна енергія іонізації для елементів 2-го періоду:

Локальні максимуми в берилію та нітрогену обумовлені підвищеною стабільністю відповідних електронних конфігурацій.

Спорідненість до електрону

Це також енергія – така її кількість, 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. Максимальне значення мають ті атоми, у яких до повного завершення не вистачає одного – двох електронів. Наприклад, у першому періоді вона змінюється так:

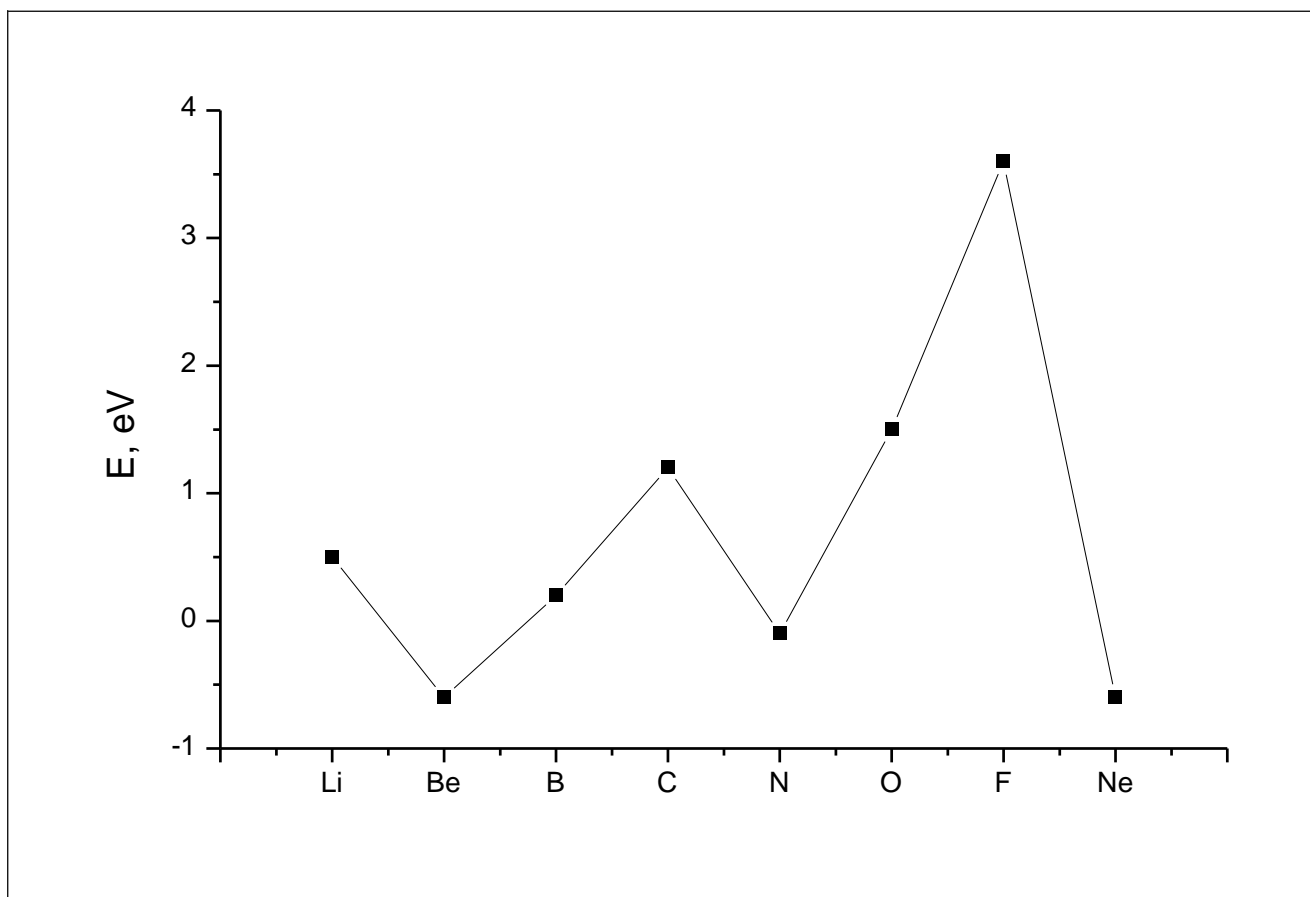


Рис. Зміна енергії спорідненості з електроном для елементів 2-го періоду.

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

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. Ця величина називається електронегативністю. Вона характеризує властивість елементу зміщувати до себе спільну електронну пару при утворенні хімічного ковалентного зв'язку. Якщо ми знаємо цю характеристику для кожного з учасників хімічного зв'язку, то ми з упевненістю можемо сказати, що негативний заряд полярного зв'язку буде зміщений до більш електронегативного атому.

Контрольні питання і задачі.

1. Складіть електронні формули атомів та іонів Fe, Fe³⁺, Se, Se²⁻, Zn, Zn²⁺, P, P³⁻. До якої електронної родини належать ці елементи?

2. У якому стані - нормальному чи збудженому, знаходяться атоми, що підкреслені, у наведених сполуках. Складіть електронні формули атомів цих елементів у стані, який відповідає їх валентності у сполуках. HCl, KClO₃, Na₂ZnO₂ Na₂CO₃, Na₂FeO₄.

3. Виходячи із розташування в періодичній системі елементів (період, група, підгрупа): а) берилій та магній; б) кальцій та цинк; в) в ряду: літій-натрій-калій-рубідій; вкажіть елемент з меншою енергією іонізації. Який з металів більш активний?

4. Виходячи із положення у періодичній системі (група, підгрупа, період): а) фтор, хлор, бром, йод; б) кисень, сульфур, селен, телур; вкажіть елемент, що має більшу енергію спорідненості до електрону, у якого із них яскравіше проявляються неметалічні властивості?

5. Складіть електронні формули атомів елементів з вказаним порядковим номером: а) 17, 25; б) 39, 13. Дайте обґрунтування їх розташування у періодичній системі (група, період). Чому ці елементи розташовані у одній групі? Відповідь обґрунтувати.

6. Вкажіть період, групи та підгрупи для елементів, атоми яких мають наведену в умові будову двох зовнішніх електронних шарів.

а) ...4s²4p⁶4d¹⁰5s², б) ...3s²3p⁶3d¹⁰4s²4p³, в) ...4s²4p⁶4d¹5s², г) ...6s²6p⁶6d¹⁰7s²7p¹.

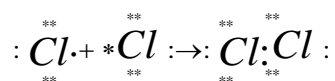
4. Хімічний зв'язок

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 Шредінгера для багатоелектронних систем немає. Робиться це виключно на потужних ЕОМ і навіть на досить прості задачі затрачується величезна кількість машинного ресурсу.

Якісно ж, ще до квантовохімічної ери, утворення хімічного зв'язку уявлялось наступним чином.

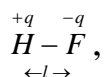
Візьмемо, наприклад, $_{11}\text{Na}$ ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) і $_{17}\text{Cl}$ ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$). Один зовнішній електрон натрію може бути легко втрачений, а атом хлору легко може приєднати один електрон. В результаті утворюються дві заряджені частинки Na^+ ($1s^2 2s^2 2p^6$) та Cl^- ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) з повністю завершеними електронними конфігураціями інертних газів неону та аргону відповідно. 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:



що 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*. В молекулах з чисто ковалентним зв'язком ефективні заряди дорівнюють нулю, а в чисто іонних – теоретичному заряду іона. Відношення ефективного заряду до теоретично розрахованого в допущенні, що зв'язок повністю іонний, називається *ступінню іонності* зв'язку. Наприклад, зв'язок в молекулі HF є на 42% іонним.

Переважно 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 приєднається ніяк.

Переважно іонні зв'язки не є ні направленими ні насиченими. Це ясно, тому, що 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. 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. Схематично це зображується наведеною вище діаграмою. В точці *a* починають відчуватися сили притягання, енергія системи зменшується по закону, представленою лінією 2. При достатньому зближенні (точка *b*) вже проявляються сили відштовхування, що швидко зростають при подальшому зближенні. В результаті сумарна енергія системи проходить через мінімум, що і є положенням рівноваги при утворенні хімічного зв'язку.

Наведений малюнок пояснює, що таке довжина і енергія зв'язку.

Таким чином, ми на якісному рівні розглянули утворення ковалентних та іонних типів зв'язку і полярного, що є проміжним випадком. Виділяють ще й інші типи зв'язку:

- Координаційний, або донорно-акцепторний. По суті, це також ковалентний зв'язок, що відрізняється механізмом виникнення. Він утворюється, коли один з атомів (донор) надає для усупільнення свою електронну пару, а інший (акцептор) – свою вільну орбіталь.

Приклади – $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$; $BF_3 + F^- \rightarrow BF_4^-$

- Металічний зв'язок утворюється тоді, коли усупільнені електрони належать не двом атомам, а зразу багатьом – наприклад, цілому кристалу із атомів.

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

Переходимо до квантово хімічних методів вивчення хімічного зв'язку, що базуються на приблизних методах розв'язку рівняння Шредінгера. Приблизних тому, що навіть для таких простих систем, як молекула водню, точні розв'язки принципово не можуть бути одержані. Тому першим застосуванням квантової механіки до хімічного зв'язку був аналіз молекули водню, проведений Гейтлером і Лондоном в 1927 році. Їх приблизне розв'язання рівняння Шредінгера дістала назву

Метод валентних зв'язків

Для молекули водню рівняння Шредінгера в цьому методі записується у вигляді:

$$\nabla_1^2 \Psi + \nabla_2^2 \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (U - E) \Psi = 0 ,$$

де диференціювання за координатами проводиться окремо для кожного електрона, що і відображено наявністю двох операторів Лапласа в лівій частині. При цьому поведінка обох електронів описується однією спільною для них функцією. Щоб знайти цю функцію, необхідно задати вираз для потенціальної енергії U .

В такій системі відштовхуються ядра і електрони, а кожен з електронів притягується до кожного з ядер. Це дає вираз для енергії, що містить 6 складових – два для вкладу енергії відштовхування, а два – притягання:

$$U = \frac{e^2}{R_{ab}} + \frac{e^2}{r_{12}} - \left(\frac{e^2}{r_{a1}} + \frac{e^2}{r_{a2}} + \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{b2}} \right) .$$

Далі використовується таке наближення: приблизною хвильовою функцією системи, що наведена на малюнку, є лінійна комбінація добутків хвильових функцій окремих атомів водню в молекулі. Це записується так:

$$\Psi = \Psi_a(1)\Psi_b(2) \pm \Psi_a(2)\Psi_b(1) .$$

Обидва добутки містять функції двох незалежних атомів водню. Хвильові функції $\Psi_a(1)$ та $\Psi_b(2)$ описують ситуацію, коли електрони 1 і 2 належать своїм власним ядрам a і b , а $\Psi_a(2)$ та $\Psi_b(1)$ утворюються в результаті так званого електронного обміну, коли електрон 2 переходить до ядра a , а електрон 1 до b .

Кожен із добутків не відображає реального стану електронів у двох атомів водню, що зблизились. Електрони відрізнити в принципі неможливо, не можна вказати, якому з двох атомів належить електрон; обидва електрони в рівній мірі належать обом ядрам.

Останній вираз рівноцінний двом хвильовим функціям

$$\Psi_S = \Psi_a(1)\Psi_b(2) + \Psi_a(2)\Psi_b(1)$$

$$\Psi_A = \Psi_a(1)\Psi_b(2) - \Psi_a(2)\Psi_b(1).$$

Одна з них, з індексом s називається симетричною, інша – антисиметричною. Симетрична функція дає залежність потенціальної енергії від відстані між ядрами, що має мінімум. При використанні антисиметричної функції енергія системи при зближенні атомів весь час зростає. Отже, антисиметрична функція не приводить до утворення хімічного зв'язку.

Симетрична ж функція, спільна для обох атомів, описує *електронну пару*. У відповідності до принципу Паулі, ці електрони відрізняються спіновим числом, а три інших квантових числа для однієї і тієї ж хвильової функції співпадають. Це значить, що симетрична функція відображає ситуацію, коли спіни електронів, що взаємодіють, *антипаралельні* – і тільки в такому випадку утворюється зв'язок.

Антисиметрична ж функція описує взаємодію електронів з паралельними спінами. Така система, відповідно до принципу Паулі, нестійка і хімічний зв'язок не утворюється.

Розглянутий метод розрахунку і є основою методу валентних зв'язків.

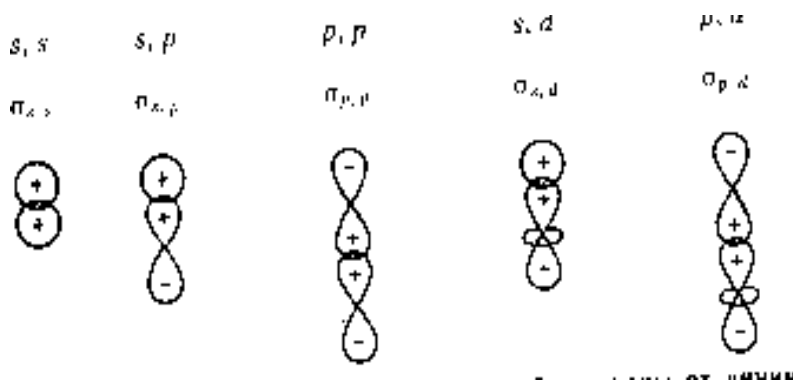
Його основні положення такі:

- 1) Одинарний хімічний зв'язок утворюється спільною електронною парою. Електронна пара – це два електрони, що мають спільну хвильову функцію і антипаралельні спіни.
- 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, співпадуть*. Електронні остови атомів не приймають участі в утворенні хімічного зв'язку.
- 3) Зменшення енергії системи при утворенні ковалентного зв'язку пояснюється силами електростатичної природи: остови атомів притягуються до зони підвищеної електронної густини, що виникає в просторі між атомами при перекриванні орбіталей. Чим більше перекриваються орбіталі, тим міцніший зв'язок.

Якщо два атоми усупільнюють 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.

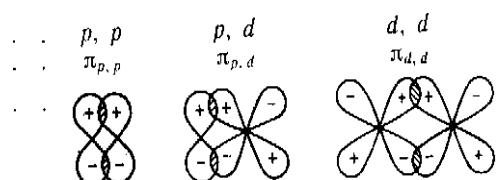
Якщо перекривання атомних орбіталей проходить по між'ядерній осі, то утворюється сигма-зв'язок.

Рис. Варіанти утворення σ -зв'язку:



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

Рис. Варіанти утворення π -зв'язку:



122

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.

Звернемо увагу на одну істотну відмінність між сигма- і пі- зв'язками:

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. Наприклад, атом літію має $2S^1$ електрон - значить, він у сполуках буде одновалентний. Електронна конфігурація зовнішнього рівня у кисню $2s^2 2p^4$ – тут усього 2 неспарених p -електронів, що можуть утворювати 2 зв'язки.

Однак слід враховувати, що атом іноді може перейти у збуджений стан, і число неспарених електронів збільшиться. Проте не завжди всі електрони збудженого атома можуть утворити хімічний зв'язок – це можливо лише тоді, коли вигравш 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 -елекtrонами $2s^2 2p^2$ – 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.

Інший приклад – властивості кисню і сірки, що є повними електронними аналогами: $2s^2 2p^4$ та $3s^2 3p^4$ відповідно. Єдина, але істотна різниця полягає в тому, що в межах зовнішнього електронного рівня сірки є вільний d -підрівень, тоді як у кисню такого підрівня нема. Тому енергетичні затрати для переведення атома сірки в конфігурацію з шести неспарених електронів $3s^1 3p^3 3d^2$ порівняно незначні і сірка може проявляти валентність 6, тоді як кисень проявляє валентність виключно 2.

Бувають випадки, коли ми на практиці одержуємо 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 якраз і досягається, коли замість двох різних видів орбіталей з'являються однакові за формою і енергією.

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. 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, наприклад, в хімії ковалентних сполук вуглецю, тобто в органічній хімії.

Орбіталі d також можуть приймати участь в утворенні гібридних орбіталей. Найбільш важливим випадком є sp^3d^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 орбіталю 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.

Молекулярна хвильова функція 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.

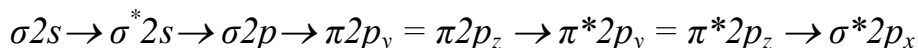
$$\omega = \frac{n_b - n_a}{2}$$

Наприклад, в молекулі водню порядок зв'язку дорівнює 1.

Молекулярні орбіталі, що виникають з атомних $2s$ і $2p$ орбіталей утворюють енергетичну послідовність, зображену на малюнку.

Атомні орбіталі $1s$ не беруть участі в утворенні молекулярних орбіталей.

У відповідності з принципом мінімуму енергії, орбіталі заповнюються в порядку



Це можна зобразити такою діаграмою:

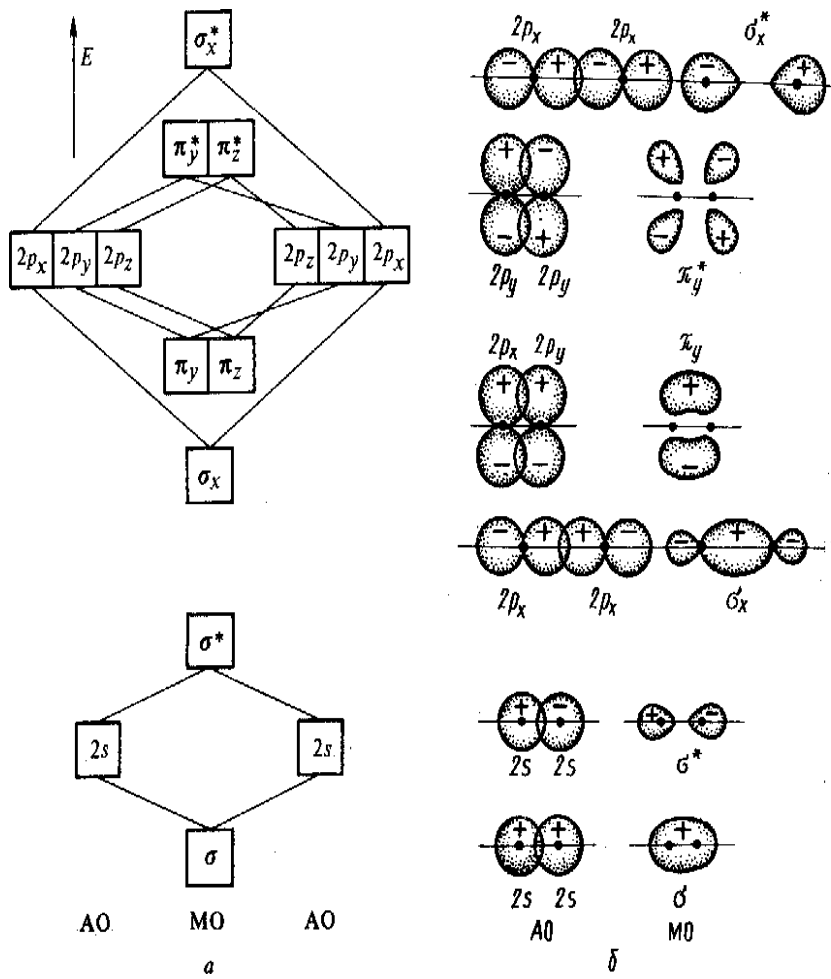


Рис. Енергетична діаграма утворення молекулярних орбіталей.

Однак слід пам'ятати, що енергії $\sigma 2p$ і $\pi 2p$ орбіталей дуже близькі, тому в деяких молекулах вони міняються місцями – орбіталь $\sigma 2p_x$ лежить вище орбіталей $\pi 2p_y$, $\pi 2p_z$. Розглянемо на прикладі застосування методу МО до аналізу зв'язків у двохатомних молекулах 2-го періоду.

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	
Нітроген	$2\text{N}[2s^2 2p^3] \rightarrow \text{N}_2[(\sigma)^2(\sigma^*)^2(\pi_y)^2(\pi_z)^2(\sigma_x)^2]$	3	Молекула діамагнітна – немає неспарених електронів
Оксиген	$2\text{O}[2s^2 2p^4] \rightarrow \text{O}_2[(\sigma)^2(\sigma^*)^2(\sigma_x)^2(\pi_y)^2(\pi_z)^2(\pi_y^*)(\pi_z^*)]$	2	Два неспарені електрони на розпушуючих орбіталях – парамагнітна молекула
Фтор	$2\text{F}[2s^2 2p^5] \rightarrow \text{F}_2[(\sigma)^2(\sigma^*)^2(\sigma_x)^2(\pi_y)^2(\pi_z)^2(\pi_y^*)(\pi_z^*)]$	1	Діамагнітна молекула
Неон	$2\text{Ne}[2s^2 2p^6] \rightarrow \text{Ne}_2[(\sigma)^2(\sigma^*)^2(\sigma_x)^2(\pi_y)^2(\pi_z)^2(\pi_y^*)(\pi_z^*)(\sigma_x^*)^2]$	0	Не утворюється

Метод МО має переваги перед методом ВЗ – він дозволяє передбачити деякі фізичні властивості молекул, що не може метод ВЗ.

Контрольні питання і задачі.

1. Визначте, які орбіталі атомів беруть участь в утворенні хімічних зв'язків у молекулах: а) H_2 ; б) HF ; в) HCl ; г) F_2 ; д) N_2 . Наведіть схеми перекривання атомних орбіталей.

2. Наведіть електронні схеми центральних атомів, визначте наявність та тип гібридизації, наведіть схеми перекривання орбіталей в молекулах: а) H_2S ; б) BeCl_2 ; в) BCl_3 ; г) CH_4 ; д) H_2O ; е) NH_3 ; ж) PH_3 .

3. Поясніть, як утворюються хімічні зв'язки в молекулах: а) C_2H_4 ; б) C_2H_2 . Відповідь дайте відповідно до наведеного нижче плану: електронна схема валентних підрівнів центрального атома, розподіл електронів між σ - та π -зв'язками, тип гібридизації при утворенні σ - зв'язків, схема перекривання атомних орбіталей, при утворенні σ - та π - зв'язків.

4. Поясніть, як утворюється хімічний зв'язок при взаємодії: а) NH_3 та H^+ ; б) H_2O та H^+ . У чому особливість таких зв'язків?

5. Поясніть, проаналізувавши структуру та полярності хімічних зв'язків, чи є полярними молекули: а) H_2O ; б) CO_2 ; в) CH_4 ; г) NH_3 ; д) BCl_3 , е) CO .

6. Знайдіть, використовуючи значення електронегативності, ступінь окислення вказаного елемента в його сполуках: а) оксигену в H_2O , H_2O_2 , BaO_2 , OF_2 , O_2 ; б) карбону в CH_3OH , CH_4 , C_2H_2 , Al_4C_3 ; в) нітрогену в NH_3 , NH_2OH , N_2H_4 , HNO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

5. Будова речовини. Міжмолекулярна взаємодія

Навколо себе бачимо не окремі молекули чи атоми, а **речовину** – газ, рідина, тверде тіло. Що нам дає теорія атома і теорія хімічного зв'язку для розуміння закономірностей поведінки речовини, що складається з дуже багатьох атомів чи молекул? Що стосується **газу**, то тут можна вважати, в якомусь наближенні, що він складається саме з окремих молекул, які взаємодіють тільки механічно, за рахунок зіткнень між собою чи зі стінкою посудини. Тому 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 нема. Відомо, як влаштована молекула, і звідси робимо висновки про деякі фізичні (наприклад, пара- чи діаманетизм) та хімічні властивості.

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.

Кажуть, що в рідині потенціальна та кінетична енергії приблизно спів розмірні за порядком величини. А от у твердому тілі кінетична енергія значно менша, ніж потенціальна енергія взаємодії.

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.

Говорять, що 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**. От саме для такої ідеально впорядкованої системи можемо зробити деякі висновки, користуючись підходом, який застосовували в теорії молекулярних орбіталей.

Для 2-атомної молекули кількість орбіталей подвоюється. Наприклад, в такій молекулі було 6 p - 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.

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. 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.

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:

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 називаємо *металами*.

- 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.

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 збільшується з підвищенням температури. Це і є поведінка, характерна для напівпровідника. Типовими з них є, наприклад, кремній з шириною забороненої зони 1,1 еВ або германій, 0,76 еВ. А от типовий діелектрик алмаз має ширину забороненої зони 5,3 еВ. Вважається, що діелектрик починає проявляти властивості напівпровідника, якщо ширина забороненої зони стає менше 3,2 еВ.

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. 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.

Між іншим, встановили, що 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. 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. 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.

Це і зробив Макс Борн:

$$U_0 = A \frac{Ne^2 z_1 z_2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Вивести це рівняння дуже просто, знаючи, що енергія взаємодії двох іонів, що знаходяться на відстані r_0 , дорівнює роботі, що потрібна для розведення цих іонів на нескінченність, де взаємодії вже нема:

$$E = \int_{\infty}^{r_0} (f_a - f_r) dr = \frac{e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Це буде робота проти алгебраїчної суми двох сил – притягання та відштовхування. Перша задається законом Кулона $f_a = \frac{e^2}{r^2}$. Друга ж обернено пропорційна відстані не в квадраті, а в більш високому показнику ступеня $f_r \sim \frac{1}{r^{n+1}}$. Провівши інтегрування, врахувавши, що в рівновазі сили притягання та відштовхування однакові, помноживши результат на число Авогадро та врахувавши геометрію відносного розміщення іонів у кристалі (константа Маделунга A), одержимо рівняння Борна.

Його можна перевірити експериментально – розрахувавши енергію кристалічної ґратки з термодинамічних даних, користуючись так званім циклом Борна – Габера. 100% іонних речовин нема. Говорять лише про ступінь іонності зв'язку, що завжди менше 100%. Розглянемо, як цей показник розраховується: є полярний зв'язок, електронна хмара зміщено до більш електронегативного атома, і на центрах атомів утворюється якийсь ефективний заряд, що завжди менший, ніж заряд відповідного іона. Ділячи 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 окислення - це є 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 окислення кожного атома. Варто запам'ятати, що ст. о. лужних металів завжди +1, лужноземельних +2, кисню -2, фтору -1.

Приклади: $K_2Cr_2O_7$, $+1 \cdot 2 + 2x - 2 \cdot 7 = 0$; $2x = 14 - 2 = 12$; $x = 6$

$LiMn_2O_4$; $x = (8 - 1)/2 = 3,5$

Таким чином, встановлено про закономірності будови кристалів, де кожен атом зв'язаний з кожним силами ковалентного чи іонного зв'язку. А як бути, коли речовина побудована не так – атоми не перев'язані усі між собою, а складаються з окремих невеликих молекул, наприклад, H_2 , CO_2 тощо? Між такими молекулами 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.

Що ж є причиною ослаблення електричного поля в діелектрику порівняно з вакуумом? А що може ослаблювати накладене електричне поле? Тільки інше поле протилежного напрямку – і нічого іншого. Звідки береться це поле? Очевидно, його створюють заряди, що є в діелектрику. Вільних зарядів там нема, бо інакше це був би не діелектрик, а провідник. Але є *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.

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 ослаблення, 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:

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

Дипольний момент має дві складові. Перша обумовлена тими молекулами, що вже є диполями. 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 *поляризацією*.

Індукційна поляризація виникає з двох причин:

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 втримують речовину в конденсованому стані – в рідкому чи в кристалі.

Ці сили, власне, пояснюються взаємодією диполів – вони притягуються своїми різнойменно зарядженими кінцями, що зменшує енергію системи. Це і є міжмолекулярна взаємодія. Вона, 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. Строго кажучи, 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. Вони, як правило, діють разом – індукційна взаємодія доповнює орієнтаційну. Є іще одна можливість виникнення диполів, що взаємодіють. Вона пояснює наявність міжмолекулярних сил у неполярних середовищах. 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 вид міжмолекулярної взаємодії називається *дисперсійною*.

Хоча – не завжди. 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 прийнято розглядати навіть як самостійний вид хімічного зв'язку – *водневий*.

Контрольні питання і задачі.

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.

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

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.

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

а) крихкі, розчиняються у воді, розчин 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.

6. Елементи хімічної термодинаміки.

Хімічні реакції та інші фізико-хімічні процеси супроводжуються виділенням чи поглинанням енергії. Це питання є вкрай важливим для практики. Проектуючи певний процес чи обладнання для нього, необхідно знати обов'язково, при яких температурах, з якими енергозатратами, в яких умовах необхідно провести той чи інший процес, щоб одержати продукт з економічно вигідним виходом. Для цього складається так званий енергетичний 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 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 із термодинамічних параметрів системи. Якщо після ряду перетворень системи, в результаті яких змінювалися її параметри, вона повертається в початковий стан, такий процес звать *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. Після звершення замкнутого циклу ніщо в світі не міняється, якщо процес оборотний.

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 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 теорія термодинаміки. Розглянемо на прикладі 1 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 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. Зрозуміло, що 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:

Ясно, що зміна внутрішньої енергії відбувається за рахунок *обміну* енергією. Про обмін енергією говорять тоді, коли тіла чи системи взаємодіють, змінюючи свій запас енергії.

Існує дві основні форми обміну енергією. Передача енергії від однієї частини системи до другої у вигляді **теплоти** здійснюється внаслідок неупорядкованого, хаотичного руху молекул, що складають систему. Навпаки, **робота** є результат 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**.

Роботу можна завжди представити як добуток якоїсь інтенсивної величини на приріст екстенсивної:

$F \cdot dl$ - механічна

$P \cdot dV$ робота розширення (різновид механічної)

$E \cdot dq$ електрична

$\sigma \cdot dS$ робота створення поверхні

Для багатьох термодинамічних систем єдиним видом роботи є робота розширення PdV . Підставивши її в вираз першого закону термодинаміки, одержимо:

$$\delta Q = dU + pdV$$

В загальному випадку не можливо одержати кількість теплоти, що перейшла до системи, просто проінтегрувавши останній вираз, тому, що він не є повним диференціалом жодної функції. Є два важливих типи процесів, коли можливо зробити:

Ізохорний процес, $V = const, \delta Q = dU$ 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 теплоти дорівнює приросту нової функції стану системи

$$H = U + pV$$

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

$$Q_p = \Delta H$$

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

Тепловий ефектом 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 ми бачимо, що тепловий ефект може бути строго визначений або при постійному об'ємі, або при постійному тиску.

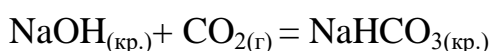
Існує два види теплових ефектів - Q_V і Q_p . Зв'язок між ними очевидний:

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

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

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

Приклад. Знаючи, що тепловий ефект процесу



за стандартних умов $\Delta H^{\circ}_{298} = -127.3$ кДж/моль, розрахувати тепловий ефект цього процесу при постійному об'ємі.

Розв'язок . З рівняння знаходимо, що $\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$. Оскільки в результаті реакції поглинається один моль газу, тобто $\Delta n = -1$, то $\Delta U = -127.3 - (-1) \cdot 8.314 \cdot 10^{-3} \cdot 298.15 = -124.8$ кДж/моль.

В практиці лабораторної та промислової хімії значно частіше доводиться здійснювати реакції при постійному тискові, ніж при постійному об'ємі. Тому ми будемо в основному приділяти увагу першим, маючи на увазі, що завжди можна термодинамічні характеристики процесу, визначені для ізобарних умов, перерахувати для ізохорних.

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 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.

Значення закону Гесса для термохімії полягає в тому, що він дозволяє, *знаючи теплові ефекти одних хімічних реакцій, розраховувати теплові ефекти інших хімічних реакцій з участю тих самих речовин.*

Наприклад, для розрахунку теплового ефекту реакції утворення монооксиду вуглецю з елементів необхідно:



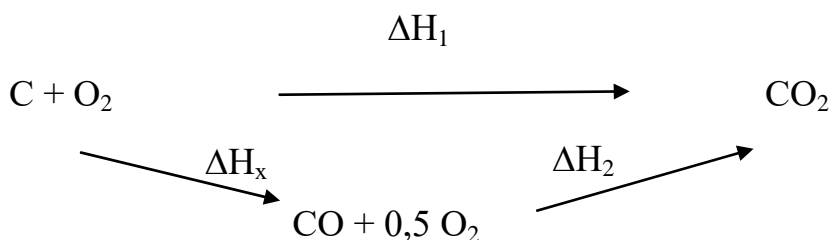
Таку реакцію в чистому вигляді здійснити практично неможливо, тому, що завжди утвориться якась певна кількість диоксиду.

Однак можна провести такі реакції



Знак “-“ означає, що ентальпія системи зменшується, теплота, значить, виділяється із системи і ці реакції є екзотермічними.

А тепер складемо схему двох можливих шляхів утворення CO_2 :



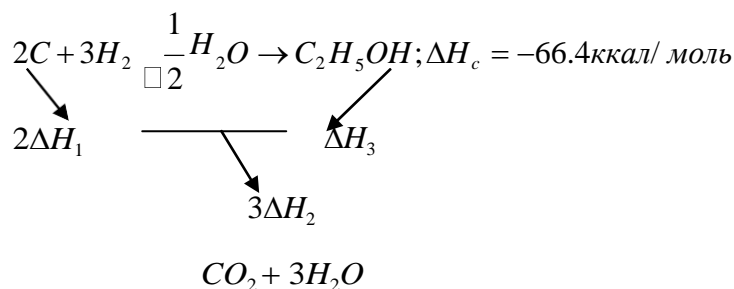
Звідси видно, що $\Delta H_1 = \Delta H_x + \Delta H_2$, звідки

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -393.5 - (-283.5) = -110.5 \text{ кДж/моль}$$

Нарешті, закон Гесса 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. Тому, наприклад, для Cl_2 $\Delta H^\circ_{298} = 0$, але оскільки утворення атомарного хлору з молекулярного потребує енергетичних затрат, то для Cl $\Delta H^\circ_{298} = 121.3 \text{ кДж/г-атом}$, тобто для одержання одного грам-атому хлору за стандартних умов треба витратити 121.3 кДж тепла.

Ці величини для найбільш поширених сполук, органічних і неорганічних, зведені в таблиці. Але слід пам'ятати, що переважна більшість цих даних

одержана саме розрахунковим шляхом з термодинамічних циклів. Наприклад, для етилового спирту ніхто й ніколи таку реакцію не здійснив.



А теплота утворення розрахована за наведеним вище циклом:

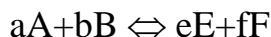
$$\Delta H_c + \Delta H_3 = 2\Delta H_1 + 3\Delta H_2$$

$\Delta H_3 = -327,9$ ккал/моль, як і інші теплоти згоряння, легко визначаються

експериментально.

Існують таблиці термодинамічних величин, якими користуються при термодинамічних розрахунках.

Розглянемо реакцію



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

$$\Delta H_{\text{хім.р}}^\circ = \sum(n_i \Delta H_{f,i}^\circ)_{\text{прод.}} - \sum(n_i \Delta H_{f,i}^\circ)_{\text{реар.}}$$

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)

Приклад Знайти за стандартних умов тепловий ефект реакції розкладу нітрату срібла $2\text{AgNO}_3(\text{кр.}) = 2\text{Ag} + 2\text{NO}_2(\text{г.}) + \text{O}_2$.

Розв'язок.

В таблицях термодинамічних величин знаходимо величини ΔH° учасників процесу:

	$\text{AgNO}_3(\text{кр.})$	Ag	$\text{NO}_2(\text{г.})$	O_2
ΔH°_{298} , кДж/моль	-124.52	0	34.19	0

Згідно з рівнянням (1.14), $\Delta H^\circ_{\text{хім.р}} = 2 \cdot 34.19 - 2 \cdot (-124.52) = 317,42$ кДж/моль

Таким чином, маючи таблиці термодинамічних величин, можливо розрахувати тепловий ефект реакції при стандартних умовах.

А 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, то 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* ($\text{Дж/кг}\cdot\text{K}$) або *молярною* ($\text{Дж/моль}\cdot\text{K}$) 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, а 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). Вони визначаються як похідні:

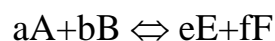
$$C_v = (\partial U / \partial T)_v, \quad C_p = (\partial H / \partial T)_p$$

Оскільки $H = U + pV$, то для ідеального газу ($pV = RT$) різниця між ізобарною та ізохорною теплоємностями дорівнює газовій сталій:

$$C_p - C_v = R$$

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



то зміна теплоємності внаслідок проходження процесу визначається за рівнянням:

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

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

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

Приклад 1. Розрахувати при стандартній температурі зміну теплоємності системи, в якій відбувається реакція $2\text{AgNO}_{3(\text{кр.})} = 2\text{Ag} + 2\text{NO}_{2(\text{г.})} + \text{O}_2$

Розв'язок:

Згідно з таблицями термодинамічних величин, теплоємності учасників реакції дорівнюють:

	AgNO ₃ (кр.)	Ag	NO ₂ (г.)	O ₂
C ^o _{p,298} , Дж/(моль·К)	93.05	25.44	36.66	29.370

Звідси $\Delta C^o_{\text{хім.р.}} = 2 \cdot 25.44 + 2 \cdot 36.66 + 29.37 - 2 \cdot 93.05 = -32.53$ Дж/(моль·К).

Таким чином, в той час, коли теплоємність речовини C^o_p завжди >0, зміна теплоємності ΔC^o_p може бути як >0, так і <0, або ≈0.

Залежність теплового ефекту хімічної реакції від температури

З рівняння випливає, що $d\Delta H = \Delta C_p dT$. Інтегруючи це рівняння від T₁ до T₂, знаходимо

$$\Delta H^o_{T_2} = \Delta H^o_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C^o_p dT$$

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

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

$$\Delta H^o_T = \Delta H^o_{298} + \int_{298}^T \Delta C^o_p dT$$

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^o_p не залежить від температури, тоді рівняння набуде вигляду:

$$\Delta H^o_T = \Delta H^o_{298} + \Delta C^o_{p,298}(T-298)$$

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

Температурна залежність теплоємності в деяких випадках може бути розрахована 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:

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

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.

Приклад 2. Розрахувати теплоємність CO₂ при 400 К.

Розв'язок:

В таблицях термодинамічних величин знаходимо коефіцієнти рівняння (1.17): $a=44.14$; $b \cdot 10^3 = 9.04$; $c' \cdot 10^{-5} = -8.53$. Звідси: $C_{p,400(\text{CO}_2)} = 44.14 + 9.04 \cdot 10^{-3} \cdot 400 - 8.53 \cdot 10^{-5} / 400^2 = 42.42$ Дж/(моль·К).

Розрахункова формула:

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \int_{T_{298}}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2}) dT$$

В цьому рівнянні Δa , Δb ...- це алгебраїчна сума коефіцієнтів в рівнянні температурної залежності теплоємності. Так, наприклад, зміна коефіцієнта "с" внаслідок реакції розраховується за формулою $\Delta c = (e c_E + f c_F) - (a c_A + b c_B)$, де a,b,c,d - стехіометричні коефіцієнти рівняння хімічної реакції.

У тих випадках, коли для всіх учасників процесу є дані з середньої теплоємності при необхідних температурах, досить точний розрахунок теплового ефекту хімічної реакції при даній температурі може бути проведений за значно простішим рівнянням:

$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{298} + \Delta \overline{C}_T (T - 298)$$

де $\Delta \overline{C}_T$ - зміна середньої теплоємності системи при температурі T, що розраховується за формулою.

Приклад 3. Розрахувати наближене та точне значення теплового ефекту реакції $2\text{H}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}_{(г)}$ при 700 К.

Розв'язок:

Для зручності розрахунків зведемо необхідні дані, що взяті з довідників термодинамічних властивостей, в таблицю:

Властивість	Сполука			
	H_2	CO	$\text{CH}_3\text{OH}_{(г)}$	Δ
$\Delta H^0_{f,298}$, кДж/моль	0	-110.53	-201.00	-90.47
$C^0_{p,298}$, Дж/(моль·К)	28.83	29.14	44.13	-42.67
A	27.28	28.41	15.28	-67.69
$b \cdot 10^3$	3.26	4.10	105.20	94.58
$c \cdot 10^6$	-	-	-31.04	-31.04
$c' \cdot 10^{-5}$	0.5	-0.46	-	-0.54
\overline{C}_{700} , Дж/(моль·К)	29.15	30.24	59.64	-0.25
S^0_{298} , Дж/(моль·К)	130.52	197,55	239.76	-218.83*
ΔG^0_{298} , Дж/моль	0	-137.15	-162.38	-25.23*

Точний розрахунок за рівнянням:

$$\Delta H^{\circ}_{700} = -90.47 \cdot 10^3 - 67.69 \cdot (700-298) + (94.58 \cdot 10^{-3} / 2)(700^2 - 298^2) - (31.04 \cdot 10^{-6} / 3)(700^3 - 298^3) + (-0.54 \cdot 10^5)(1/700 - 1/298) = -90.47 \cdot 10^3 - 27211 + 189731 - 3275 + 104 = -101880 \text{ Дж/моль} = -101.88 \text{ кДж/моль}.$$

Різниця між наближеним та точним значеннями теплоти процесу може здаватись малою - порядку 5%, але якщо проводити цей процес у промисловому варіанті, то різниця в 6 кДж/моль, перерахована на багатотоннажне виробництво, може досягнути досить значної величини.

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. Але є одне дуже важливе питання, на яке 1-й закон відповіді не дає. Це питання про напрямок протікання процесу: як записана нами реакція буде протікати, як процес досягне стану рівноваги, які процеси взагалі можливі і при яких обставинах.

Другий Закон

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.

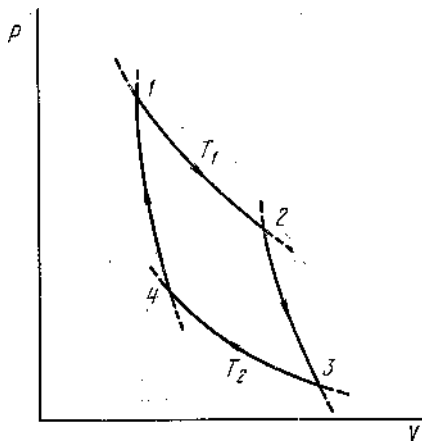


Рис. Цикл Карно.

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.

Оце 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 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 і 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 **ентропія**.

Ось як ця функція з'являється.

Розглянемо вираз першого закону термодинаміки для якогось оборотного процесу за участю ідеального газу.

$$\delta Q_r = dU + pdV$$

Цей вираз не є повним диференціалом жодної функції. Згадайте критерій для цього – застосовуючи його, маємо $\frac{\partial(1)}{\partial V} = 0; \frac{\partial p}{\partial U} \neq 0$. Але якщо розділимо

обидві частини рівності на абсолютну температуру і згадаємо, що $dU = C_v dT$, а

$$\frac{p}{T} = \frac{R}{V}, \text{ то одержимо}$$

$$\frac{\delta Q_r}{T} = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = C_v d \ln T + R d \ln V = d(C_v \ln T + R \ln V) = dS$$

Це і є повний диференціал нової функції стану, ентропії. Таким чином, для ідеального газу знайшли інтегруючий множник, що перетворює диференціальний вираз 1-го закону термодинаміки у повний диференціал нової функції стану – цей множник є величиною, оберненою абсолютній температурі.

Це справедливо не лише для ідеального газу, а й для будь-якої іншої системи.

Одне з формулювань, що належить Каратеодорі (математик і термодинамік грецького походження):

Існує інтегруючий множник, що перетворює диференціальний вираз першого закону термодинаміки у повний диференціал функції стану – ентропії – і цей множник дорівнює оберненій температурі.

Аналітичний вираз другого закону термодинаміки

Отже, об'єднаний вираз 1-го і 2-го законів термодинаміки буде

$$dS = \frac{1}{T} (dU + \delta A), \text{ або } TdS = dU + \delta A$$

В оборотному процесі зміна ентропії дорівнює *приведеній теплоті*

$$dS = \delta Q / T$$

А що в необоротному процесі?

Розглянемо різницю між ними на прикладі розширення газу в циліндрі з поршнем без тертя.

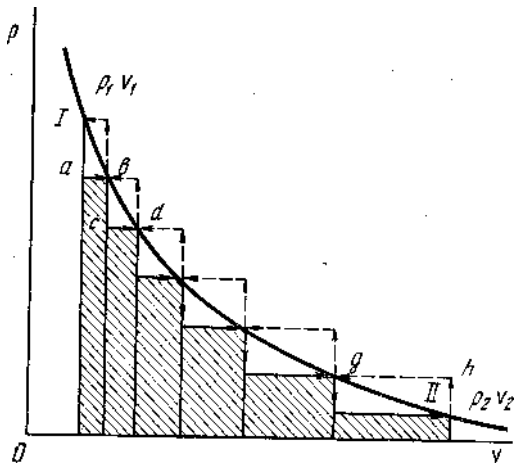


Рис. Ізотермічний процес розширення – стиснення газу.

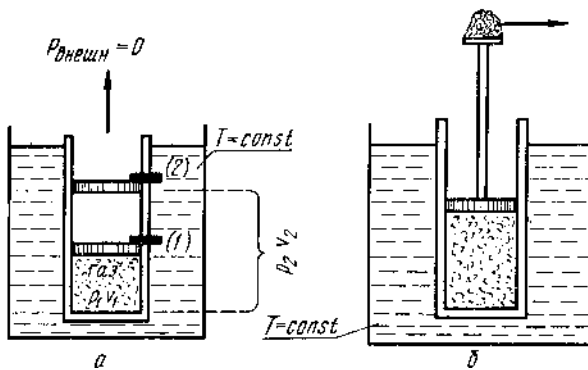


Рис. Рівноважний процес розширення – стиснення газу.

З наведеної побудови ясно, що робота необоротного процесу завжди менша, ніж оборотного:

$$A_{ir} < A_r$$

Тому $\Delta U + A_r > \Delta U + A_{ir}$, або $\Delta U + A_r > Q$, чи $dU + \delta A_r > \delta Q$. Оскільки ентропія є функцією стану, то її зміна не залежить від того, як проведений процес (оборотний він чи ні). Тому 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.

На відміну від енергії, вона не зберігається у ізолюваних системах, і це можливо, трохи утруднює розуміння її фізичного смислу. В курсах статистичної фізики ентропія визначається через так звану термодинамічну ймовірність через кількість варіантів розподілу частинок за енергіями у тілі. Варто вказати тільки не зовсім строге, але дуже наглядне пояснення ентропії як *міри порядку в системі*. 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. Якщо всесвіт в цілому вважати ізолюваною системою, то одержимо знамениту формулу Клаузіуса:

Енергія всесвіту постійна, ентропія всесвіту зростає.

В ізолюваних системах останній вираз є критерієм самочинного протікання процесу – щоб дізнатися, чи буде певний уявний процес протікати в дійсності, треба підрахувати, як зміниться ентропія в результаті його проходження, а потім робити висновок – якщо ця зміна матиме знак +, відповідно процес можливий, якщо ж навпаки – то ні.

Більшість реальних систем не є ізольованими. Для хімії найбільше значення мають системи закриті, що обмінюються з навколишнім середовищем енергією.

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

На основі цього співвідношення виводяться нові критерії для напрямку протікання процесу. Застосування 2-го закону термодинаміки до *відкритих* систем: Клаузіус запропонував такий запис нерівності:

$$dS = \frac{\delta Q_{ext}}{T} + \frac{\delta Q_{int}}{T}$$

де другий член – якась уявна величина, що була названа некомпенсованою теплотою, а перший – це реальна теплота, підведена ззовні.

Пізніше цю рівність стали записувати як *баланс ентропії* для відкритої системи:

$$dS = dS_e + dS_i$$

Зміна ентропії відкритої системи дорівнює ентропії, внесений ззовні потоками енергії і речовини, плюс ентропія, що виникає в системі в результаті необоротних процесів.

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, то одержуємо інший критерій:

$dU + pdV - TdS < 0$, або $d(H - TS) < 0$, 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 цікаві. Розрахувавши її, визначили б, яку кількість електричної енергії можна було б отримати з того чи іншого можливого хімічного процесу.

Тому варто позначити всі види роботи, за винятком роботи розширення, як *корисну роботу* $\delta A'$, і проаналізувати, що вийде, якщо її проаналізувати на основі наших знань законів термодинаміки.

Запишемо формулу 1-го закону у вигляді

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

Як встановлено раніше, максимальною є робота, якщо процес оборотний;
для нього

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

$$-\delta A'_M = dU + pdV - TdS$$

При $V = const, T = const$ права частина – це буде повний диференціал енергії Гельмгольца

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

При $p = const, T = const$ 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 зовнішнє 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 зовнішнім середовищем:

$$-A'_M = \Delta Z; V, T = const$$

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

$$-A'_M = \Delta G; p, T = const$$

Варто запам'ятати:

- 1) Зміна енергій Гельмгольца і Гіббса є критеріями самочинного протікання процесів в закритих системах. Перша завжди негативна і 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 якраз 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 моля сполуки при стандартних умовах. Чим же вони корисні для практики?

Умова самовільного протікання реакції – реакція йде в сторону зменшення енергії Гіббса системи. Що це значить? Це значить, що записується рівняння реакції, то можливо оцінити, чи піде вона таким чином, як записано. В кінці реакції енергія Гіббса системи буде менша, ясно, коли енергія Гіббса продуктів реакції буде менша, ніж для вихідних речовин:

$$v_1A_1 + v_2A_2 = v_3A_3 + v_4A_4 \quad \Delta G_{st} = v_3\Delta G_3 + v_4\Delta G_4 - v_1\Delta G_1 - v_2\Delta G_2 \\ = \sum v_i \Delta G_i < 0$$

Або іншими словами, можливо підрахувати зміну енергії Гіббса для всієї реакції, і якщо вона виявиться від'ємною, то значить, ця реакція термодинамічно можлива при стандартних умовах. Це є найпростіший термодинамічний розрахунок можливого напрямку реакції – для стандартних умов.

Розрахунок буде дещо складніший, якщо оцінюють напрямок реакції при якійсь певній температурі, що відрізняється від стандартної. Тут також 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.

1. Використовуючи дані таблиці додатків, складіть термохімічне рівняння реакції утворення NO. Скільки енергії виділяється або поглинається, якщо внаслідок реакції утворюється 5,6 л оксиду нітрогену (II) за н.у.

2. Складіть рівняння реакції утворення аміаку з простих речовин. Розрахуйте стандартну ентальпію утворення NH_3 , якщо відомо що при взаємодії 112 л азоту з воднем з утворенням аміаку виділяється 460 кДж.

3. Використовуючи дані таблиці, складіть термохімічне рівняння реакції утворення Al_2O_3 . Скільки енергії виділяється або поглинається, якщо внаслідок реакції утворюється 306 г оксиду алюмінію.

4. Складіть термохімічне рівняння реакції згоряння C_2H_2 , використовуючи дані таблиці. Екзо- чи ендотермічною є реакція?

5. Як та чому змінюється ентропія системи при таких перетвореннях:
а) лід \rightarrow вода; б) водяна пара \rightarrow вода; в) $\text{C(тв.)} + 2\text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{г.}); \text{г) } 2\text{O}_3(\text{г.}) \rightarrow 3\text{O}_2(\text{г.});$
д) $\text{e(тв.)} + 1/2 \text{O}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{FeO(тв.)};$ е) $\text{H}_2(\text{г.}) + 1/2 \text{O}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{H}_2\text{O(г.)}.$

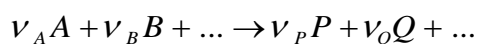
6. Використовуючи дані таблиці, підтвердить можливості перебігу реакції $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{к}) = \text{N}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ Не виконуючи обчислень, визначте, як змінюється ентропія реакції.

7. Використовуючи дані таблиці, розрахуйте значення ΔG° реакції $2\text{KNO}_3(\text{к}) = 2\text{KNO}_2(\text{к}) + \text{O}_2(\text{г})$ та визначте напрямок її перебігу, не використовуючи обчислень, визначте, як змінюється ентропія реакції в обраному Вами напрямку. Аналізуючи рівняння, яке зв'язує зміни енергії Гіббса, ентальпії та ентропії, зробіть висновки, чи буде підвищення температури сприяти перебігу реакції в цьому напрямку.

7. Хімічна кінетика

Кожен природний процес, будь – які хімічні реакції протікають в часі – одні швидше, інші повільніше. Термодинаміка не в змозі 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:



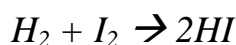
Цей запис означає, що коли витрачається, скажімо, ν_A молів реагенту А, то утворюється ν_P молів продукту Р та ν_Q молів продукту Q; при цьому також витрачається ν_B молів реагенту В ... Такий запис, що зв'язує число молів реагентів з числом кінцевих продуктів, що утворилися, називається *стехіометричним 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. Математично – це похідні від концентрацій учасників реакції за часом: реагентів зі знаком мінус, бо вони витрачаються, а продуктів – зі знаком плюс, бо вони утворюються. А щоб визначена таким чином швидкість не залежала від вибору конкретної речовини (учасника реакції), то ці похідні домовилися ділити на відповідний стехіометричний коефіцієнт:

$$w = - \frac{1}{\nu_A} \frac{dC_A}{dt} = - \frac{1}{\nu_B} \frac{dC_B}{dt} = \dots = \frac{1}{\nu_P} \frac{dC_P}{dt} = \frac{1}{\nu_Q} \frac{dC_Q}{dt} = \dots$$

Визначивши таким чином швидкість хімічної реакції, поспробуємо визначити, від яких факторів вона залежить.

Швидкість реакції залежить від концентрації реагентів, температури і наявності каталізатора.

Визначимо деякі основні поняття, якими оперує теорія хімічної кінетики. На прикладі більш простої реакції, яка протікає в газовій фазі - утворення йодистого водню з молекулярного водню та парів йоду:

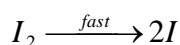


Якщо взяти суміш з рівних об'ємів водню та парів йоду, запаяємо в герметичну ампулу та підігріємо до 450°C, то з часом концентрації вихідних компонентів будуть падати, а в суміші з'явиться продукт, йодистий водень, концентрація якого зростатиме в часі.

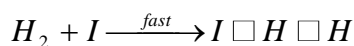
В більшості хімічних реакцій перетворення реагентів у продукти не проходить напряду, у відповідності до стехіометричного рівняння, а через ряд проміжних стадій, які називають *елементарними стадіями*. Повну послідовність елементарних стадій називають *механізм реакції*.

Наприклад, остання реакція містить такі елементарні стадії:

- 1) Швидка реакція дисоціації I₂ 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 веде, 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:



Однак, строго кажучи, 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 малоймовірні, але трапляються реакції, що йдуть шляхом 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,



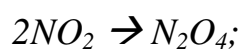
то швидкість цієї реакції виражається формулою *закону діючих мас*, що був відкритий в 60-х роках 19 ст. Гульдбергом і Вааге:

$$w = kC_A^a C_B^b$$

Тобто, *швидкість реакції пропорціональна добутковій концентрації 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 можна записати 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 одно стадійною. Такою є, наприклад, реакція димеризації двооксиду азоту:



швидкість її описується кінетичним рівнянням

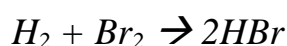
$$w = kC_{NO_2}^2$$

Іноді кінетичне рівняння відповідає закону діючих мас і для багатостадійної реакції – зокрема, це справедливо для реакції:

$$w = kC_{H_2} C_{I_2}$$

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

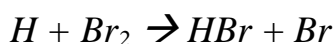
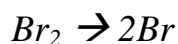
Наприклад, реакція взаємодії водню з бромом,



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 броду, що далі породжують собі подібні активні частинки (їх називають вільними радикалами), і виникає ланцюг реакцій, що поширюється як правило дуже швидко.

Повернемося, однак, до більш простих кінетичних рівнянь. 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.

Слід пам'ятати, що в загальному випадку використання закону діючих мас для запису кінетичного рівняння складних реакцій і для розрахунків швидкості – як правило, призводить до хибних 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 зрозумілий, 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. Враховуючи 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 Максвелла – 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 смисл 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.

З цієї побудови видно, що 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 затрати енергії, що покривається за рахунок енергії зіткнень молекул реагентів.

Отже, енергія активації – це висота бар'єра, через який потрібно перейти, щоб з реагентів утворилися продукти. Швидкість реакції напряду залежить від висоти цього бар'єру згідно рівняння Арреніуса.

Рівняння Арреніуса можна записати в диференційній формі

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

Інтеграл цього рівняння в межах від T_1 до T_2 , в яких енергія активації не залежить від температури, дає

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Якщо різниця температур невелика, скажімо, порядку 10°C , то приблизно справедливо

$$\lg \frac{k_{T+\Delta T}}{k_T} = \frac{E\Delta T}{2,3RT^2}$$

Енергія активації хімічної реакції має порядок $60 - 100$ кДж/моль. Підставивши, наприклад, $E \sim 8 \cdot 10^4$ Дж/моль, $\Delta T \sim 10\text{K}$, $R \sim 8,3$ Дж/мольК, $T \sim 330\text{K}$, одержимо

$$\lg \frac{k_{T+\Delta T}}{k_T} \approx 0.42;$$

$$\frac{k_{T+\Delta T}}{k_T} \approx 2.6$$

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 іще, 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 сумарна 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. Тому наука про

каталіз є великим розділом хімії, якій присвячено багато підручників та монографій.

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 цінною 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.

Особливо значною є роль каталізаторів у процесах, що протікають в живих організмах. Тут каталізатори називаються ферментами. Вони можуть збільшувати швидкість біохімічних реакцій в багато мільйонів разів.

Слід відмітити, що ферментативні реакції формально не описуються рівнянням Арреніуса – їх швидкість спочатку збільшується зі зростанням температури, потім проходить через максимум і далі знижується. Це пов'язано з порушенням структури (термодеструкцією) білкових молекул ферментів при підвищених температурах.

Контрольні питання і задачі.

1. Для реакцій: а) $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$; б) $2\text{NOCl} = 2\text{NO} + \text{Cl}_2$; в) $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$; наведіть математичний вираз закону діючих мас та розрахуйте, у скільки разів збільшиться швидкість реакції при: збільшенні концентрації оксиду нітрогену (II) в 3 рази; підвищенні тиску в 3 рази.

2. У скільки разів треба знизити тиск, аби швидкість реакції



3. Відповідно до закону діючих мас складіть математичний вираз швидкості прямої та зворотної реакцій $2\text{CO}_{(\Gamma)} + \text{O}_{2(\Gamma)} = 2\text{CO}_{2(\Gamma)}$. Як і у скільки разів зміниться швидкість прямої реакції, якщо концентрацію кожного компонента збільшити у 5 рази?

4. Відповідно до закону діючих мас складіть математичний вираз швидкості прямої та зворотної реакцій $2\text{P}_{(\text{К})} + 5\text{Cl}_{2(\Gamma)} = 2\text{PCl}_{5(\Gamma)}$. Як і у скільки разів зміниться швидкість прямої реакції при зниженні тиску в системі у 2 рази?

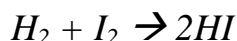
5. У скільки разів збільшиться швидкість реакції при підвищенні температури на 40°C , якщо $\gamma = 3$?

6. На скільки градусів треба знизити температуру в системі, аби швидкість реакції зменшилася в 64 рази ($\gamma = 4$)?

7. Тривалість реакції при 300К становить 640 хвилин. Скільки часу буде потрібно для проходження реакції при температурі $T=350\text{К}$, якщо температурний коефіцієнт швидкості γ цієї реакції дорівнює двом?

8. Хімічна рівновага

Розглядаючи кінетику реакції взаємодії йоду з воднем



ми побудували приблизно такі кінетичні криві залежності концентрацій компонентів, якщо вихідна суміш складалася лише з однакових кількостей водню і пари йоду:

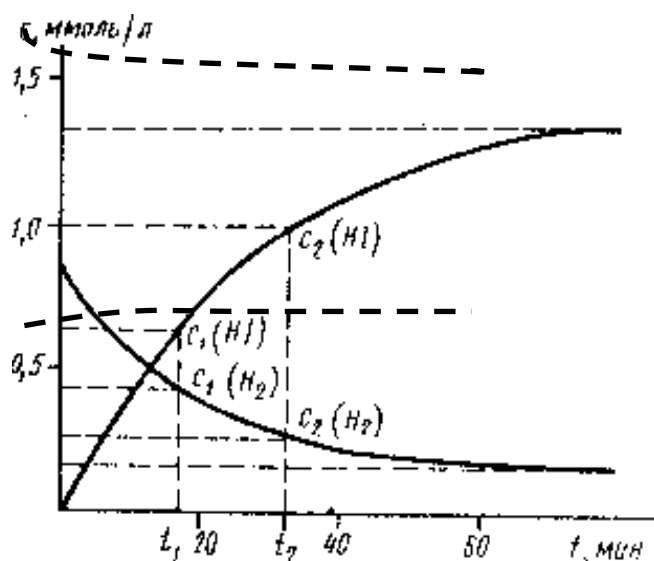
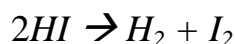


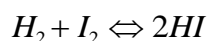
Рис. Залежність концентрації від часу.

Концентрації йоду і водню не прямують до нуля, а набувають якогось граничного значення, що потім у часі вже не змінюється. Якщо тепер візьмемо чистий йодистий водень і нагріємо його до такої ж температури, то в суміші з'являться пари йоду – частина HI розкладеться:



Якщо взяти таку ж кількість речовини в перерахунку на йод та водень, як і в попередньому випадку, то одержимо б такий хід залежності концентрацій від часу, як показано пунктирними кривими. Концентрації компонентів з часом встановилися б точно такими ж – тільки підійшли б до них «з іншого боку».

Реакція утворення йодоводню протікає не лише в прямому, але й у зворотному напрямку. Такі реакції називаються оборотними і записуються так:



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

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

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

В такому випадку

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

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

Кінетичне рівняння закону діючих мас можна записати із стехіометричного рівняння далеко не завжди. А от *константу рівноваги* оборотної реакції ***завжди*** можна записати із відповідного сумарного рівняння процесу. Це можна 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 добутоків концентрацій продуктів реакції, взятих в степенях, що дорівнюють їх стехіометричним коефіцієнтам, до добутку концентрацій реагентів, також взятих у степенях, що дорівнюють їх стехіометричним коефіцієнтам, є сталою величиною, що називається **константою рівноваги** реакції.

Звичайно, 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 цю зовнішню дію зняти – відновити попередні умови – тоді система повернеться в попереднє положення рівноваги.

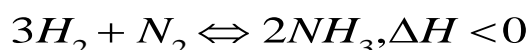
Як же зміщується положення рівноваги під впливом якоїсь зовнішньої дії? Ну, наприклад, можливо відвести чи навпаки, додати певний компонент, зменшити чи збільшити зовнішній тиск, підвести чи відібрати якусь кількість теплоти – як в таких випадках буде реагувати система, що знаходиться в рівновазі?

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

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

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.

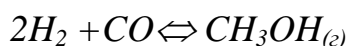
По-друге. Вихід аміаку можна підвищити, якщо відводити аміак з реакційної зони – таким чином зміщується рівновага вправо, примусово знижуються концентрацію продукту.

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 дуже вже 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. Цей спосіб потребує колосальних енергетичних і капітальних затрат.

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

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

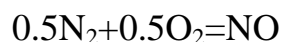


проходження процесу веде до зменшення тиску, оскільки три молі газоподібних реагентів утворюють один моль газоподібного продукту реакції, що веде до зменшення тиску. Тому збільшення тиску сприяє зсуву рівноваги в бік утворення метанолу. Звичайно, при цьому константа рівноваги K_p залишається сталою.

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, зсувається рівновага вправо, і навпаки – коли вводимо в реакційну суміш продукт реакції. Виводячи з суміші продукти, також зсувається рівновага вправо.

Візьмемо іншу можливу реакцію фіксації атмосферного азоту



і розрахуємо зміни Гіббсової енергії системи при кількох температурах: 298, 500, 1000, 1500 та 2000 К.

В таблиці термодинамічних величин знаходимо:

	N ₂	O ₂	NO	Δ
ΔH ⁰ _{f,298} , кДж/моль	0	0	91.26	91.26
S ⁰ ₂₉₈ , Дж/(моль·К)	191.5	205.04	210.64	12.37
C ⁰ _{p,298} , Дж/(моль·К)	29.12	29.37	29.86	0.615

Отже, для цієї реакції ΔH⁰₂₉₈ = 91.26 кДж/моль

$$\Delta S^{\circ}_{298} = 210.64 - (0.5 \cdot 191.5 + 0.5 \cdot 205.04) = 12.37 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

$$\Delta C_p = 29.86 - (0.5 \cdot 29.12 + 0.5 \cdot 29.37) = 0.615 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

Далі розраховуємо при кожній температурі

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta c_p (T - 298)$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \Delta c_p \ln \frac{T}{298}$$

і підставляємо в формулу для зміни енергії Гіббса

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \Delta c_p (T - 298) - T\Delta c_p \ln \frac{T}{298}$$

Підставляючи в це рівняння ті дані, що порахували, знаходимо

T, К	298	500	1000	1500	2000
ΔG ⁰ _T , кДж/моль	87.5	85.0	78.6	72.0	65.2

ΔG⁰_T має додатні значення, хоча і зменшуються з ростом температури.

Отже, висновок, що реакція азоту киснем *термодинамічно неможлива* навіть при дуже високих температурах.

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 окислення азоту можлива, і вона протікає при дуже високих температурах, але з дуже низькими виходами, тому, що в рівноважній суміші оксиду буде мало. Розберемо 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 означає, що сума енергій Гіббса продуктів реакції дорівнює сумі цих енергій для вихідних речовин, якщо рівновага встановилася.

Візьмемо 1 моль якоїсь речовини, що є в рівноважній суміші у газовому стані, і будемо вважати, що газ ідеальний. Позначимо енергію Гіббса цього моля газу як \bar{G} .

Ця величина визначається формулою

$$\bar{G} = H - TS = U + pV - TS$$

Візьмемо повний диференціал цього виразу, вважаючи, що \bar{G} залежить від усіх виписаних величин:

$$d\bar{G} = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

Але з об'єднаної формули 1 та 2 законів термодинаміки відомо, що

$$TdS = dU + pdV,$$

тому

$$d\bar{G} = Vdp - SdT$$

Це рівняння, що є повним диференціалом енергії Гіббса, представленої як функції тиску та температури, є надзвичайно важливим за своїми наслідками для теорії рівноваги.

Ну, по-перше, якщо температура постійна, то

$$dG = Vdp = RT \frac{dp}{p}$$

Проінтегрувавши цей вираз, одержимо

$$\bar{G} = \bar{G}^0 + RT \ln p ,$$

де \bar{G}^0 - константа інтегрування, що називається *хімічний потенціал*. *Хімічний потенціал – це стандартна величина енергії Гіббса 1 моля якоїсь речовини при тиску 1*. Можливо його записати для кожного компонента якоїсь газової суміші – тоді в формулу буде входити парціальний тиск компонента.

Розглянемо тепер якусь газову реакцію $aA + bB \Leftrightarrow cC + dD$.

Вважаємо, що система не перебуває в стані рівноваги, і реакція зробила один пробіг. Тоді зміна вільної енергії Гіббса системи може бути порахована просто як алгебраїчна сума молярних енергій Гіббса

$$\Delta G = c\bar{G}_C + d\bar{G}_D - a\bar{G}_A - b\bar{G}_B$$

або

$$\Delta G = c\bar{G}_C^0 + cRT \ln p_C + d\bar{G}_D^0 + dRT \ln p_D - a\bar{G}_A^0 - aRT \ln p_A - b\bar{G}_B^0 - bRT \ln p_B$$

Якщо тепер об'єднати всі члени з логарифмами та провести прості алгебраїчні перетворення, то одержимо

$$\Delta G = (-a\bar{G}_A^0 - b\bar{G}_B^0 + d\bar{G}_D^0 + c\bar{G}_C^0) + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \Delta G^0 + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$

Величина ΔG^0 , що дорівнює зміні енергії Гіббса реакції при початкових парціальних тисках усіх компонентів, називається **стандартною**, що і позначається символом "°". В стані рівноваги $\Delta G = 0$, а парціальні тиски компонентів приймуть інші значення, що відрізнятимуться від початкових. Тоді

$$-\Delta G^0 = a\bar{G}_A^0 - b\bar{G}_B^0 + d\bar{G}_D^0 - c\bar{G}_C^0 = RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} = RT \ln K$$

Отак встановили, що вираз під логарифмом, коли система знаходиться в рівновазі, є не чим іншим, як константою рівноваги. Можливо кількісно розрахувати, до якої межі йтиме реакція, які концентрації зрештою

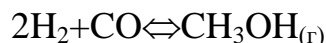
встановляться. Тому, що можливо розраховувати константу рівноваги будь-якої реакції з термодинамічних даних за рівнянням.

Можливо визначити зміну енергії Гіббса системи, що складається з будь-якої початкової кількості реагентів і продуктів:

$$\Delta G = RT \ln \frac{p_E^{v_c} p_F^{v_d}}{p_A^{v_a} p_B^{v_b}} - RT \ln K_p$$

Це рівняння називається *рівнянням ізотерми* хімічної реакції. Його користь у тому, що знаючи константу рівноваги та вихідні концентрації компонентів суміші, можливо встановити напрямок протікання реакції, просто розрахувавши знак ΔG .

Приклад. Визначити, в якому напрямку піде реакція



при 700 К, якщо рівноважні парціальні тиски учасників реакції становлять $p'_{\text{H}_2} = 2 \cdot 10^5$, $p'_{\text{CO}} = 0.5 \cdot 10^5$, $p'_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.015 \cdot 10^5$ Па а її константа рівноваги при цій температурі становить $6.24 \cdot 10^{-16}$ Па⁻².

Розв'язок.

$\prod(p_i^{n_i}) = 0.015 \cdot 10^5 / [(2 \cdot 10^5)^2 \cdot 0.5 \cdot 10^5] = 7.5 \cdot 10^{-13}$, тобто більше, ніж $K_{p,\text{Па}}$. Тоді, згідно з (15-а), за цих умов $\Delta G > 0$, отже реакція перебігатиме в зворотному напрямку.

Очевидно, що для того, щоб реакція пішла в прямому напрямку, потрібно або збільшити парціальний тиск (концентрацію) реагентів, або зменшити парціальний тиск (концентрацію) продукту реакції.

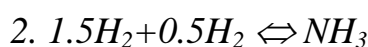
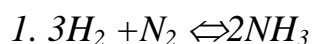
Зверніть увагу, що тут записано константу рівноваги через парціальні тиски і позначили її індексом p . А раніше записували цю константу через рівноважні концентрації; в такому випадку її позначають індексом c . Константи K_p і K_c зв'язані, але в загальному випадку не однакові за своїм значенням. Між ними існує співвідношення

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n},$$

де $\Delta n = c + d - a - b$ зміна числа молів газових речовин в реакції. Це співвідношення можна легко одержати, якщо врахувати рівняння Менделєєва – Клапейрона: $p = CRT$. Константа K_c використовується для аналізу хімічних рівноваг при постійному об'ємі. Для таких процесів, замість енергії Гіббса використовується енергія Гельмгольца. Причому всі попередні співвідношення залишаються справедливими – тільки енергію Гіббса слід поміняти на енергію Гельмгольца.

Отже, значення константи рівноваги залежить від того, в одиницях тиску чи в одиницях концентрації вона записана. Природно, 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, той же 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, $K_{p,2} = (K_{p,1})^{0.5}$

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

Нарешті, останнє, на що треба звертати увагу при запису константи рівноваги. Концентрації (чи парціальні тиски) твердих речовин вважаються константами, що в реакції не змінюються. Тому їх значення не входить в вираз для константи рівноваги.

Повернемося знову до термодинаміки, а саме – до рівняння яке можемо застосувати до зміни ізобарного потенціалу реакції при постійному тиску:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = -\Delta S$$

Згадаємо також наше основне рівняння:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Об'єднуючи, одержуємо

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)$$

Аналогічно, для зміни енергії Гельмгольца

$$\Delta Z = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta Z}{\partial T} \right)$$

Останні два рівняння називаються **рівняннями Гельмгольца – Гіббса**, і вони мають важливе значення для фізичної хімії. З них виведемо рівняння, за допомогою яких можна кількісно враховувати вплив температури на величини K_p та K_c :

$$-RT \ln K_p = \Delta H - T \left(\frac{\partial}{\partial T} (RT \ln K_p) \right) = \Delta H - RT \ln K_p - RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT}$$

Звідси одержуємо диференціальне рівняння для температурної залежності константи рівноваги

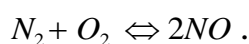
$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Це є **рівняння ізобари хімічної реакції**, яке описує залежність K_p від температури. Саме слово “ізобара” означає, що зліва, строго кажучи, повинна стояти частинна похідна при постійному тиску, тому, що ΔH – це тепловий ефект при постійному тиску і при виводі цього рівняння була використана частинна похідна $\partial G / \partial T = -S$. Інакше кажучи, останнє рівняння описує вплив температури на константу рівноваги при постійному тиску.

Цей вплив, визначається знаком теплового ефекту.

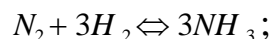
Якщо процес ендотермічний, тобто $\Delta H > 0$, то $d \ln K_p / dT$ також > 0 , тобто із збільшенням температури константа рівноваги також збільшується.

Прикладом тут може бути реакція окислення азоту, яка вже була розглянута:



Вона ендотермічна, тому константа рівноваги збільшується з підвищенням температури; для отримання прийняттого виходу оксиду азоту її проводять при якомога вищій температурі.

В екзотермічному процесі, тобто при $\Delta H < 0$, $d \ln K_p / dT$ також < 0 , тобто із збільшенням температури K_p зменшується. Такою є, наприклад, реакція синтезу аміаку



її стараються провести при нижчій температурі, яка визначається кінетикою (швидкістю) процесу і не може бути зменшена нижче $450 - 500^\circ \text{C}$.

Для кількісних розрахунків рівняння ізобари інтегрують. В першому наближенні вважають тепловий ефект сталим. Тоді

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Якщо покласти $T_1 = 298$, то це рівняння запишеться так:

$$\ln K_{p,T} = \ln K_{p,298} - \Delta H(1/T - 1/298)/R$$

Аналогічним шляхом можна вивести диференціальну форму **рівняння ізохори хімічної реакції**:

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$$

Таким чином, якщо відомий тепловий ефект реакції та значення константи рівноваги при якійсь одній температурі, то 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 прямо рівнянням, 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.

1. Виведіть вирази констант рівноваги реакцій а) $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$, $\Delta H^0 > 0$;
б) $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$, $\Delta H^0 < 0$; в) $2\text{NOCl} \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{Cl}_2$, $\Delta H^0 > 0$.

Користуючись принципом Ле-Шательє, поясніть, у якому напрямку зміститься рівновага наведених реакцій при зменшенні тиску в системі; зменшенні концентрації продуктів реакції; підвищенні температури. Чи зміняться при цьому значення констант рівноваги?

2. Наведіть вирази для K_c та K_p наведених нижче процесів:

- а) $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$; б) $\text{ZnO} + \text{C} \rightleftharpoons \text{Zn} + \text{CO}$; в) $\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}$.

В якому напрямку зміститься рівновага при додаванні в систему CO , зменшенні тиску?

3. Які знаки мають ΔH^0 та ΔS^0 для наведених далі оборотних реакцій? Що є умовою з погляду термодинаміки для стану рівноваги?

- а) $\text{Fe} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{FeO} + \text{C}$ (екзотермічна)
б) $\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$ (ендотермічна)
в) $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$ (ендотермічна)

В який бік спрямовують ці реакції ентропійний та ентальпійний фактори?

9. Фазові рівноваги

Хімічні процеси досить 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 ґрунтуються саме на фазових перетвореннях.

Ось чому вчення про фазові перетворення належить до основних розділів фізичної хімії. Фазова рівновага, як і хімічна, також є динамічною рівновагою. Тому основні рівняння, виведені нами, залишаються справедливими і для фазової рівноваги – з деякими модифікаціями.

Основні поняття: фаза, компонент, ступінь свободи

Фазою називається незалежна від маси сукупність однорідних частин системи, що характеризуються однаковими хімічними та термодинамічними властивостями та відокремлені від інших однорідних частин системи поверхнею розділу. За числом фаз f розрізняють системи однофазні (суміш газів, розчин тощо), двофазні (рідина з паром 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 – воно дорівнює *числу речовин, що присутні в системі, мінус число незалежних рівнянь, що зв'язують ці речовини.*

Суміш He та CO₂, безумовно, двокомпонентна система. Суміш двох молів NH₃, одного моля HCl та пів моля NH₄Cl, не дивлячись на те, що в цій суміші три речовини - двокомпонентна система, оскільки ці речовини знаходяться між собою у рівновазі: NH₃+HCl \rightleftharpoons NH₄Cl. Якщо до того ж речовини NH₃ та HCl знаходяться між собою в молярному співвідношенні, 1:1, то така система буде однокомпонентною. Дійсно, в такому співвідношенні NH₃, HCl та NH₄Cl можна одержати з лише **однієї** речовини NH₄Cl, нагріваючи її.

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

Розглянемо 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: $K = p_{H_2O}$

Тобто, при якійсь постійній температурі парціальний тиск пари води в рівновазі з рідкою водою є величина стала.

До цієї константи рівноваги застосувати рівняння ізобари реакції, тоді одержимо закон, по якому тиск насиченої пари залежить від температури:

$$\frac{d \ln p_{H_2O}}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{RT^2}$$

Це рівняння справедливе для будь-якої рівноваги рідина – пара.

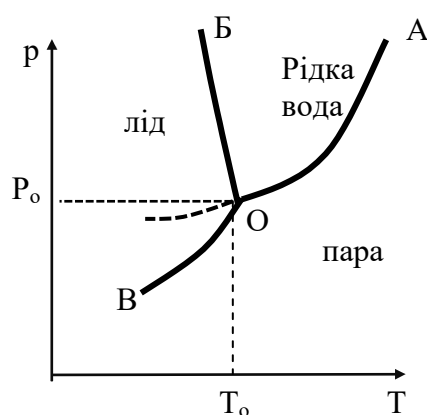


Рис. Діаграма стану води.

Оскільки зміна ентальпії при випаровуванні завжди додатна, то похідна зліва має знак “+”, і значить, 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 перетинаються 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 ступеню свободи. Трьохфазна однокомпонентна система інваріантна, максимальна 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 практично 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 однокомпонентних систем – три поля існування окремих фаз, відділені лініями, що сходяться в одній потрійній точці. Якщо в системі існують поліморфні модифікації, то 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, зрозуміло, 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.

10. Розчини

Поняття *розчин* є граничним від поняття *суміш*. Якщо зменшувати розмір частинок диспергованої речовини в суцільній фазі, то буд 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.

Можна дати таке визначення розчину:

Істинні розчини – це термодинамічно стійкі гомогенні (чи однорідні) системи перемінного складу, що утворені двома або більше індивідуальними речовинами.

Найчастіше розглядають рідкі розчини, хоча є також поняття і твердого розчину. Наприклад, звичайна сталь – це твердий розчин вуглецю в залізі.

Що ж стосується звичайних, рідких розчинів, то для них розрізняють 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.

Розглянемо процес утворення розчину, коли, наприклад, якась тверда речовина розчиняється в рідині. Процес, якщо кинути сіль у воду, протікає самовільно – це значить, що вільна енергія Гіббса зменшується:

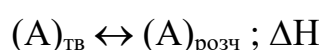
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

В переважній більшості випадків ентропія системи при розчиненні зростає – тому ΔH може бути як менше нуля, так і більше – тобто теплота може як виділятися в ході розчинення, так і поглинатися. Наприклад, при розчиненні більшості солей теплота поглинається, тому, що необхідно затратити енергію на розрив зв'язків у кристалі щоб перевести речовину в розчин. При розчиненні

сірчаної кислоти в воді $\Delta H < 0$, теплота виділяється, тому, що не потрібно затрачувати енергію на руйнування кристалу.

Іноді зустрічаються випадки, коли ентропія розчинення від'ємна – це коли частинки розчиненої речовини і розчинника утворюють впорядковані структури. Тоді реакція розчинення мусить бути лише екзотермічною, щоб забезпечити зменшення енергії Гіббса системи.

Які ще наслідки впливають з наших простих термодинамічних міркувань? Перш за все, це залежність розчинності від температури:



Якщо $\Delta H < 0$ (екзотермічна реакція), то куди буде зміщуватись рівновага при підвищенні температури, згідно до принципу Ле-Шательє? Вліво, тобто розчинність з підвищенням температури буде зменшуватися, якщо теплота виділяється при розчиненні.

Навпаки, якщо $\Delta H > 0$ (ендотермічна реакція), то розчинність з підвищенням температури буде збільшуватися.

Кількісно залежність константи рівноваги реакції розчинення виражається рівнянням Клапейрона – Клаузіуса, що може бути виведено з загальних термодинамічних рівнянь, які ми писали. Воно має вигляд:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Звідси можна, знаючи залежність розчинності від температури, визначити тепловий ефект розчинення:

$$\ln K = \ln N = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const}$$

Побудувавши графік в координатах логарифм концентрації насиченого розчину – обернена температура, за тангенсом кута нахилу визначається ентальпія розчинення.

З принципу Ле-Шательє зразу ж впливає залежність розчинності газів від тиску – вона тим більша, чим більший тиск. Тут приблизно справедливий закон Генрі (якщо між газом і розчинником немає хімічної взаємодії):

Ваговий вміст розчиненого газу прямо пропорційний тискові.

На мікроскопічному рівні утворення розчину обумовлено тим, що між частинками розчинника і розчиненої речовини діють сили, що зменшують енергію системи. Ці сили розділяються на *фізичні* і *хімічні*.

Фізичні сили називають іще силами Ван-дер-Ваальса. Вони в кінцевому підсумку мають електричну природу і поділяються на *орієнтаційні*, *індукційні* і *дисперсійні*.

Орієнтаційні та *індукційні* сили переважають в розчинах полярних речовин в полярних розчинниках. Наприклад, розчин спирту у воді.

Дисперсійні сили є відповідальними за утворення розчинів неполярних речовин у неполярних розчинниках. Це, наприклад, нафта чи рідке повітря – розчин кисню в азоті.

Хімічні сили виникають тоді, коли молекули розчинника і розчиненої речовини утворюють певні зв'язки, що призводить до утворення більш чи менш стійких сполук, що називаються *сольватами*, а у випадку водних розчинів – *гідратами*. Ці утворення можуть виникати, наприклад, за рахунок водневого зв'язку. Можливі й інші механізми виникнення хімічних сил, зокрема, іон-дипольна взаємодія. Наприклад, маленькі іони з великим зарядом (Ca^{2+} , Al^{3+}) настільки сильно притягують дипольні молекули води, що деформують їх таким чином, що фактично електрони від диполя переходять до іона, утворюючи зв'язок.

Іон-дипольна взаємодія характерна для розчинів електролітів в полярних розчинниках. Розглянемо 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 в %. Наприклад, якщо вам поставили завдання приготувати 1000 г 5% розчину соди, то 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:

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

В хімії об'єм найчастіше виражається в літрах, тому розмірність молярної концентрації становить моль/л. Наприклад, потрібно приготувати 0,5М розчин лугу NaOH, що має молекулярну масу 40, в кількості 0,5 л. Ця кількість розчину містить $C * V = 0,5 * 0,5 = 0,25$ молів гідроксиду натрію, що становить $0,25 * 40 = 10$ г. Значить, щоб приготувати такий розчин, треба розчинити 10 г лугу в 500 мл води.

Якщо концентрація велика, то потрібно враховувати, що питома вага розчину не буде дорівнювати питомій вазі розчинника. Тоді розрахунок буде такий. Наприклад, поставлено завдання приготувати ті ж самі 0,5 л розчину лугу, але вже концентрацією 5М. Тоді, так само, ця кількість розчину містить $C * V = 5 * 0,5 = 2,5$ молів, що відповідає 100 г лугу. Але якщо просто розчинити 100 г лугу в 500 мл води, результат буде неправильним. Спочатку треба подивитися в довіднику, яка питома вага 5М розчину лугу. Вона дорівнює $d = 1,18$ г/см³. Значить, маса 500 мл

розчину буде 590 г. Тоді, для приготування такого розчину, треба взяти 490 г води і 100 г луѓу.

- 4) Нормальна концентрація – це кількість г-еквівалентів розчиненої речовини в 1 л розчину. Використовується в аналітичній хімії. Схеми 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. Використовується в фізичній хімії.

Стосовно способів вираження концентрації, слід пам'ятати одну річ. Ті, що виражаються як вміст в одиниці об'єму, будуть залежати від умов – тиску та температури, оскільки питома вага розчину, а значить, і об'єм, залежать від цих умов, хоча й не сильно. Тому в фізико – хімічних дослідженнях їх рідко використовують, віддаючи перевагу мольній частці та моляльності.

Наприклад, скільки грамів речовини знаходиться в 1 кг розчину, через різні одиниці вираження концентрації, і прирівняйте. Це буде виглядати так:

$$m(g / kg) = 10 * w = \frac{CM}{d} = \mu M \frac{1000}{\mu M + 1000}$$

А звідси легко можливо визначити одні одиниці вимірювання концентрацій через інші.

В загальному випадку задача формулюється так: певна кількість розчину 1 з концентрацією C_1 змішується з певною кількістю розчину 2 з концентрацією C_2 ; в результаті утворюється розчин 3 з концентрацією C_3 . Далі умови можуть варіюватися: невідома концентрація утвореного розчину; задана концентрація всіх розчинів і потрібна кількість продукту, і треба визначити, скільки вихідних розчинів треба взяти тощо.

Для цієї простої задачки варто скласти матеріальний баланс:

Кількість речовини в розчині 1 + *Кількість речовини в розчині 2* = *Кількість речовини в розчині 3*

Це буде виражатися рівнянням $C_1V_1 + C_2V_2 = C_3V_3$, якщо концентрації виражені в об'ємних одиницях, і $w_1m_1 + w_2m_2 = w_3m_3$, якщо концентрації виражаються в відносних масових одиницях.

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, що розглянуті. Застосуємо ці закономірності спочатку для чистого розчинника.

РІДИНА \Leftrightarrow ПАРА

Константа рівноваги для неї

$$K = p_0$$

Тобто, тиск насиченої пари над поверхнею рідини є величина стала при постійній температурі.

Залежність же цієї величини від температури визначається таким же рівнянням, як і для хімічної рівноваги – рівнянням ізобари

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{d \ln p_0}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{RT^2},$$

або в інтегральному вигляді, якщо вважати ентальпію випаровування незалежною від температури:

$$\ln p_0 = -\frac{\Delta H_{\text{вип}}}{RT} + \text{const}$$

Над твердою речовиною також в стані рівноваги є насичена пара, і тиск її в залежності від температури визначається таким же рівнянням. Точка перетину відповідає температурі плавлення розчинника.

А коли рідина закипить? Коли тиск над нею стане дорівнювати зовнішньому тиску (в звичайних умовах – атмосферному).

Це розглянули фазову рівновагу за участю пари для чистого розчинника. А що буде, якщо ввести в цю рідину – розчинник – молекули розчиненої речовини? В такому випадку, зменшимо кількість молекул розчинника в одиниці об'єму. Рівновага динамічна – отже, можемо застосувати принцип Ле-Шательє. Як відреагує система? Вона прагнути зменшити цю дію. Значить, в рідину з пари перейде якась додаткова кількість молекул розчинника, і тиск насиченої пари над розчином *зменшиться*.

Для рівноваги пара – рідина у випадку розчину також можливо написати 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**, 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.

Зверніть увагу – 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*.

Колігативною властивістю є зниження тиску насиченої пари над розчином. Якщо визначили цю властивість для розчину з якоюсь відомою масовою часткою розчиненої речовини, то можливо розрахувати і молярну

частку цієї речовини в розчині. Тоді якщо, наприклад, молекулярна маса речовини невідома, то можливо її розрахувати. Тобто, закон Рауля дає можливість за зниженням тиску насиченої пари визначити невідому молекулярну масу речовини.

Практично 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.

$$\Delta T_{кип} = K_e \mu$$

Тут константа пропорційності називається *ебуліоскопічною константою*, а сам метод – *ебуліоскопія*.

Осмотичний тиск - ще одна важлива колігативна властивість розчинів.

Уявімо собі, що два розчини різних концентрацій розділені пористою перегородкою, що виключає перемішування.

Система буде переходити в стан рівноваги з максимальною ентропією або (в залежності від умов) з мінімальною енергією Гіббса – концентрації в обох частинах будуть прагнути вирівнятися. Це є самочинний процес, і відбувається він шляхом дифузії. Потік дифузії під дією різниці концентрацій

$$J = D \frac{C_1 - C_2}{\delta} = -D \text{grad} C$$

Це один з механізмів вирівнювання концентрацій – за рахунок потоку розчиненої речовини через пористу перегородку. Але можливий випадок, коли ця перегородка *не пропускає* молекули розчиненої речовини, а пропускає лише

молекули *розчинника*. Такі перегородки називаються *напівпроникними*. Тут також буде протікати процес вирівнювання концентрацій – але за рахунок *потіку розчинника* від розчину з меншою концентрацією до розчину з більшою. Це вже буде не дифузія, а **осмос**.

Якщо зліва помістити поршень і поступово тиснути на нього, то потік буде зменшуватися, і при якомусь певному тиску π стане рівним нулю. Це і буде величина, що називається осмотичним тиском. Якщо така напівпроникна перегородка розділяє чистий розчинник і розчин з концентрацією C , то осмотичний тиск описується простою формулою

$$\pi = CRT,$$

що виражає **закон Вант-Гоффа**. Концентрація тут 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.

Напівпроникні перегородки – не така вже й рідкість. Вони можуть бути приготовлені штучно, осадженням деяких нерозчинних солей в пористих діафрагмах. Але найбільше значення вони мають у живій природі.

Всі кліткові мембрани мають властивість напівпроникності. Тому в живих організмах осмос відіграє надзвичайно важливу роль. Наприклад, вода з ґрунту до крони дерева поступає за рахунок осмосу.

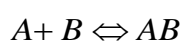
В нижніх клітинах концентрація солей трохи більша, ніж в ґрунтових водах, вода до них перекачується за рахунок осмосу. Сусідній шар клітин знов таки має трохи вищу концентрацію солей, що дає можливість осмосу перекачувати воду туди. І так – все вище і вище, на багато десятків метрів.

Таким чином, сили осмотичного тиску досягають дуже значних величин. Справді, виходячи із закону Вант-Гоффа, при 1 ат 1 моль газу займає 22,4 л при нормальних умовах. Значить, якщо розчинити 1 моль якоїсь речовини в 22,4 л води (а це всього 0,045 М), то осмотичний тиск такого розчину буде 1 ат, а це 10 м водяного стовпа!

Розглянуті прості формули і закономірності справедливі лише для розчинів, які називаються ідеальними. Дуже розведені розчини близькі до ідеальних; загалом же розчини наближаються до ідеальних у випадку, коли можна знехтувати взаємодією молекул розчиненої речовини між собою та з молекулами розчинника. Насправді ж така взаємодія завжди існує – за рахунок тих фізичних та хімічних сил, які розглянуті. Зокрема, розчинена речовина може зв'язуватися з молекулами розчинника, зменшуючи таким чином його ефективну концентрацію – це є явище сольватації. Коли розчин дуже розведений, це не відіграє великої ролі, тому, що молекул в одиниці об'єму мало. А от більш концентровані розчини вже майже завжди відхиляються від ідеальної поведінки. Рівняння для ідеальних розчинів тоді не працюють.

Для того, щоб рівняннями теорії ідеальних розчинів можна було користуватися і у випадку реальних розчинів, вводять поняття **активність**.

Активність розчиненої речовини - це її якась 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.



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

Зв'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):

$$a_A = fC_A$$

Коефіцієнти активності визначаються, як правило, з експериментальних даних. Ну, наприклад, вимірюється залежність якоїсь 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.

Отже, активність і коефіцієнт активності використовують для кількісної підгонки концентрацій під рівняння. Вони, звичайно, відображають наявність взаємодії в розчині, але не пояснюють суті цієї взаємодії. В дуже розведених розчинах активність наближається до концентрації, а коефіцієнт активності – до одиниці.

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

Контрольні питання і задачі.

1. 20 г сірчаної кислоти розчинили у 100 мл води. Розрахуйте масову та молярну частки, моляльну та молярну концентрації сірчаної кислоти у розчині (густина розчину дорівнює $1,13 \text{ г/см}^3$).

2. Скільки грамів гідроксиду натрію треба розчинити в 270 мл води, щоб одержати розчин з масовою часткою лугу 0,1. Яку моляльність має цей розчин?

3. Молярна частка гідроксиду натрію у водному розчині становить 0,2. Густина розчину становить $1,4 \text{ г/см}^3$. Розрахуйте масову частку гідроксиду натрію, його моляльну та молярну концентрації.

4. Обчисліть масову концентрацію речовини у розчині (г/л), якщо у 200 мл розчину міститься 0,1 моль H_2SO_4 .

5. Розрахуйте об'єм розчину з молярною концентрацією речовини $C(\text{KOH}) = 0,2 \text{ моль/л}$, що містить 22,4 г гідроксиду калію.

6. Обчисліть масу ортофосфорної кислоти, необхідну для приготування 0,5 л розчину з молярною концентрацією $C(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,4$ моль/л.

7. Чому дорівнює зниження тиску насиченої пари над розчином, який містить 18 г глюкози ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) у 180 г води при температурі 100°C ? Чому дорівнює тиск насиченої пари над розчином у цих умовах?

8. Визначити підвищення температури кипіння розчину 9,2 г гліцерину ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) у 100 г води ($K_E(\text{H}_2\text{O}) = 0,52$ кг·К/моль).

9. Знайдіть молекулярну масу речовини, якщо розчин, що містить 3 г цієї речовини в 100 г води, починає замерзати при $-0,93^\circ\text{C}$ ($K_K(\text{H}_2\text{O}) = 1,86$ кг·К/моль).

10. Обчисліть молярну масу неелектроліту, якщо при розчиненні 90 г неелектроліту в 1 л води температура кипіння розчину становить $100,26^\circ\text{C}$

11. Розрахуйте ебуліоскопічну розчинника, якщо 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.

11. Розчини електролітів, рН –гідроліз

Для сильно розведених розчинів коефіцієнт активності наближається до одиниці, тобто, замість активності можна користуватися концентрацією. Наприклад, для осмотичного тиску

$$\pi = aRT \xrightarrow{c \rightarrow 0} CRT$$

Але вже більше 100 років тому було помічено, що, наприклад, як не розбавляй розчин хлориду натрію, осмотичний тиск для нього завжди буде більший при однаковій кількості молів в одиниці об'єму, ніж, скажімо, для розчину цукру. Виявилось, що існує великий клас речовин, що при розчиненні дають більшу кількість частинок, ніж це впливає з молекулярної формули. Для врахування цього факту, Вант-Гофф ввів у формули так званий **ізотонічний коефіцієнт**:

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

Виявилось потім, що розчини всіх речовин, для яких $i > 1$, проводять електричний струм. Шведський вчений Сванте Арреніус пояснив це явище тим, що подібні речовини в розчині розпадаються на заряджені частинки, іони. Це й приводить до розуміння ізотонічного коефіцієнта як **кількості частинок, іонів, на які розпадається одна молекула (точніше, формульна група, яка вважалася молекулою)**.

Новизна поглядів Арреніуса полягала не в механізмі провідності розчинів електролітів за рахунок руху іонів – так вважалося і до нього. Але при цьому думали, що іони виникають під дією електричного поля. Арреніус же вперше показав, що іони в розчині є незалежно від наявності чи відсутності зовнішнього електричного поля.

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.

Стосовно розчинів – електроліти поділяють на *сильні та слабкі*. **Сильні електроліти** – це ті речовини, які при розчиненні практично повністю дисоціюють. Слід пам'ятати, що поняття «сильний електроліт» відносне. Воно характеризує не лише речовину, що розчиняється, але і розчинник також. Наприклад, *HCl* у воді сильний електроліт, а в безводній оцтовій кислоті – слабкий.

Відносно води, сильними електролітами є такі групи речовин:

- 1) Майже всі прості солі. Винятки: галогеніди цинку, кадмію та ртуті (*ZnCl₂*, *ZnI₂*, *CdCl₂*, *CdBr₂*, *HgCl₂*), ціанід ртуті *Hg(CN)₂*, роданід заліза *Fe(NCS)₃*.
- 2) Багато солей з комплексними іонами, наприклад, *K₄[Fe(CN)₆]*, *[Ni(NH₃)₆]Cl₂* та інші; ми їх будемо ще колись вивчати.
- 3) Сильні кислоти: *HMnO₄*, *HClO₄*, *HNO₃*, *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. Це тому, що такі іони створюють навколо себе сильне електричне поле, яке міцно зв'язує молекули води. Великі однозарядні катіони, наприклад, *K⁺*, *Rb⁺*, *Cs⁺*, гідратуються слабо, а от маленькі *Al³⁺*, *Mg²⁺* значно сильніше. Такі катіони утримують воду наскільки міцно, що з насичених розчинів виділяються не прості солі, а так звані кристалогідрати.

*AlCl₃ *6H₂O*, ..., *MgCl₂ *6H₂O* , а от *NaCl* чи *KCl* кристалогідратів не утворюють. Якщо підвищити температуру і частково висушити таку сіль, то вона буде поглинати воду з повітря, іноді дуже інтенсивно. Ця властивість

називається *гігроскопічність*. Загалом для технолога вона шкідлива, але іноді знаходить практичне застосування – наприклад, для осушення газів.

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

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

А от тепловий ефект розчинення $\Delta H_{розч}$ може бути як від’ємним, так і додатнім.

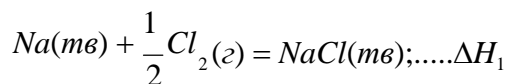
Тому, що він залежить від величини енергій двох процесів:

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

Енергія 1-го процесу називається енергія кристалічної ґратки. Вона визначається як енергія, що необхідна для переведення іонів з їх впорядкованих позицій у кристалі в стан вільних газових іонів 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.

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



уявляється як послідовність таких процесів:

- сублимація твердого натрію $Na(mв) \rightarrow Na(z); \dots \Delta H_{субл}$
- іонізація газоподібного натрію $Na(z) \rightarrow Na^+(z) + e^-; \dots \Delta H_{іон}$
- дисоціація молекул хлору $\frac{1}{2}Cl_2(z) \rightarrow Cl(z); \dots \Delta H_{дис}$

- приєднання електрону до хлору $Cl(z) + e^- \rightarrow Cl^-(z); \dots \Delta H_{en.ел}$
- утворення кристалу з газових іонів $Na^+(z) + Cl^-(z) = NaCl(тв); \dots - \Delta H_{кр}$

Сукупність цих процесів, за законом Гесса, дає

$$-\Delta H_{кр} + \Delta H_{en.ел} + \Delta H_{дис} + \Delta H_{ион} + \Delta H_{субл} = \Delta H_1$$

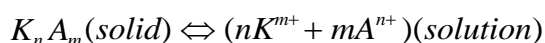
Такий метод розрахунку називається цикл Борна – Габера.

Отже, термодинамічні розрахунки дозволяють судити про те, чи буде певна речовина розчинятися, чи ні. Для цього, однак, треба мати такі величини:

- енергія ґратки;
- теплота гідратації іонів;
- зміна 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. Але якщо розчинність солі дуже мала, то користуються іншим методом.

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 розрахувати розчинність будь-якої солі $K_n A_m$.

Нехай в одиниці об'єму розчинилось S молів 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= $1,8 \cdot 10^{-8}$.

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

Цифра невелика, але з огляду на високу токсичність солей свинцю, все ж значна. Але її можна значно знизити, якщо до розчину додати однойменний аніон.

В загальному випадку, якщо додали аніон А в концентрації C_A значно вищій, то тоді $[A] = C_A$, і

$$\text{ДР} = n S C_A, \text{ або } S = \frac{\text{ДР}}{n C_A}$$

Наприклад, в 1М розчині сірчаної кислоти $S_{PbSO_4} = 1,8 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$, тобто менше в 10 000 разів. Тому, наприклад, в свинцевому акумуляторі електроліт – це практично чиста сірчана кислота, а іони свинцю практично відсутні.

Крім енергетичних характеристик, важливою характеристикою розчинів електролітів є їх електропровідність, тобто здатність проводити електричний струм. Перш за все – як і для електронних провідників (металів) струм через розчин підлягає закону Ома. Струм на ділянці кола пропорційний прикладеній різниці потенціалів:

$$I = \frac{\Delta U}{R};$$

$$R = \rho \frac{l}{S}, \rho - \text{питомий опір};$$

$$I = \frac{1}{\rho} S \frac{\Delta U}{l}; \quad i = \frac{I}{S} = \frac{1}{\rho} \frac{\Delta U}{l} = \kappa \frac{\Delta U}{l}$$

Густина струму пропорційна градієнту потенціалу, а коефіцієнт пропорційності називається питомою електропровідністю. Її можна визначити як електропровідність кубика з ребром 1 см; тоді її розмірність буде $\text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$. Ом^{-1} або См (сіменс) – в честь видатного винахідника в галузі електротехніки.

Струм – це направлений рух зарядів в напрямку електричного поля. Іони знаходяться в стані хаотичного руху незалежно від того, є поле, чи нема. Однак,

якщо поле ϵ , то рух в напрямку його дії стає переважним. Тому говорять про середню швидкість руху іона в напрямку поля, яка пропорційна напруженості поля:

$$w_+ = U_+ E$$

Коефіцієнт пропорційності називається рухомістю іона. Ця величина може бути знайдена з електропровідності розчину. Струм:

$$(струм) = (кількість _ зарядж._ частинок) \times (заряд_ частинки) \times (швидкість)$$

Для 1-1 зарядного електроліту

$$i = Ne(U_+ + U_-)E = \kappa E ,$$

звідки

$$\kappa = Ne(U_+ + U_-)$$

Далі, заряд 1 моля 1-зарядних іонів чи електронів дорівнює числу Фарадея

$F = 96500$ Кл/моль. Тоді

$$Ne = CF ,$$

якщо концентрація виражена в моль-екв/см³.

Значить,

$$\kappa = CF(U_+ + U_-)$$

Тобто, знаючи питому електропровідність і концентрацію електроліту, можна визначити суму рухомостей іонів.

Для порівняльної характеристики сильних електролітів за їх електропровідністю використовують не питому, а так звану еквівалентну електропровідність:

$$\lambda = \frac{\kappa}{C} = F(U_+ + U_-)$$

На перший погляд, ця величина вже не залежить від концентрації, а залежить лише від природи електроліту. Насправді ж рухомості іонів залежать від концентрації – чим вона вища, тим рухомість нижча. Тому, для порівняльної характеристики електролітів використовують граничну еквівалентну електропровідність, що визначається як межа, до якої прямує значення λ , коли концентрація прямує до нуля. Вона іноді називається електропровідність при

нескінченному розведенні, i є константою, що характеризує певний електроліт у певному розчиннику (λ_{∞}).

Екстраполяція на нульову концентрацію проводиться за допомогою рівняння, що називається закон Кольрауша

$$\lambda = \lambda_{\infty} - A\sqrt{C}$$

Тут A – емпіричний коефіцієнт, який згодом, вже після Кольрауша, був теоретично розрахований. Це зробили двоє вчених Дебай і Хюккель – у своїй електростатичній теорії сильних електролітів.

Розчини слабких електролітів

Основні моменти теорії електролітичної дисоціації:

- 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. Практично там немає нейтральних недисоційованих молекул.
- 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:

$$K_d = \frac{[K][A]}{[KA]}$$

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 характеризує 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 природно, 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 сильно 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 $\alpha \rightarrow 1$. Значить, у *нескінченно розведених розчинах* електроліт дисоціює *повністю* (ступінь дисоціації дорівнює 1).

Згадавши, що сказано про еквівалентну електропровідність, можливо написати формулу для одного із методів розрахунку ступеня дисоціації:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$$

Це і є найбільш поширений метод визначення ступеня дисоціації – вимірюванням електропровідності в залежності від концентрації.

Приклад:

Питома електропровідність 0,01 М розчину оцтової кислоти становить $\kappa = 14,3 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Розрахувати ступінь дисоціації кислоти в цьому розчині і константу дисоціації. Еквівалентна електропровідність нескінченно розведеного розчину становить $\lambda_{\infty} = 405 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$.

Розв'язок:

Концентрація $C = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3$.

Еквівалентна електропровідність розчину $\lambda = \kappa/C = 14,3 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$

Ступінь дисоціації $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = 14,3/405 = 0,035$

Константа дисоціації $K_d = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{0,01 \cdot 0,035^2}{1-0,035} = 1,27 \cdot 10^{-5}$.

З інших методів визначення ступеня дисоціації відзначимо вивчення колігативних властивостей розчинів. Відомо, що перед формулами, що використовуються, для розчинів електролітів поставлений множник, що називається ізотонічний коефіцієнт:

$$\pi = iCRT, \quad i \geq 1$$

де знак рівності відповідає неелектролітам. Цей коефіцієнт – чисельно рівний числу частинок, що утворилися в розчині після встановлення рівноваги дисоціації. Легко порахувати, що для електроліту 1:1, з одного моля утворюється:

2α - іонів;

$(1-\alpha)$ недисоційованих частинок.

Всього буде утворюватися $i = 1 + \alpha$, або $\alpha = i - 1$.

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

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

Константи дисоціації найважливіших слабких електролітів зведені в таблицях, які приводяться в хімічних довідниках. Звичайно, ці табличні значення колись

були одержані експериментально – тим чи іншим методом визначали ступінь дисоціації при різних концентраціях електроліту, а потім уже за рівняннями закону розведення розраховували константи

Типи слабких електролітів

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.

Багато слабких кислот є багато основними. Дисоціація таких кислот проходить ступінчасто. Катіони водню відщеплюються не зразу, а по одному. Для кожної ступені можна записати рівновагу, що характеризується своєю константою дисоціації. Причому константа дисоціації першої ступені найбільша, а другої і наступних менша, тому, що протон легше відірвати від нейтральної молекули, ніж від негативно зарядженого іона. Наприклад, для ортофосфорної кислоти

$$K_1 = \frac{[H^+][H_4PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7,52 \cdot 10^{-3}$$

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

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

Слабкі основи. В першу чергу тут слід 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 замістити на якийсь органічний радикал. Тобто, органічні аміни є слабкими основами – і ще є деякі типи таких основ. Слабкими є і основи, утворені лужноземельними металами – за винятком барію і стронцію. Багато кислотні

основи також дисоціюють ступінчасто, і кожна ступінь характеризується своєю константою дисоціації.

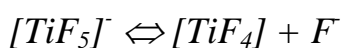
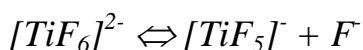
Амфотерні електроліти (амоніти). Це слабкі електроліти, що проявляють властивості як слабких основ, так і слабких кислот. Сюди відноситься вода, гідроксиди деяких металів ($Al(OH)_3$, $Sn(OH)_4$, $Zn(OH)_2$ та деякі інші), амінокислоти (наприклад, гліцин NH_2CH_2COOH чи аланін $NH_2CH_2CH_2COOH$).

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. Загалом це є сильні електроліти, що націло дисоціюють на цей самий складний і простий іони:



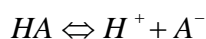
А от утворений складний (комплексний) іон веде себе як слабкий електроліт, що дисоціює також ступінчасто і кожна ступінь характеризується своєю константою дисоціації:



.....

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

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

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

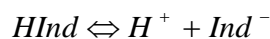
$$pH = -\lg a_{H^+} \approx -\lg[H^+]$$

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 метил - оранжу 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 pH даного розчину від величини pH , при якій відбувається зміна забарвлення.

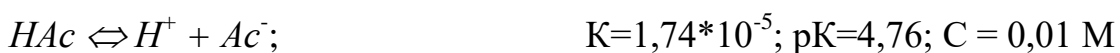
Дуже зручним для грубої оцінки кислотності середовища є так званий *універсальний індикаторний папір*. Це смужки фільтрувального паперу, просякнуті сумішшю різних індикаторів і висушені. При зануренні папірці у розчин, він набуває якогось певного забарвлення. Порівнюючи відтінок з еталонною шкалою, встановлюємо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

Точно вимірюють кислотність середовища за допомогою спеціальних приладів, що називаються pH -метрами. Це електронний мілівольтметр з високоомним входом, який вимірює різницю потенціалів між одним з електродів, потенціал якого залежить від pH середовища, і якимсь електродом порівняння, потенціал якого не залежить від кислотності розчину. Частіше всього використовується так званий скляний електрод.

Якщо відома константа дисоціації і концентрація слабкої кислоти, то pH її розчину можливо розрахувати:

$$a_{H^+} = \sqrt{K_D C}$$
$$-\lg a_{H^+} = pH = -\frac{1}{2} \lg K_D - \frac{1}{2} \lg C = \frac{1}{2} pK_D - \frac{1}{2} \lg C$$

Приклад: Оцтова кислота CH_3COOH (HAc);

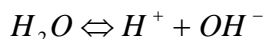


$$pH = 0,5 \cdot 4,76 - 0,5 \cdot (-2) = 3,38$$

Надзвичайно важливим випадком кислотно-основної рівноваги є дисоціація води, що є слабким амфотерним електролітом. Відома реакцію 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

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

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 одержуємо, що добуток концентрацій іонів водню та гідроксиду 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**.

Вона збільшується з ростом температури – тому, що реакція ендотермічна.

І, звичайно вона не залежить від рН середовища, тобто від концентрації іонів водню.

Це значить, що вміст іонів водню і гідроксиду в розчині однозначно зв'язані цією константою:

$$pK_w = pH + pOH \approx 14$$

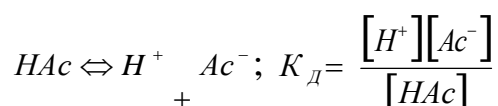
В чистій воді концентрації іонів водню і гідроксиду однакові. Легко встановити, що для чистої води $pH = 7$. Це є водневий показник *нейтральних* розчинів. Менші рН відповідають кислим розчинам, а більші – лужним.

Якщо до води додати навіть невелику кількість сильної кислоти, то рН від приблизно 7 різко зменшиться – на кілька одиниць. Наприклад, коли до 1 л

води добавлено 1 мл 1 М соляної кислоти, то іонів водню в розчині буде $[H^+] = 10^{-3}$; значить, $pH = -\lg 10^{-3} = 3$. Водневий показник зменшився на 4 одиниці.

Часто трапляються ситуації, коли необхідно, щоб кислотність (pH) розчину мало залежала від попадання в нього незначних кількостей сильної кислоти чи лугу. Це забезпечується в так званих *буферних розчинах*.

Щоб зрозуміти, що таке буферний розчин, розглянемо знову константу дисоціації слабкої кислоти – хай це буде оцтова.



До розчину цієї кислоти добавимо її сіль, наприклад, ацетат натрію, що є сильним електролітом і дисоціює практично повністю:



За законом діючих мас, рівновага дисоціації кислоти зміститься вліво, коли в систему добавити вільний ацетат-іон. Практично вся кислота в такому випадку буде знаходитися у вигляді недисоційованих молекул: $C_{к-ми} = [HAc]$. З іншого боку, практично весь вільний ацетат-іон буде походити від солі, що ввели:

$C_{соли} = [Ac^-]$. Тоді

$$K_D = \frac{[H^+]}{C_{к-ми}} \frac{C_{соли}}{C_{к-ми}}, \quad [H^+] = K_D \frac{C_{к-ми}}{C_{соли}}$$

$$pH = pK_D - \lg \frac{C_{к-ми}}{C_{соли}}$$

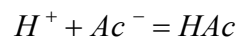
Якщо, наприклад, до 0,01 М розчину кислоти добавити солі стільки ж, щоб одержати також 0,01 М розчин солі, то одержимо в такому розчині $pH = pK = 4,76$. Без добавки солі цей розчин мав би $pH = 0,5pK - 0,5*(-2) = 3,38$

Кислотність істотно знизилася. Але головне, що такий розчин здатний протидіяти невеликим добавкам сильної кислоти чи лугу, підтримуючи pH майже сталим. Якщо добавити, наприклад, невелику кількість іонів водню, то вони зв'яжуться вільними ацетат-іонами в молекули кислоти, і істотного збільшення кислотності не буде. Аналогічно, якщо добавити трохи іонів OH⁻, вони зв'яжуться кислотою.

Розглянемо це кількісно – на прикладі додавання 1 мл сильної кислоти з концентрацією 1 М до 1 л буферного розчину. Спочатку – в загальному вигляді. Позначимо як ε - кількість еквівалентів сильної кислоти, доданої до 1 л буферного розчину з концентрацією кислоти $C_{\text{к-ти}}$ і солі $C_{\text{солі}}$. До добавляння кислоти розчин має

$$pH_0 = pK - \lg \frac{C_{\text{к}}}{C_{\text{с}}}$$

Добавляння ε моль/л водневих іонів приведе до зв'язування їх у вільні молекули:



Значить, концентрація слабкої кислоти зростає і стане $C_{\text{к}} + \varepsilon$, а вільних іонів солі відповідно зменшиться до $C_{\text{с}} - \varepsilon$. Тоді одержимо розчин з кислотністю

$$pH_1 = pK - \lg \frac{C_{\text{к}} + \varepsilon}{C_{\text{с}} - \varepsilon}$$

Перетворимо цей вираз:

$$pH_1 = pK - \lg \frac{C_{\text{к}}}{C_{\text{с}}} - \lg \frac{1 + \frac{\varepsilon}{C_{\text{к}}}}{1 - \frac{\varepsilon}{C_{\text{с}}}} = pH_0 - \lg \frac{1 + \frac{\varepsilon}{C_{\text{к}}}}{1 - \frac{\varepsilon}{C_{\text{с}}}}$$

Отже, зміна рН становить

$$\Delta pH = pH_1 - pH_0 = -\lg \frac{1 + \frac{\varepsilon}{C_{\text{к}}}}{1 - \frac{\varepsilon}{C_{\text{с}}}}$$

Для нашої задачі $C_{\text{к}} = C_{\text{с}} = 0,01$; $\varepsilon = 0,001$.

Підставляємо:

$$\Delta pH = -\lg \frac{1 + 0,1}{1 - 0,1} = -\lg \frac{1,1}{0,9} = -\lg 1,22 = -0,087$$

Отже, рН знижується менше, ніж на 0,1, тоді як у чистій воді нарахували 4

одиниці. Величина $\frac{\varepsilon}{\Delta pH}$ називається **буферною ємністю**. Вона показує, скільки

моль-еквівалентів сильної кислоти чи лугу треба додати до буферного розчину, щоб його рН змінився на 1.

Вона залежить від концентрації кислоти та солі і їх співвідношення:

$$\frac{-\varepsilon}{\Delta pH} = -2,3 \frac{C_k C_c}{C_k + C_c}$$

Отже, варто запам'ятати просту формулу $pH + pOH = 14$ 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. Природно, 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, що приводить 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.

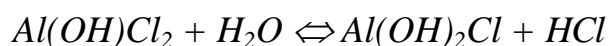
Взагалі – то рівняння гідролізу можна скласти в 3-х формах молекулярній, повній іонній і скороченій іонній, як і будь-які інші рівняння для обмінних реакцій у розчинах.

Найзручніше їх писати в скороченій іонній формі:

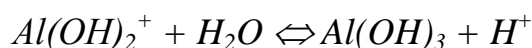
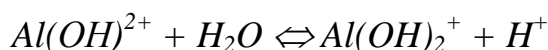
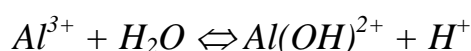


В такому випадку говорять, що гідроліз проходить по аніону. Фактично – це реакція, обернена реакції нейтралізації слабкої кислоти лугом.

2) Сіль слабкої основи та сильної кислоти. (гідроліз по катіону).



Або в іонному вигляді

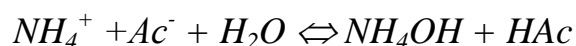


Розчин хлориду алюмінію, значить, має кислу реакцію за рахунок гідролізу по катіону алюмінію. В цьому випадку гідроліз протікає через ряд ступенів – тому, що основа є багато кислотною. Ступінчасто протікає і гідроліз солей багатоосновних слабких кислот.

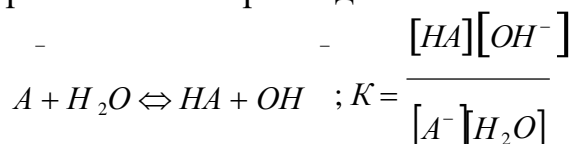
3) Сіль слабкої кислоти та слабкої основи. Тут гідроліз протікає і по катіону, і по аніону. Наприклад:



Або в іонній формі



Реакції гідролізу є оборотними. Отже, для них можна записати константу рівноваги. Наприклад:



Знов – таки, $[H_2O] = const$, тому константа гідролізу

$$K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

Помножимо чисельник і знаменник на концентрацію іонів водню:

$$K_h = \frac{[HA][OH^-][H^+]}{[A^-][H^+]} = \frac{K_w}{K_{\text{кисл}}}$$

Отже, іонний добуток води, константа гідролізу та константа дисоціації слабкої кислоти зв'язані простим співвідношенням, яке треба або вміти вивести, або запам'ятати.

Абсолютно аналогічно, для гідролізу по катіону

$$K_h = \frac{K_w}{K_{\text{осн}}}$$

Для гідролізу і по катіону, і по аніону

$$K_h = \frac{K_w}{K_{\text{кисл}} K_{\text{осн}}}$$

Крім 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

$$K_h = \frac{h^2}{1-h} C$$

Щоб визначити ступінь гідролізу, треба це квадратне рівняння розв'язати. Часто, однак, ступінь гідролізу значно менший за 1, і тоді можна користуватися спрощеною формулою

$$h = \sqrt{\frac{K_h}{C}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_D C}}$$

Приклад: Розрахувати ступінь гідролізу 0,01 М розчину NaAc.

$$h_{\text{NaAc}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1.74 \cdot 10^{-5} \cdot 0.01}} = \sqrt{5.75 \cdot 10^{-6}} = 2.4 \cdot 10^{-3}$$

Розрахуємо рН розчину солі, що гідролізує. Наприклад, для гідролізу по

аніону $A^- + H_2O \Leftrightarrow HA + OH^-$, $[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = hC$, звідки

$$[H^+] = \frac{K_w}{hC} = \frac{K_w}{C} \sqrt{\frac{K_{\text{кисл}} C}{K_w}} = \sqrt{\frac{K_{\text{кисл}} K_w}{C}},$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_w + \frac{1}{2} pK_{\text{кисл}} + \frac{1}{2} \lg C = 7 + \frac{1}{2} pK_{\text{кисл}} + \frac{1}{2} \lg C$$

Це є формула для розрахунку кислотності розчину солі слабкої кислоти і сильної основи. Аналогічну формулу легко одержати для розчину солі

сильної кислоти і слабкої основи: $pH = 7 - \frac{1}{2} pK_{\text{осн}} - \frac{1}{2} \lg C$

Приклад: розрахувати pH 0,01 М розчину NaAc. $pH = 7 + 0,5 \cdot 4,76 - 0,5 \cdot 2 = 8,38$.

Запишемо підсумкову таблицю для кислотності наших 0,01 М ацетатних розчинів, які розглядали як приклади.

Таблиця. Кислотність ацетатних розчинів.

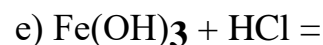
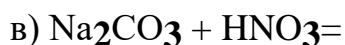
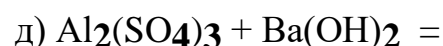
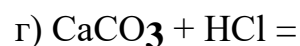
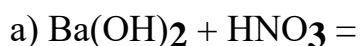
0,01 М розчин	pH	Примітка
HAc	3,38	Слабка кислота
NaAc	8,38	Сіль слабкої кислоти
NaAc + HAc	4,76	Буферний розчин
NaOH	12	Луг
HCl	2	Сильна кислота
NaCl	7	Нейтральний розчин

Контрольні питання і задачі.

1. Розрахуйте ізотонічний коефіцієнт та уявний ступінь дисоціації електrolітів, якщо 12 г сульфату магнію розчинено в 2000 г води, і такий розчин замерзає (кристалізується) при $-0,14^\circ\text{C}$ ($K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,86 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$).

2. Розташуйте наведені речовини в порядку зростання ізотонічних коефіцієнтів їхніх розчинів з однаковою молярною концентрацією, поясніть порядок розташування: хлорид кальцію, хлорид алюмінію, гліцерин, нітрат калію.

3. Напишіть рівняння реакцій обміну в молекулярній та іонній формах:



4. Розрахуйте ступінь дисоціації кислоти, а також вкажіть яка з кислот є слабшою: а) ацетатна, $C = 10^{-4}$ моль/л, $K_{\text{д}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$

б) нітратна, $C = 10^{-2}$ моль/л, $K_{\text{д}} = 5,1 \cdot 10^{-4}$;

в) ціанідна, $C = 10^{-3}$ моль/л, $K_{\text{д}} = 6,2 \cdot 10^{-10}$.

5. Наведіть рівняння ступінчатої дисоціації та вирази для ступінчатих констант дисоціації електролітів: а) H_3PO_4 ; б) H_2S ; в) $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Як зміщуватиметься рівновага дисоціації при додаванні іонів H^+ , OH^- , як змінюється ступінь дисоціації, чи змінюється значення константи дисоціації.

6. Знайти значення рН розчинів електролітів ($\alpha = 1$):

а) гідроксид барію, $C = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; б) нітратна кислота $C = 0,1$ моль/л ;

в) сульфатна кислота, $C = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; г) гідроксид калію $C = 0,1$ моль/л.

7. Яка концентрація хлоридної кислоти або гідроксиду натрію в розчині, якщо рН його становить: а) 12; б) 9; в) 2; г) 5.

8. Напишіть в іонній та молекулярній формах рівняння реакцій гідролізу:

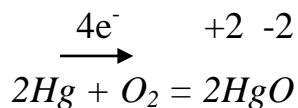
а) сульфід натрію; б) ортофосфату калію; в) сульфіту натрію; г) нітрату купруму; д) хлориду феруму (III); е) хлориду алюмінію; ж) ацетату амонію.

9. Для наведених нижче солей напишіть рівняння реакцій 1-го ступеня гідролізу в іонній формі та поясняйте, як і чому зміщується рівновага гідролізу при нагріванні, розведенні розчину, додаванні лугу або кислоти: а) карбонат натрію, б) нітрат цинку.

12. Окислювально-відновні реакції

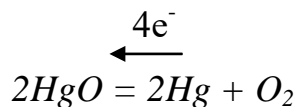
Вся енергія на підтримку діяльності живого організму береться саме з таких реакцій. Бродіння, гниття, дихання – це все окислювально-відновні процеси. А крім того – це практично вся металургія та хімічні технології.

Чому ці реакції так називаються – окислювально-відновні? Щось тут пов'язано з киснем, скажете ви. Історично, ви будете праві – колись під окисленням розуміли виключно взаємодію речовини з киснем. Наприклад, ртуть при помірному нагріванні приєднує кисень – окислюється – утворюючи червоний оксид ртуті (II):



В цьому процесі електрони від атомів ртуті переходять на атоми кисню, утворюючи позитивно заряджені іони ртуті та негативно заряджені – кисню.

При нагріванні вище 400°C оксид ртуті відщеплює кисень і утворюються вихідні речовини:



Такий обернений процес назвали відновленням. Як бачимо, іони ртуті тут забирають свої електрони від кисню назад.

З часом поняття окислення і відновлення еволюціонували. Терміни залишилися, а їх сучасний зміст такий:

- **окислення** - це віддача атомами електронів;
- **відновлення** - це прийняття атомами електронів.

А точне визначення таке:

Окислювально-відновними називаються реакції, яка супроводжується переходом електронів від одних атомів до інших, що приводить до зміни ступеня окислення атомів реагуючих речовин.

Це власне і є електронна теорія окислювально-відновних реакцій. Як бачимо, в основі її закладено поняття про ступінь окислення та його зміну в реакції.

Ступінь окислення – це умовний заряд атома в сполуці, розрахований з допущення, що всі його зв'язки є чисто іонними.

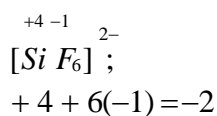
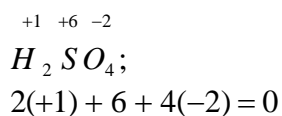
Чисто іонні зв'язки – це деяка ідеалізація, тому, що в дійсності кожен зв'язок характеризується тільки певним ступенем іонності. Наприклад, в

молекулі хлористого водню $H - Cl$ 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 окислення -1 , а водню $+1$. Отже, для розрахунку ступеня окислення треба **умовно всі валентні електрони змістити до більш електронегативних атомів**.

Таким чином, хоча ступінь окислення 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 окислення треба вміти розрахувати. Для цього слід запам'ятати кілька простих правил:

- 1) Атоми простих речовин мають ст. о., що дорівнює нулю (O_2 , N_2 , Cl_2 , O_3 тощо).
- 2) Алгебраїчна сума ст. о атомів у нейтральній молекулі дорівнює нулю. Алгебраїчна сума ст. о атомів у комплексному іоні дорівнює його заряду.

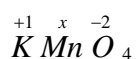


- 3) Ступені окислення катіонів лужних металів (Li, Na, K, Rb, Cs) завжди $+1$, лужноземельних (Mg, Ca, Ba, Sr) завжди $+2$, алюмінію $+3$.

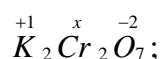
- 4) Ступінь окислення іонів металів завжди додатній.
- 5) Фтор у всіх сполуках має ст. о -1 .
- 6) Кисень у всіх сполуках має ст. о -2 , за винятком сполук з фтором і перекісних сполук.

Користуючись цими правилами, можна розрахувати ступінь окислення атомів елементу у сполуці, якщо він невідомий.

Приклади:



$$1 + x - 2 * 4 = 0; x = +7$$



$$2 + 2x - 2 * 7 = 0; x = +6$$

Таким чином, вміючи визначати ступінь окислення атомів елементів у сполуках, можливо переходити до складання рівнянь окислювально-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. Тому ці процеси ідуть одночасно – один віддає, інший приймає.

*Елемент, атоми якого віддають електрони, називається **відновником**.*

Сам відновник окислюється, тобто, підвищує свій ступінь окислення.

*Елемент, атоми якого приймають електрони, називається **окислювачем**. Сам окислювач відновлюється, тобто, знижує свій ступінь окислення.*

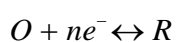
Отже, будь-яка ОВ реакція складається з

а) окислення - відновника;

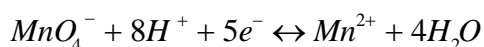
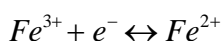
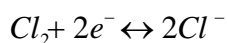
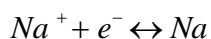
б) відновлення - окисника

тобто, з двох напівреакцій. Вміти записувати такі напівреакції дуже корисно при складанні рівнянь ОВ реакцій і для аналізу можливості напрямку протікання ОВ реакцій.

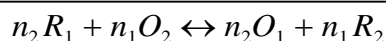
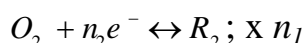
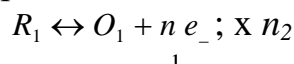
В загальному випадку напівреакція записується так:



Наприклад:



Кожна ОВ реакція складається як мінімум з двох напівреакцій. Щоб записати рівняння в цілому, треба записати дві напівреакції – одну в прямому, іншу в оберненому напрямку – порівняти кількість електронів і скласти.



Таким чином можливо складати рівняння реакцій, урівнюючи коефіцієнти з урахуванням кількості електронів у напівреакціях. Формально це досить просто. Але ж треба іще знати, як насправді буде йти реакція. Ну, наприклад, якщо відновлювати перманганат калію $KMnO_4$ сульфідом калію K_2SO_3 , то необхідно знати дві речі: 1) на скільки зменшиться ступінь окислення марганцю і що з нього утвориться; 2) на скільки збільшиться ступінь окислення сірки і що утвориться.

Окислювачами є:

- вільні неметали (F_2, O_2, S), що відновлюються до іонів (F^-, O^{2-}, S^{2-})
- Катіони, в яких ступінь окислення атомів є максимально можливим
- Складні іони та молекули, в яких центральний атом має високий або максимально високий ступінь окислення ($MnO_4^-, CrO_4^{2-}, NO_3^-, SO_4^{2-}$)

Грубо кажучи, окислювачами будуть виступати атоми тих елементів у сполуках, які вже самі окислені так, що далі їм окислятися 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 окислюватися, то це будуть типові **відновники**.

Такими є:

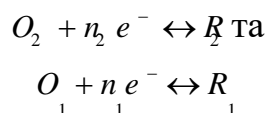
- Вільні метали, а з неметалів – водень і вуглець.
- Іони, в яких ступінь окислення є низьким чи найнижчим можливим (S^{2-} , I^- , Sn^{2+})
- Складні іони чи молекули, в яких центральний атом має низький або найнижчий можливий ступінь окислення (NH_3 , H_2S , SO_2 , CO , VO^+)

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*. Зрозуміло, що в безумовному окиснику атоми елемента знаходяться в максимально можливих ступенях окислення (не можуть їх збільшити), а в безумовному відновнику – в мінімально можливих ступенях окислення (не можуть їх зменшити). Приклади безумовних окисників – фтор, сполуки семивалентного марганцю, 6-валентного хрому та інші. До безумовних відновників належать активні метали, сполуки сульфуру в ступені окислення -2 , нітрогену в ст..ок. -3 та інші.

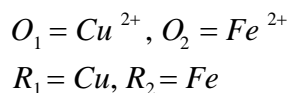
Повернемося до загального рівняння ОВ реакції



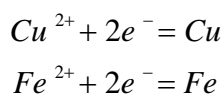
яке вивели з двох рівнянь напівреакцій



І справа і зліва стоїть і окисник, і відновник. Для прикладу, нехай



Напівреакції тоді запишуться як:



Іноді ці напівреакції записують скорочено: Cu^{2+}/Cu та Fe^{2+}/Fe (в загальному випадку O/R) – з одного боку окислена форма речовини, з іншого – відновлена. Таке сполучення називається *окислювально-відновна пара* (або *редокс-пара*).

Можна скомбінувати дві таких пари по різному:



або в зворотному напрямку. Отже, виникає питання: в якому напрямку в дійсності піде реакція – залізо буде витіснити мідь з розчину її солі чи навпаки, мідь буде витіснити залізо з розчину його солі. В загальному випадку питання формулюється так – в якому напрямку піде реакція, складена з компонентів двох редокс-пар?

В загальному ж випадку відповідь така – реакція піде зліва направо тоді, коли зміна енергії Гіббса реакції в цілому буде негативною. Це загальний термодинамічний закон. Треба знати, як його застосувати до окислювально-відновних реакцій.

А робиться це таким чином. Існують довідкові таблиці, звідки можна визначити зміну енергії Гіббса для кожної напівреакції, а потім з цих величин простою арифметикою визначити зміну енергії Гіббса для цілої реакції.

Точніше, в таблицях приводяться не енергії Гіббса, а пропорційні їм величини, що називаються стандартними окислювально-відновними потенціалами:

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF}, \text{ де } F = 96500 \text{ Кл / моль - число Фарадея}$$

Ось як це виглядає. Записуємо дві напівреакції

$$\left\{ \begin{array}{l} O_1 + n_1 e^- = R_1; \quad E_1^0 = -\frac{\Delta G_1^0}{n_1 F}; \quad \Delta G_1^0 = -n_1 F E_1^0 \quad \times n_1 \\ O_2 + n_2 e^- = R_2; \quad E_2^0 = -\frac{\Delta G_2^0}{n_2 F}; \quad \Delta G_2^0 = -n_2 F E_2^0 \quad \times n_2 \end{array} \right\}$$

Від 1-ї реакції віднімаємо 2-гу і рахуємо загальну зміну енергії Гіббса:

$$n_2 O_1 + n_1 R_2 = n_1 O_2 + n_2 R_1$$

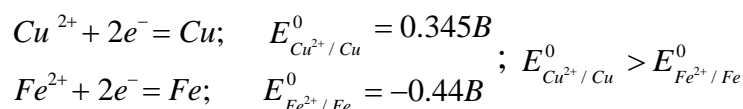
$$\Delta G^0 = n_2 \Delta G_1^0 - n_1 \Delta G_2^0 = -n_2 n_1 F E_1^0 + n_1 n_2 F E_2^0 = -n_1 n_2 F (E_1^0 - E_2^0)$$

Отже, зміна енергії Гіббса від'ємна, якщо $E_1^0 > E_2^0$. Реакція піде в напрямку

утворення пари з меншим окислювально-відновним потенціалом. Або: реакція

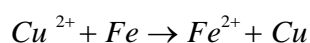
підє зліва направо, коли в лівій частині рівняння стоїть окисник з більшим окислювально-відновним потенціалом.

Для нашого попереднього прикладу (пари іони міді/мідь та іони заліза/залізо) маємо:



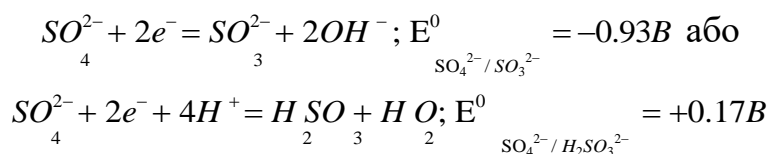
Значить, пара іони міді/мідь має сильніші окислювальні властивості, ніж пара іони заліза (II)/залізо. Часто кажуть простіше: іони міді є більш сильним окислювачем, ніж іони заліза.

Отже, реакція підє в сторону утворення металічної міді і окислення заліза:



А тепер розглянемо більш складний випадок. Нехай це буде взаємодія розчину перманганату калію KMnO_4 з розчином сульфїту натрію Na_2SO_3 .

Сульфїт має в своєму складі сірку в ступені окислення +4, що може окислитися до +6 – або і відновитися до нижчих ступенів окислення. Тобто, це не є безумовний окислювач чи відновник – поведінка залежить від того, з ким він зустрінеться. А зустрінеться він з перманганатом, де ступінь окислення мангану +7 – більше нікуди. Тому він є безумовним окислювачем. Значить, для сульфїту залишається лише можливість окислитися. Відповідне рівняння редокс-пари тут вже буде складніше, тому, що в рівняння будуть входити ще й іони водню чи гідроксили:



Тут вже очевидно, що окислювальні властивості цієї пари залежать від кислотності середовища.

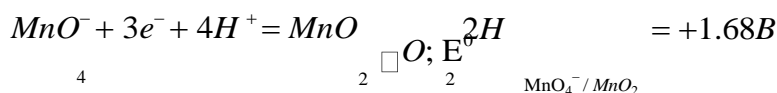
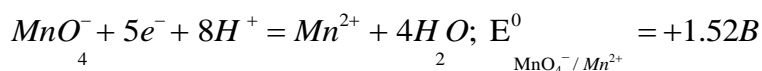
Той потенціал, що наведений в таблиці, відноситься до ситуації, коли активності всіх учасників напівреакції дорівнюють 1 – тому він і називається стандартним. Дійсний же потенціал залежить від концентрацій:

$$E_{O/R} = E_{O/R}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]}{[R]}$$

Для конкретної реакції за участю сульфату

$$E_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}} = E_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[SO_4^{2-}]}{[SO_3^{2-}][OH^-]} = E_{SO_4^{2-}/H_2SO_3^{2-}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[SO_4^{2-}][H^+]}{[H_2SO_3^{2-}]}$$

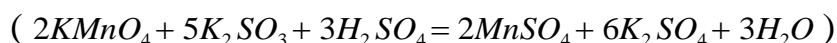
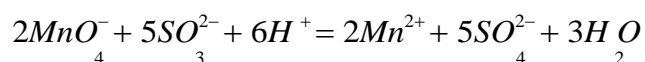
Для відновлення перманганату можливо написати кілька напівреакцій, тому, що для марганцю характерні кілька можливих ступенів окислення:



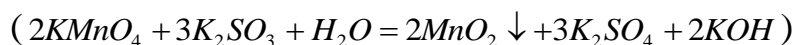
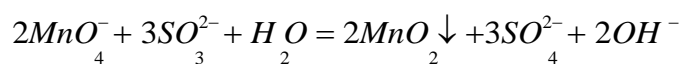
Для кожної з цих напівреакцій потенціал більший від потенціалу пари сульфат/сульфіт. Тому виникає питання – як же в дійсності піде реакція? Чи можна це передбачити априорі, без проведення експерименту?

Можна, але не просто. Треба встановити, яка пара буде сильнішим окислювачем, тобто дасть найбільше зниження енергії Гіббса реакції. Для цього потрібно рахувати залежність окислювальних потенціалів від рН розчину для обох напівреакцій і дивитися, яка з трьох різниць потенціалів буде максимальна при даних умовах. Тут однак треба знати хімію, тому, що можна легко помилитися, не врахувавши, наприклад, що при рН ≈ 8 утворюється погано розчинний гідроксид марганцю $Mn(OH)_2$. Є й інші фактори, які іноді важко врахувати. Тому найчастіше такого роду питання вирішують просто ставлячи експеримент.

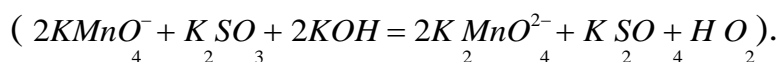
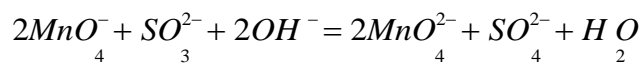
I. Кисле середовище, $(KMnO_4 + H_2SO_4) - Na_2SO_3$.



II. Нейтральне середовище, $\text{KMnO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_3$.



III. Лужне середовище, $(\text{KMnO}_4 + \text{KOH}) - \text{Na}_2\text{SO}_3$.



Контрольні питання і задачі.

Скласти електронний баланс, розставити коефіцієнти.

- $\text{Zn} + \text{HNO}_3 = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ag} + \text{HNO}_3 = \text{NO}_2 + \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Bi} + \text{HNO}_3 = \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})} = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = \text{CuO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$
- $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})} = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Al} + \text{HNO}_{3(\text{розв})} = \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Al} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6] + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cl}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{HIO}_3$
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{KI} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$

13. Елементи електрохімії

Запишемо вираз для першого закону термодинаміки:

$$Q = \Delta U + A,$$

$$\text{або } \delta Q = dU + \delta A$$

Спочатку розглядали системи, де вся зміна внутрішньої енергії давала лише роботу розширення $p dV$ і тепловий ефект.

Потім ввели функцію, що називалася вільна енергія Гіббса $G = H - TS$. Зміна енергії Гіббса в оборотному процесі визначає *максимальну корисну роботу цього процесу*, якщо він протікає при постійному тиску і температурі:

$$\delta A = p dV + \delta A_{\max} - \text{робота};$$

$$T dS = dU + p dV + \delta A_{\max} = dH + \delta A_{\max}$$

$$-\delta A_{\max} = dH - T dS = d(H - TS) = dG$$

Таким чином, можна провести реакцію так, щоб зміна енергії Гіббса системи перетворювалася у корисну роботу. Найбільш важливим є випадок, коли ця корисна робота є електричною:

$$A_{\max} = E \Delta q = -\Delta G$$

Отже, в принципі могли б організувати якусь хімічну реакцію таким чином, щоб її протікання супроводжувалося походженням через систему якогось електричного заряду Δq за рахунок зменшення енергії Гіббса системи.

Тут виникає два запитання:

- 1) яка це може бути реакція;
- 2) як вона має бути проведена, щоб її енергія не лише розсіялася у вигляді тепла, але й виконала електричну роботу.

Почнемо з першого.

Ясно, що це не може бути будь-яка реакція. Наприклад, реакція обміну типу $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{NaCl}$

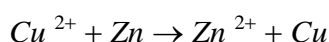
протікає самочинно зліва направо, енергія Гіббса зменшується – але як можливо перетворити це зменшення у електричну роботу? Ніяк, тому, що електрони тут міцно зв'язані з тими самими атомами і взяти тут якийсь

електричний заряд, щоб він виконав електричну роботу, немає звідки. Процес тут повністю необоротний, вся енергія цієї реакції перетворюється в теплоту:

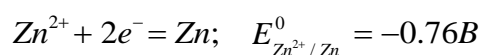
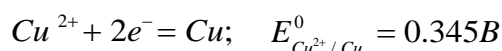
$$Q = \Delta H ; A' = 0$$

Висновок: реакції, що в принципі можуть бути використані для одержання електричної роботи, повинні супроводжуватися обміном зарядами між учасниками. А це є *окисно-відновні реакції*, які і розглядаємо.

Наприклад, у водному розчині протікає реакція



Вона складається з двох напівреакцій:



Зміна енергії Гіббса цієї реакції, як вже визначили

$$-\Delta G^0 = nF(E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0) = 2 \cdot 96500(0.345 + 0.76) = 213265 \text{Дж} = 0,06 \text{кВт} \cdot \text{год}$$

Оце скільки електричної енергії можливо добути з цієї реакції, якби витратилось, відповідно, по 1 молю іонів міді і металічного цинку.

Залишилось дати відповідь на 2-ге запитання – як же цю реакцію організувати, щоб добути з неї електроенергію? Ясно, що коли вставити у розчин солі міді цинковий дріт чи пластинку, то електрони безпосередньо від поверхневих атомів цинку передадуться іонам міді, ніякий струм через систему не потече і ніякої енергії не одержимо – крім теплової, від якої жодної користі нема.

Щоб одержати електричну роботу, треба напівреакції окислення 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 окислення цинку, на іншому – відновлення іонів міді, а електрони від відновника до окисника поступають не безпосередньо, а через зовнішнє коло. Там ці електрони можуть виконувати якусь електричну роботу.

Така система, де окислення і відновлення розділені у просторі, називається **електрохімічною** системою. В електрохімічній системі енергія окислювально-відновної хімічної реакції перетворюється у електричну енергію – або навпаки.

Як бачимо, електрохімічна система складається як мінімум з двох частин, що називаються **електродами**. Вони з'єднані між собою іонним провідником – електролітом. Строго кажучи, 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.

Електрохімічні системи поділяються 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 $(-)\text{Zn} | \text{ZnSO}_4, \text{H}_2\text{O} \parallel \text{CuSO}_4, \text{H}_2\text{O} | \text{Cu}(+)$.

При замиканні зовнішнього кола протікає самочинний процес окислення цинку іонами міді, ця реакція дає струм у зовнішнє коло, де цей струм може виконати якусь роботу.

II. Якщо в системі протікає не самочинний процес за рахунок підведення електричної енергії ззовні, то це є **електролізер**.

Наприклад, іони цинку самі по собі ніколи окислювати мідь не будуть, але в електрохімічній системі, яку зображували, така реакція можлива. Для цього потрібно прикласти якусь різницю потенціалів, що більша, ніж різниця окислювально-відновних потенціалів напівреакцій. Тоді електрони будуть “накачуватися” до цинкового електроду і відновлювати іони цинку, а від міді ці електрони будуть “силоміць” відбиратися – мідь буде окислюватися. Такий процес, коли електрична енергія перетворюється в хімічну, називається **електролізом**.

Обидва типи систем мають величезне значення і широко застосовуються.

Гальванічні елементи – виробляються 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 окислення. Анод завжди віддає електрони в зовнішнє коло.

Тепер відносно знаків. 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 окислюється. 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 окислення (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. Щоб уникнути непорозумінь, необхідно чітко запам’ятати:

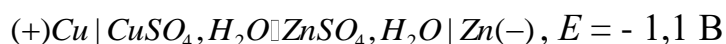
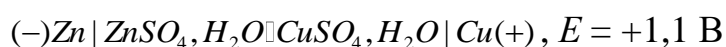
Анод – окислення

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* елемента. Окремим електродам приписується значення окислювально-відновних потенціалів напівреакцій, а їх різниця і буде дорівнювати *е.р.с.*

Про запис схеми елемента і про знаки.

В загальному вигляді схема елемента записується так, щоб на лівому електроді проходило окислення, а на правому – відновлення. Тоді знак *e.p.c.* елемента визначиться із співвідношення $-nF(E_{np} - E_{лів}) = \Delta G$. Якщо реакція дійсно протікає в такому напрямку, як записали (зліва – окислення, справа – відновлення), то тоді кажуть, що *e.p.c.* має знак “+”. Якщо ж навпаки, самочинним напрямком реакції є протилежний, то тоді *e.p.c.* 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 окислювача і відновника, називається **рівняння Нернста**.

Для електрода метал – іони металу, де напівреакція записується



рівняння Нернста має вигляд

$$E_{Me^+ / Me} = E_{Me^+ / Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [Me^+], \text{ або, більш точно, під логарифмом має бути не}$$

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 виміряний 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, яку легко можемо 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.

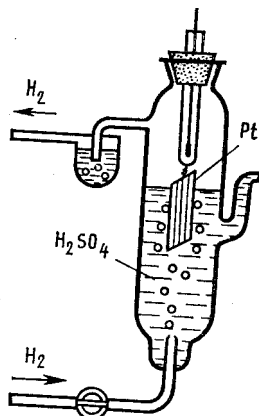
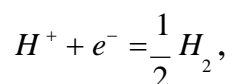


Рис. Схема роботи водневого електрода.

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.

До цих пір розглядали електрохімічні системи лише з термодинамічної точки зору. Нам було досить лише одного поняття – енергії Гіббса окислювально-відновної реакції, щоб визначити, що таке е.р.с. системи та потенціал електроду. Зараз коротко розглянемо механізм виникнення електродного потенціалу на мікрорівні.

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 нагадує відомий електричний конденсатор.

Якщо заряд кожної обкладки на одиницю поверхні за абсолютною величиною буде q , то між ними виникає скачок потенціалу $\Delta\phi$.

Знаючи заряд, можна запросто розрахувати скачок потенціалу. А саме:

$$\Delta\phi = \frac{q}{C} = \frac{lq}{\varepsilon}, \text{ де } C - \text{ємність конденсатора на одиницю площі обкладки, яка}$$

дорівнює для плоского конденсатора $C = \frac{\varepsilon}{l}$, l – відстань між зарядами, ε -

діелектрична проникність середовища.

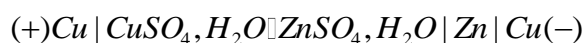
В принципі, всі величини, що сюди входять, можуть бути виміряні чи визначені, і отже, ніякої проблеми абсолютного скачка потенціалу ніби не повинно бути.

Проблема, однак, в тому, що це *не весь* потенціал, а лише та його частина, що обумовлена *виключно електростатичними* силами.

Щоб зрозуміти ці досить складні речі, потрібно згадати, що таке потенціал взагалі. А потенціал в даній точці простору, де є поле, визначається як робота, що затрачується при переміщенні одиничного позитивного заряду в дану точку з нескінченності. Тоді, відповідно, різниця потенціалів визначається

як робота, що затрачується для перенесення одиничного позитивного заряду в точки А в точку В.

Але в електроді електрохімічної системи не можемо просто так перенести заряд з металу в електроліт чи навпаки – для цього буде необхідно провести ще й хімічне перетворення, що виражається половинкою окислювально-відновної реакції. Тому в різницю потенціалів між двома точками *в різних фазах* входить як електростатична, так і хімічна частина. Реально можливо виміряти вольтметром тільки електростатичну частину – тобто, різницю потенціалів між двома точками однакових фаз, де хімічна частина відсутня. От що вимірюємо насправді:



До вольтметра мають підходити провідники з *однакового* металу. Тоді маємо *правильно розімкнене* електрохімічне коло, і тільки для такого кола вимірюємо *е.р.с.* чи різницю потенціалів. *Окремий скачок потенціалу не можемо виміряти ні в якому мислимому чи реальному експерименті.*

Власне, в електрохімії розглядаються окремі скачки потенціалу вповдовж 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 окислення 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*** 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.

- 4) Залежність електродного потенціалу від концентрацій учасників процесу задається *рівнянням Нернста*, яке ви повинні знати.

Уявивши ці основні поняття, необхідно зрозуміти принципи роботи електрохімічних пристроїв, що зустрічаються в практичному житті. А це перш за все *гальванічні елементи*. Їх надзвичайно багато, і вони різні – великі, маленькі, циліндричні, призматичні. Випускаються вони у кількостях величезних, і використовуються для живлення найрізноманітніших електронних та інших пристроїв. Все це називається *хімічні джерела 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.

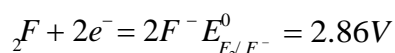
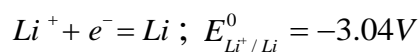
Отже, первинні елементи живлення – це власне і є гальванічні елементи в чистому вигляді. Акумулятор же – це комбінована електрохімічна система. Коли вона працює на розряд, віддаючи енергію споживачам, то це режим гальванічного елемента. Іншу частину свого життя, заряд, вони проводять як електролізер, бо споживають енергію ззовні, перетворюючи її назад в енергію хімічної реакції.

Розглянемо коротко найбільш відомі електрохімічні джерела струму. Для споживача важливо, щоб батарея мала якомога вищий запас заряду, чи ємність, що виражається в А*год, а також енергії, Вт*год, при якомога меншій масі і

габаритах. Є ще такі важливі показники, як струм розряду, робоча напруга, конструкція.

Всі ці показники залежать, в першу чергу, від хімічної реакції, чи від системи. Енергія Гіббса реакційної системи визначає е.р.с ХДС, а значить, робочу напругу елемента, а ємність на одиницю маси буде тим більша, чим менші молекулярні маси учасників реакцій на електродах. Відповідно, перемножуючи напругу на ємність, одержуємо енергію елемента.

На перший погляд, все просто. Відкриваємо таблицю стандартних окислювально-відновних потенціалів, підбираємо окисник з пари, яка має значний позитивний потенціал, а відновник – з пари з великим негативним потенціалом, з'єднуємо їх в електрохімічну систему та одержуємо елемент з супер характеристиками. Наприклад:

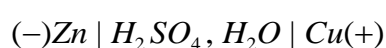


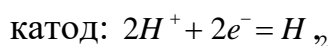
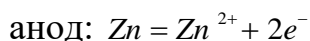
Сумарна реакція $2Li + F_2 = 2LiF$ дає теоретичну напругу, чи ерос., $2,86 + 3,04 = 5,9$ В. Атомні маси відповідно літію і фтору становлять 7 і 19, тому при окисленні 7 г літію витратиться 19 г фтору і це в гальванічному елементі може дати 96500 Кл, або $96500/3600 = 26,8$ А*год електрики. На один грам активних матеріалів у сумі це буде близько 1 А*год/г; помноживши на напругу 5,8 В, дістаємо цифру питомої енергії для цієї системи близько 6 кВт*год/кг. Нічого подібного ще не досягнуто, і навіть 0,1 – 0,2 кВт*год/кг вважається дуже пристойною енергією.

Справа в тому, що далеко не всі мислимі ОВ реакції вдається практично здійснити в гальванічному елементі. Виникають проблеми корозії матеріалів, конструкції тощо. Тому насправді є не так багато електрохімічних реакцій, що використовуються практично. Їх можна перерахувати на пальцях.

Історично, першим ХДС був елемент Вольта (1800).

Це цинкові та мідні пластинки в контакті з сірчаною кислотою:

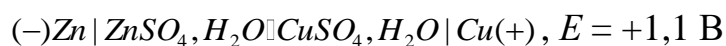




сумарна реакція $Zn + 2H^{+} = Zn^{2+} + H_{2}$, е.р.с.=0,76В, практично – близько 0,5 В.

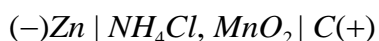
Цей елемент збирався у вигляді цинкових і мідних кружків, перекладених фетром, змоченим у сірчаній кислоті. Таких кружків було багато, тобто, одиничні елементи з'єднувалися у батарею, і напруга такого джерела досягала сотень вольт. Всі перші фундаментальні відкриття в галузі електрохімії, та й електрики взагалі, були зроблені за допомогою цього “вольтового стовпа” як його називали. З нам працювали Фарадей, Ковені, Сен-Клерк Де Віль, Геміні Деві та інші видатні вчені.

Хронологічно, далі йде елемент Даніеля (1836)

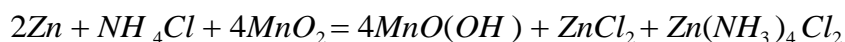


Це був більш потужний і досконалий елемент, з нього можна було знімати значно більші струми. Конструктивно – це пористий керамічний циліндр з мідною пластинкою всередині, заповнений розчином мідного купоросу і вставлений в ширшу скляну банку з цинковою пластиною і розчином сульфату цинку в ній. Такі елементи набирали в потужні батареї. На них, до речі, були проведені перші електрозварювальні роботи. Це зробив Бернардом.

В 1877 році французький інженер Лекальне винайшов так званий сухий елемент на основі системи, де окислювачем є діоксид марганцю, а відновником – цинк. Система виявилася настільки вдалою, що використовується і зараз, з деякими вдосконаленнями.



Загущений водний розчин хлориду амонію є електролітом, а стінки цинкового стаканчика, в який все це поміщається – негативним полюсом (анодом) елемента. Загальна струм утворююча реакція в елементі Лекальне записується так:



Взагалі процеси тут складні, з кількома проміжними стадіями, але зрештою реакція дає різницю потенціалів близько 1,5 В. Саме тому, що такі півторавольтові елементи набули надзвичайно великого поширення, всі стандарти на напругу живлення радіоапаратури були встановлені кратними 1,5 В: 3; 4,5; 6; 9; 12 В.

Сучасною різновидністю елементів Лекланше є система, де електролітом є не хлорид амонію, а загущений концентрований розчин гідроксиду калію КОН. Вони більш стабільні, надійніші в роботі, не протікають при зберіганні. На них, як правило, є напис “alkaline”.

Пізніше з'явилися й інші системи елементів живлення: ртутно-цинкові, срібно-цинкові, літій-марганцеві ... Всі вони зайняли якісь свої ніші, хоча найбільш поширеними серед первинних ХДС залишаються модернізовані цинк-марганцеві елементи. Це все одноразові елементи. А тепер кілька слів про акумулятори.

Акумулятор – це комбінована електрохімічна система, що частину свого життя проводить як гальванічний елемент, перетворюючи енергію хімічної реакції в електричну роботу, а другу частину – функціонує як електролізер, запасаючи електричну енергію в вигляді хімічної. З практичної точки зору, акумулятори можна розглядати як *накопичувачі енергії*. Вони віддають запасену енергію у відповідності з нашими потребами.

Принцип дії акумулятора можна проілюструвати на такому прикладі.

Якщо до полюсів гальванічного елемента приєднати електричну машину постійного струму, то вона може виконувати роботу. Так, акумулятор служить джерелом енергії для стартера автомобіля, що запускає двигун. За допомогою системи, зображеної на малюнку, можливо наглядно представити цю роботу у вигляді підйому якогось вантажу на певну висоту. Цю роботу можна збільшити, збільшуючи вагу вантажу – однак лише до певної межі. Починаючи з деякої критичної ваги, вантаж буде опускатися, машина закрутиться в протилежному

напрямку, працюючи не як двигун, а як генератор. Енергія опускання вантажу буде перетворюватися в хімічну енергію.

Виходячи з цього прикладу, можна подумати, що кожен елемент міг би бути використаний як акумулятор. Теоретично, так, але практично, на жаль, ні. Система повинна працювати оборотньо, а далеко не кожна ОВ реакція такою є. Насправді акумуляторних систем ще менше, ніж первинних ХДС.

Донедавна на практиці широко використовувалися лише три види акумуляторів:

- 1) Кислотний свинцевий;
- 2) Лужний нікель-кадмієвий;
- 3) Лужний цинк-срібний.

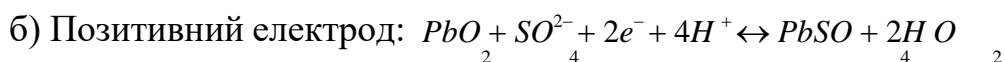
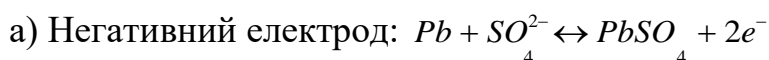
За останні роки розроблені і вже широко використовуються ще два типи:

- 4) Нікель-водневий (метал-гідридний);
- 5) Літій-іонний.

Коротко розглянемо їх.

Свинцевий акумулятор

Негативним електродом цього акумулятора є свинцева пластина, а позитивним – знову ж таки свинцева пластина, покрита пастою діоксиду свинцю. Все це поміщається в електроліт – сірчану кислоту з концентрацією 25-30%. Електрохімічні реакції на електродах такі:



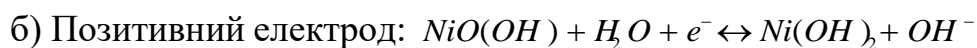
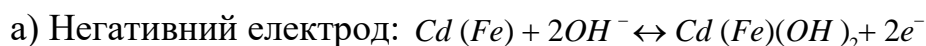
Сумарна реакція $Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \leftrightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$ дає електрорушійну силу 2,1В. При розряді вона протікає зліва направо, а при заряді – навпаки.

Свинцевий акумулятор був винайдений ще в 60-х роках 19 століття, знову ж таки, французом Планте. З того часу він значно вдосконалився за конструкцією, став працювати ефективніше і довше – але по суті не змінився і дуже широко використовується й сьогодні. Уявіть, скільки машин з двигунами внутрішнього згоряння працює у світі – і кожна має свій акумулятор. Тому

вони випускаються у світі сотнями мільйонів штук на рік. *Лужні акумулятори* вироблялися в значних кількостях. Вони бувають двох видів – нікель-кадмієві і нікель-залізні. Спільним для них є позитивний електрод з окису 3-валентного нікелю на нікелевій пластині, а негативним електродом є, відповідно, залізна чи нікелева пластина з високорозвиненою поверхнею. Запис буде такий:



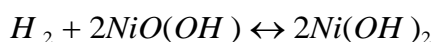
В обох типах акумуляторів електродні процеси схожі:



Сумарна реакція $Me + 2NiO(OH) + 2H_2O \leftrightarrow Me(OH)_2 + 2Ni(OH)_2$ (розряд - зліва направо, заряд – навпаки) дає електрорушійну силу 1.36 В як для кадмію, так і для заліза. Нікель-залізні акумулятори значно дешевші, ніж нікель-кадмієві, але вони гірше працюють при низьких температурах і мають більший саморозряд. Вони використовуються в електрокарах і електронавантажувачах, в електровозах, шахтних лампах та ін. Нікель-кадмієві значно краще працюють при низьких температурах, мають менший саморозряд, але, звичайно, значно дорожчі. Вони дуже широко використовуються як джерела живлення різних переносних приладів – навіть в ноутбуки і мобільні телефони ставлять такі акумулятори, хоча їх зараз вже дуже тіснять нові типи – нікель - металгідридні та літій-іонні.

Тепер про нові акумуляторні системи, що йдуть на заміну традиційним – нікель-водневим та літій-іонним.

Нікель-водневий акумулятор, як випливає вже з назви, використовує водневий негативний електрод в парі зі знайомим нам нікелевим позитивним електродом, і енергію в ньому, значить, дає реакція



Оскільки водень значно легший, ніж кадмій чи залізо, то ясно, що питомі характеристики (заряд та енергія на одиницю маси) мають бути значно вищими. Питання лише в тому, як зберігати запас водню в цьому елементі.

В першому варіанті питання вирішувалось просто – акумулятор був товстостінний герметичний, і водень там зберігався під тиском в кілька сотень атмосфер. Недоліки цієї конструкції зрозумілі: 1) небезпечність в експлуатації – може вибухнути; 2) матеріалом, на якому проходив розряд водню, була платина – значить, дорога, і 3) вказана реакція частково проходила не в електрохімічному режимі, а просто в хімічному – не віддаючи струму – просто водень дифундував в товщу активного нікелевого катоду і там частково відновлював оксид нікелю. Коли в зарядженому стані проходять хімічні реакції, які зменшують запас активних речовин, то це називається саморозряд.

Така дорога і небезпечна штука, з високим саморозрядом, могла використовуватися в космосі, на штучних супутниках землі без екіпажу. Акумулятор працював в парі з сонячними батареями. Коли супутник летів з освітленої сторони Землі, то акумулятор заряджався, а коли заходив у тінь – розряджався для підтримки потреб у енергії.

Сучасний нікель-водневий акумулятор відрізняється від свого космічного прародича способом зберігання водню. За останні роки розроблені спеціальні металічні сплави, що можуть поглинати значну кількість водню при не дуже великому зовнішньому тиску – атмосферному чи трохи вищому. Такі сплави на основі металів – лантаноїдів і є матеріалом негативного електроду. Оскільки тиск водню в акумуляторі невеликий, то це значно спростило конструкцію, збільшило надійність і зменшило саморозряд. Тому нове покоління нікель-водневих акумуляторів, що називається металгідридними, вже дуже широко використовується у речах широкого вжитку – ноутбуках, портативних телекамерах, мобільних телефонах.

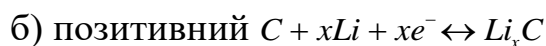
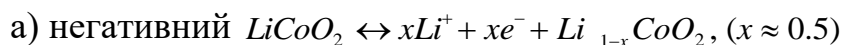
Літій-іонний акумулятор розроблено і впроваджено у виробництво в Японії декілька років тому. На сьогодні за питомими показниками це

найкращий акумулятор з усіх відомих. Перші моделі були дуже дорогі, близько 100 доларів за батарею. Тому вони використовувались головним чином у дуже дорогих виробках типу телекамер чи персональних переносних комп'ютерах. Далі акумулятор постійно вдосконалювався, ціна його падала а якість зростала, і зараз за об'ємами виробництва у грошовому виразі він займає друге місце після свинцевих. Випускаються такі акумулятори в Японії, Кореї, США та ще в кількох країнах.

Негативним електродом літій-іонного акумулятора є порошок графіту, намазаний на тонку мідну фольгу, а позитивним електродом – оксид літію – кобальту, LiCoO_2 , нанесений на тонку алюмінієву фольгу. Для забезпечення електропровідності до складу активного матеріалу додають також трохи графітового порошку і зв'язуючу речовину, щоб нанесена плівка трималась на поверхні фольги. Електролітом є розчин солі літію (LiPF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4) в органічному розчиннику, що не містить води. Схема може бути записана так:



Процеси на електродах:



Особливістю цих реакцій є те, що структура сполуки літію з вуглецем на негативному електроді та оксиду літію-кобальту на позитивному майже не змінюються в широкому інтервалі вмісту літію. Це дає можливість багатократно заряджати і розряджати елемент без порушення структури матеріалів, і таким чином, забезпечувати роботу системи в режимі акумулятора. Такі сполуки називаються сполуками впровадження, або інтеркаляційними сполуками. Їх хімія інтенсивно вивчалася за останні 20 років, і завдяки цьому літій-іонний акумулятор став можливим. Такі дослідження не припиняються і зараз; вже в недалекому майбутньому завдяки цьому з'являться нові більш активні і економічні матеріали для таких акумуляторів на заміну досить дорогій сполуці на основі кобальту.

Загальну схему взаємоперетворення хімічної і електричної енергії ще раз проілюструємо пристроєм: акумулятор – машина постійного струму.

Якщо ротор цієї машини крутиться так, що вантаж піднімається – акумулятор розряджається і виконує роботу. Він виконав би максимальну роботу $mg\Delta H = E\Delta q_r$, де E – електрорушійна сила, якби вантаж піднімався нескінченно повільно. При будь – якій кінцевій швидкості процесу робота не буде максимальною; при однаковому пропущеному заряді $mg\Delta H = U\Delta q_i$, $U < E$, $\Delta q_i > \Delta q_r$, тобто для підняття вантажу на ту ж висоту ΔH потрібно пропустити більший заряд, причому тим більший, чим більша швидкість процесу, тобто струм розряду. Отже, при протіканні струму через гальванічний елемент взагалі, чи через акумулятор при розряді, напруга на його клеммах завжди буде меншою, ніж е.р.с. при розімкненому колі: $E > U$.

Таким чином, 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. А конкретно, поляризація обумовлена дією кількох факторів і відповідно, ділиться на кілька видів:

- *омічна поляризація* обумовлена внутрішнім опором самого елемента – падінням напруги на шарі електроліту і в товщі електродів при проходженні струму. Її зменшують, стараючись зробити питому електропровідність електроліту і електродів якомога більшою, а саму товщину електроліту якомога меншою.

- *хімічна поляризація* – виникає завдяки хімічним реакціям в при електродних шарах, що змінюють концентрацію учасників електродних реакцій.

- близькою за природою до хімічної є *концентраційна поляризація*. Вона також обумовлена зміною концентрацій реагентів біля електроду, але вже за рахунок сповільненості стадій доставки та відводу реагентів та продуктів електродних реакцій.

- *активаційна поляризація* (її ще називають *перенапругою*) виникає завдяки сповільненості стадій переносу електронів у власне електродній реакції.

Об'єднаємо всі види поляризації і для гальванічного елемента будемо мати:

$$E = U + E_p$$

Напруга на клеммах менше е.р.с. елемента, а значить, не вся енергія реакції перетворюється в електричну роботу.

Звідси бачимо, що якою б не була причина поляризації, вона приводить до непродуктивних втрат енергії – вона розсіюється у вигляді тепла. Тому поляризацію в більшості випадків стараються зменшити якомога сильніше – по можливості.

Тепер збільшимо вантаж в нашому енергоперетворюючому пристрої настільки, що ротор машини буде крутитися в протилежному напрямку так, що вантаж опускається. Тоді ця машина вже буде працювати не як двигун, а як генератор, перетворюючи механічну роботу опускання вантажу в електричну енергію, а остання буде заряджати акумулятор, перетворюючись в хімічну енергію реакції.

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. Хоча в літературі можливо зустріти також і назви анод (негативний електрод) і катод (позитивний електрод) – такими є ці електроди в циклі розряду.

На клеммах акумулятора при заряді різниця потенціалів (чи напруга) буде більшою, ніж е.р.с. джерела струму, що також спричиняється явищами поляризації:

$$U = E_r + E_p$$

Оскільки заряд акумулятора – це по суті є процес електролізу, то робимо висновок, що при електролізі частина роботи, проведена динамомашиною, перетворюється в теплоту без всякої користі, а решта йде вже на корисний процес збільшення хімічної енергії системи. Зменшивши поляризацію, зменшимо втрати енергії, а отже, покращимо характеристики процесу електролізу.

Аналіз електролізу провели на прикладі заряду акумулятора. Слід, однак, знати, що заряд акумулятора – це далеко не основне застосування електролізу. Він має величезне самостійне значення в сучасній промисловості.

Отже, електроліз – це процес проведення несамовільної окислювально-відновної реакції за допомогою електричного струму (електричної роботи). Його кількісні закономірності встановлені в 1833 році Фарадеєм у вигляді двох законів. Зараз, знаючи атомарну природу електричного заряду і користуючись уявленнями про перебіг окислювально-відновних реакцій, можна обидва ці закони записати у вигляді однієї простої формули:

$$m = M \frac{\Delta Q}{zF},$$

де m – маса речовини, що відновилась на катоді або окислилась на аноді при пропусканні ΔQ одиниць кількості електрики, M молекулярна маса речовини, $F=96500$ Кл – стала Фарадея, z – кількість електронів, що приймають участь в реакції окислення 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 окислювально-відновних реакціях.

Схеми розрахункових задач на електроліз дуже прості. Тут, як правило,

обчислюється електрохімічний еквівалент $A_L = \frac{M_L}{zF}$ (наприклад, для міді

$$A_{Cu} = \frac{63,55}{2 * 96500} = 0,329 * 10^{-3} \text{ г / Кл}), \text{ потім множиться це на кількість електрики і}$$

одержується теоретичний вихід речовини $m_{tL} = A_L \Delta Q = A_L \int_0^{\tau} I dt$, після чого обраховується *вихід за струмом* – відношення кількості речовини, що реально виділилось на електроді, до теоретично розрахованої за законом Фарадея:

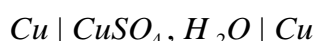
$$\eta = \frac{m_L}{m_{tL}} \leq 1$$

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 корисно 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

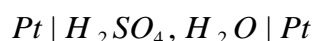


побачимо, що при розімкненому колі різниця потенціалів буде “0”, тому що електроди однакові. Якщо тепер прикласти навіть невелику напругу, через систему потече струм – на аноді буде розчинення міді і перехід її в розчин у

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 завантажується забруднений “чорновий” метал, він переходить на катод, а домішки або випадають в нерозчинний шлам, або переходять в електроліт. Таким чином одержують дуже чисті метали: мідь, срібло, золото, галій, індій та багато інших.

А тепер помістимо два однакових платинових електроди в підкислену воду:



і почнемо прикладати напругу.

Спочатку струму практично не буде. Точніше, буде якийсь дуже малий струм, обумовлений розрядом домішок, що завжди присутні в електроліті та на поверхні електродів. Починаючи з якоїсь певної прикладеної напруги, через коло піде струм, що буде швидко зростати при подальшому збільшенні поляризації.

Ця величина U_p , при якій починається процес, називається *напругою розкладу електроліту*.

Чому дорівнює ця напруга розкладу? Очевидно, вона визначається енергією Гіббса реакції – або роботою, яку необхідно затратити, щоб провести цю несамочинну реакцію:

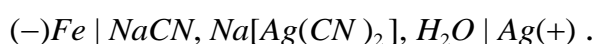
$$U_p = \frac{\Delta G}{nF}$$

Наприклад, для розкладу води $\Delta G = 237.3 \text{ кДж / моль}$, звідки напруга розкладу води $U_p = \frac{237.3 * 10^3}{2 * 96500} \approx 1.23 \text{ V}$. Насправді ж у реальному процесі розкладу води напруга значно вища від напруги розкладу за рахунок електрохімічної поляризації.

У цьому прикладі на катоді буде виділятися водень, на аноді – кисень, а самі електродні метали участі в процесі не беруть. Такий вид електролізу називається *електроліз з нерозчинним анодом*. Він широко використовується в промисловості для добування металів із руд – це називається *електрометалургія*.

В електрометалургійних процесах застосовуються або водні розчини солей, або розплавлені електроліти. З водних розчинів можуть бути виділені метали, що стоять в ряду напруги правіше водню (мідь, срібло), а також багато металів, що мають більш негативний стандартний потенціал, ніж водень. Вони можуть бути виділені за рахунок того, що електрохімічна реакція виділення водню на них протікає зі значною поляризацією, і струми виділення водню незначні при напругах виділення металу. Так можуть бути одержані цинк, нікель, кобальт, свинець, кадмій та деякі інші. А от дуже активні метали зі стандартними потенціалами $-1,5$ В і вище з водних розчинів виділені бути не можуть. Для них застосовують електроліз розплавлених електролітів, що не містять води, при високих температурах. Так добувають магній, алюміній, кальцій, літій, натрій та деякі інші активні метали.

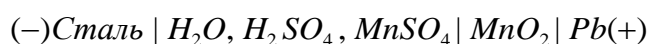
Електроліз з розчинним анодом застосовується також для нанесення металічних покриттів (Cu, Ag, Au, Ni, Cr та інших). Для цього в розчин електроліту, що містить сіль відповідного металу, поміщається анод з металу, яким потрібно покривати, а катодом є поверхня металу, на якій наноситься покриття. Наприклад, процес електрохімічного сріблення проводиться у електролізній ванні



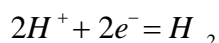
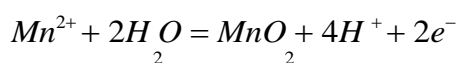
Срібло розчиняється на аноді і осаджується на катоді у вигляді покриття.

Подібного роду процеси відносяться до *гальванотехніки*. Один із різновидів гальванотехнічних технологій називається *гальванопластика*. 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:



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 окислювально-відновної пари рівняння Нернста також трохи ускладниться – до нього увійдуть концентрації (активності) і інших речовин, що беруть участь у половинці окислювально-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 так:

$$E_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = E^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} + \frac{8RT}{5F} \ln [H^+] = E^0 - \frac{8}{5} * 0,059pH$$

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.

Необхідно знати, що це не ті потенціали, які приводяться в довідникових таблицях. Чому? Тому, що абсолютний потенціал окремого електрода не може бути вимірний в принципі. Якщо заряд кожної обкладки цього конденсатора на одиницю поверхні за абсолютною величиною буде q , то між ними виникає скачок потенціалу $\Delta\varphi$. Знаючи заряд, можна запросто розрахувати цей скачок потенціалу. А саме:

$$\Delta\varphi = \frac{q}{C} = \frac{lq}{\varepsilon}, \text{ де } C - \text{ємність конденсатора на одиницю площі обкладки, яка}$$

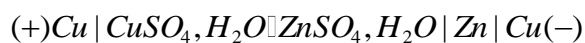
дорівнює для плоского конденсатора $C = \frac{\varepsilon}{l}$, l – відстань між зарядами, ε - діелектрична проникність середовища.

В принципі, всі величини, що сюди входять, можуть бути вимірні чи визначені, і отже, ніякої проблеми абсолютного скачка потенціалу ніби не повинно бути. Проблема, однак, в тому, що це *не весь* потенціал, а лише та його частина, що обумовлена *виключно електростатичними* силами.

Щоб зрозуміти ці досить складні речі, потрібно згадати, що таке потенціал взагалі. А потенціал в даній точці простору, де є поле, визначається як робота, що затрачується при переміщенні одиничного позитивного заряду в дану точку з нескінченності. Тоді, відповідно, різниця потенціалів визначається як робота, що затрачується для перенесення одиничного позитивного заряду в точки А в точку В.

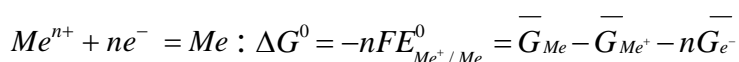
Але в електроді електрохімічної системи не можливо просто так перенести заряд з металу в електроліт чи навпаки – для цього буде необхідно провести хімічне перетворення, що виражається половинкою окислювально-відновної реакції. Тому в різницю потенціалів між двома точками *в різних фазах* входить як електростатична, так і хімічна частина. Реально можемо

виміряти вольтметром тільки електростатичну частину – тобто, різницю потенціалів між двома точками однакових фаз, де хімічна частина відсутня. От що вимірюємо насправді:



До вольтметра мають підходити провідники з *однакового* металу. Тоді маємо *правильно розімкнене* електрохімічне коло, і тільки для такого кола вимірюємо е.р.с. чи різницю потенціалів. *Окремий скачок потенціалу не можемо виміряти ні в якому мислимому чи реальному експерименті.*

Не можемо цю величину і розрахувати теоретично. Могли б, звичайно, спробувати розрахувати зміну енергії Гіббса для реакції



Але величини, що сюди входять – енергії Гіббса окремих іонів у розчині та електронів у металі – *в принципі не можуть бути виміряні*. Розрахувати їх також практично неможливо. Тому виникає *проблема абсолютного потенціалу електрода*, що не розв’язана до цих пір.

Для практики це не так важливо, тому, що завжди маємо справу з *різницею* потенціалів електродів, яку легко можемо виміряти експериментально – наприклад, склавши гальванічний елемент і поміривши 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.

Підведемо підсумок. З того, що розглянули, вам потрібно чітко знати:

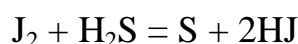
- **Електрохімічна система** – така система, де процеси окислення і відновлення розділені в просторі і протікають на окремих її частинах, що називаються **електродами**;

- 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.

- 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.

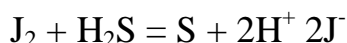
- Залежність електродного потенціалу від концентрацій учасників процесу задається *рівнянням Нернста*. Уяснивши ці основні поняття, по-перше, можливо вміти розв'язувати задачі на напрямок перебігу окислювально-відновних процесів, на протікання процесів в гальванічному елементі (знаходження реакцій на електродах, ЕРС, сумарна реакція в елементі, з якої береться електрична енергія), на послідовність розряду іонів на електродах при електролізі і таке інше. По-друге, будете розуміти принципи роботи електрохімічних пристроїв, що зустрічаються в практичному житті.

Приклад 1. Чи піде самочинно реакція



Розв'язання:

Перш за все, запишемо реакції в іонному вигляді:



Шукаємо окисник і відновник, і записуємо відповідні напівреакції за їх участю:

—————→

Окислювач (він відновлюється): $J_2 + 2e^- = 2J^-$, $E^0_{J_2/J^-} = +0,54 \text{ V}$

Відновник (він окислюється): $S + 2H^+ + 2e^- = H_2S$, $E^0_{S/H_2S} = +0,14 \text{ V}$

←—————

Тепер, для того, щоб визначити, чи піде ця реакція, нам потрібно визначити зміну енергії Гіббса, і якщо вона виявиться негативною, то значить, вона піде самочинно. Для цього є дві рівноцінні можливості. По-перше, можливо одержати сумарну реакцію, просто віднявши верхню від нижньої, і тоді різниця потенціалів верхньої напівреакції (окислення) і нижньої (відновлення) дає можливість зразу ж визначити енергію Гіббса:

$2F\Delta G = -(E_{J_2/J^-}^0 - E_{S/H_2S}^0) = -(0,54 - 0,14) = -0,4 < 0$, звідки робимо висновок, що реакція протікає самочинно так. Інший рівноцінний спосіб – уявимо, що реакція протікає в гальванічному елементі



і запишемо вираз для ЕРС цього елемента:

$$E_{\text{РС}} = E_{\text{пр}} - E_{\text{лів}} = E_{\text{J}_2/\text{J}^-}^0 - E_{\text{S/H}_2\text{S}}^0 = 0,54 - 0,14 = 0,4\text{В} > 0$$

В такому випадку, при замиканні зовнішнього кола, за нашою конвенцією, на лівому електроді йтиме процес окислення $\text{H}_2\text{S} = \text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$, а справа – відновлення йоду. Тобто також прийшли до висновку, що записана реакція буде відбуватися самочинно.

Сильнішим окисником є той, у якого окислювально-відновний потенціал вищий. Щоб реакція самочинно протікала зліва направо, в лівій частині рівняння має бути сильніший окисник.

Схожими міркуваннями необхідно користуватися, і коли розглядаємо не самочинний перебіг ОВ реакцій. А таке можливо тільки в електрохімічних системах, що називаються електролізери, сам же процес проведення цих реакцій називається електролізом. На катоді, що має в електролізері знак -, проходить відновлення, а на аноді – окислення. Важливою є задача визначення, які процеси будуть в дійсності проходити на електродах, коли в системі є кілька речовин, які здатні відновлюватися на катоді чи окислюватися на аноді. Ця задача також розв'язується за допомогою уявлень про відносну силу окисників і відновників, про яку також судять з величин стандартних ОВ потенціалів. Все – у відповідності до принципу мінімальних затрат енергії: спочатку протікають ті реакції, у яких зміна енергії Гіббса менша. Значить, на катоді першими будуть відновлюватися окисники, що утворюють пари з вищим стандартним потенціалом. На аноді ж, навпаки, першими будуть окислюватися відновники, що входять до пар з нижчим значенням потенціалу.

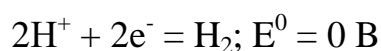
Чим вищий потенціал ОВ пари (чим більш він позитивний), тим сильніший окисник, і тим легше він буде відновлюватися на катоді. Чим

нижчий (більш негативний) потенціал пари, тим сильніший відновник цієї пари, і тим легше він буде окислюватися на аноді.

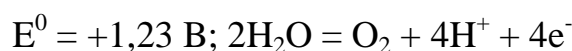
Ці реакції і їх потенціали треба знати, щоб правильно розписати процеси на електродах у водних розчинах. А вони залежать від рН середовища:

Кисле середовище, рН = 1:

Катод (-):

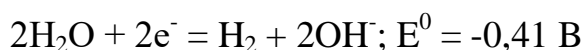


Анод (+)

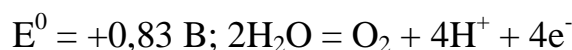


Нейтральне середовище, рН=7

Катод (-):

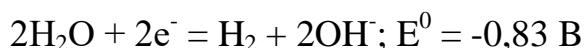


Анод (+)



Лужне середовище, рН=14

Катод (-):



Анод (+)



Обидва потенціали знижуються при зростанні рН, а їх різниця залишається постійною 1,23В, що відповідає енергії Гіббса розкладу води

$$-4F\Delta G_{\text{H}_2\text{O}} = E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - E^0_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}$$

При аналізі перебігу процесів на електродах їх необхідно враховувати. Розглянемо це на конкретному прикладі.

Приклад 2. Електроліз розчину солей $\text{CuSO}_4 + \text{NiSO}_4 + \text{ZnSO}_4 + \text{NaCl}$, середовище нейтральне. Спочатку розглянемо, які тут є іони, розмістимо їх біля електродів і випишемо значення стандартних ОБ потенціалів:

Катод (-)	Анод (+)
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}; E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34\text{В}$	$2\text{SO}_4^{2-} = \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^-; E^0_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}} =$
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}; E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25\text{В}$	$+2,01\text{В}$
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}; E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76\text{В}$	$2\text{Cl}^- = \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-; E^0_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = +1,36\text{В}$
$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}; E^0_{\text{Na}^+/\text{Na}} = -2,71\text{В}$	$E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = +0,83\text{ В}; 2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ +$
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-; E^0 = -0,41\text{В}$	4e^-
$(\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{S} + 8\text{OH}^-; E^0_{\text{SO}_4^{2-}/\text{S}} =$	$(\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-; E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34\text{В})$
$-0,2\text{В})$	

Отже, електроліз – це процес проведення несамочинної окислювально-відновної реакції за допомогою електричного струму (електричної роботи). Його кількісні закономірності встановлені в 1833 році Фарадеєм у вигляді двох законів. Зараз, знаючи атомарну природу електричного заряду і користуючись уявленнями про перебіг окислювально-відновних реакцій, можна обидва ці закони записати у вигляді однієї простої формули:

$$m = M \frac{\Delta Q}{zF},$$

де m – маса речовини, що відновилась на катоді або окислилась на аноді при пропусканні ΔQ одиниць кількості електрики, M молекулярна маса речовини, $F=96500$ Кл – стала Фарадея, z – кількість електронів, що приймають участь в реакції окислення чи відновлення.

Закони Фарадея:

1. Маса речовини, що утворилась 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 окислювально-відновних реакціях.

В схемах розрахункових задач на електроліз обчислюється електрохімічний еквівалент $A_L = \frac{M_L}{zF}$ (наприклад, для міді

$$A_{Cu} = \frac{63,55}{2 * 96500} = 0,329 * 10^{-3} \text{ г / Кл}), \text{ потім множитья це на кількість електрики і}$$

одержується теоретичний вихід речовини $m_{iL} = A_L \Delta Q = A_L \int_0^{\tau} I dt$, після чого обраховується *вихід за струмом* – відношення кількості речовини, що реально виділилось на електроді, до теоретично розрахованої за законом Фарадея:

$$\eta = \frac{m_L}{m_{iL}} \leq 1$$

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 корисно 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

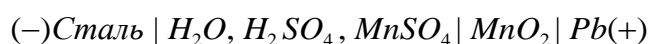
обчислювати в г/А*год (наприклад, для міді $A_{Cu} = \frac{63,55}{2 * 26,8} = 1,186 \text{ г} / A * \text{ год}$), а кількість електрики розраховувати в ампер*годинах.

Процеси електролізу широко застосовуються на практиці, причому в різних варіантах і різновидах. Якщо самі електродні метали участі в процесі не беруть, то такий вид електролізу називається *електроліз з нерозчинним анодом*. Він широко використовується в промисловості для добування металів із руд – це називається *електрометалургія*.

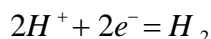
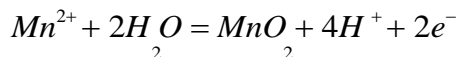
В електрометалургійних процесах застосовуються або водні розчини солей, або розплавлені електроліти. З водних розчинів можуть бути виділені метали, що стоять в ряду напруги правіше водню (мідь, срібло), а також багато металів, що мають більш негативний стандартний потенціал, ніж водень. Вони можуть бути виділені за рахунок того, що електрохімічна реакція виділення водню на них протікає зі значною поляризацією, і струми виділення водню

незначні при напругах виділення металу. Так можуть бути одержані цинк, нікель, кобальт, свинець, кадмій та деякі інші. А от дуже активні метали зі стандартними потенціалами $-1,5$ В і вище з водних розчинів виділені бути не можуть. Для них застосовують електроліз розплавлених електролітів, що не містять води, при високих температурах. Так добувають магній, алюміній, кальцій, літій, натрій та деякі інші активні метали.

До процесів з нерозчинним анодом відноситься також *електросинтез*. Так називаються електрохімічні технології одержання різного роду органічних і неорганічних сполук. Так, 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:



На аноді осаджується MnO_2 , а на катоді виділяється водень:

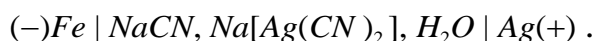


Одержаний таким способом діоксид марганцю є значно більш активним, ніж природний матеріал піролюзит.

Електроліз з розчинним анодом 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 одержують 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. Це одержання зображень, що повторюють рельєф катоду.

Гальванічні елементи (їх надзвичайно багато, і вони різні – великі, маленькі, циліндричні, призматичні) випускаються у кількостях величезних, і використовуються для живлення найрізноманітніших електронних та інших пристроїв. Все це називається *хімічні джерела струму*.

Їх можна розділити на два великих типи:

- первинні елементи;
- вторинні (акумулятори)

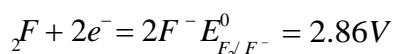
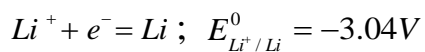
Різниця між ними очевидна вже з назви - перші застосовуються один раз, потім викидаються після розряду. Акумулятори служать багато разів. Вони періодично заряджаються.

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 назад в енергію хімічної реакції.

Для споживача важливо, щоб батарея мала якомога вищий запас заряду, чи ємність, що виражається в А*год, а також енергії, Вт*год, при якомога меншій масі і габаритах. Є ще такі важливі показники, як струм розряду, робоча напруга, конструкція.

Всі ці показники залежать, в першу чергу, від хімічної реакції, чи від системи. Енергія Гіббса реакційної системи визначає е.р.с ХДС, а значить, робочу напругу елемента, а ємність на одиницю маси буде тим більша, чим менші молекулярні маси учасників реакцій на електродах. Відповідно, перемножуючи напругу на ємність, одержуємо енергію елемента.

На перший погляд, все просто. Відкриваємо таблицю стандартних окислювально-відновних потенціалів, підбираємо окисник з пари, яка має значний позитивний потенціал, а відновник – з пари з великим негативним потенціалом, з'єднуємо їх в електрохімічну систему і одержуємо елемент з суперхарактеристиками. Наприклад:



Сумарна реакція $2Li + F_2 = 2LiF$ дає теоретичну напругу, чи е.р.с., $2,86 + 3,04 = 5,9$ В. Атомні маси відповідно літію і фтору становлять 7 і 19, тому при окисленні 7 г літію витратиться 19 г фтору і це в гальванічному елементі може дати 96500 Кл, або $96500/3600 = 26,8$ А*год електрики. На один грам активних матеріалів у сумі це буде близько 1 А*год/г; помноживши на напругу 5,8 В, дістаємо цифру питомої енергії для цієї системи близько 6 кВт*год/кг. Це фантастична цифра! Нічого подібного ще не досягнуто, і навіть 0,1 – 0,2 кВт*год/кг вважається дуже пристойною енергією.

Справа в тому, що далеко не всі мислимі ОВ реакції вдається практично здійснити в гальванічному елементі. Виникають проблеми корозії матеріалів, конструкції тощо. Тому насправді є не так багато електрохімічних реакцій, що використовуються практично.

Контрольні питання та задачі.

1. Складіть схему, запишіть рівняння електродних процесів, розрахуйте ЕРС гальванічного елемента, який складений з металевих пластин, занурених у

розчині їх солей з зазначеною в умові концентрацією іонів металів:

$$C(\text{Cr}^{3+}) = 10^{-3} \text{ моль/л}, C(\text{Fe}^{2+}) = 1 \text{ моль/л}.$$

2. Складіть схему, запишіть рівняння електродних процесів, розрахуйте ЕРС гальванічного елемента, утвореного металевими електродами зануреними у розчині солей з наведеними концентраціями іонів метала (алюміній):

$$C(\text{Al}^{3+}) = 10^{-3} \text{ моль/л}, C(\text{Al}^{3+}) = 1 \text{ моль/л}.$$

3. Складіть схеми двох гальванічних елементів, в одному з яких цинк є катодом, а у іншому анодом. Напишіть рівняння електродних процесів та розрахуйте стандартні ЕРС кожного з елементів.

14. 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 машині, винайденій німецьким інженером Лінде (детандер) і потім значно вдосконаленій П.Л. Капицею (турбодетандер).

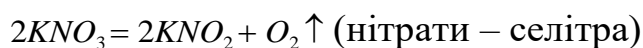
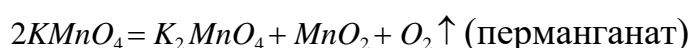
Як кожна теплова машина, вона працює циклічно, і цикли такі:

- стиснення до приблизно 100 ат
- охолодження стиснутого повітря
- різке розширення.
- Електроліз води

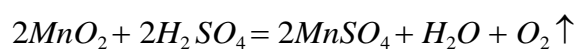
Розглядали цей метод для одержання водню. Кисень тут скоріше побічний, ніж основний продукт.

Лабораторні методи

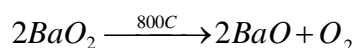
- Розклад кисневих сполук



- Взаємодія діоксиду мanganу з сірчаною кислотою



- Розклад пероксидів



Фізичні властивості кисню.

Газ, т.кип. = -183°C , т.пл. = $-217,7^{\circ}\text{C}$

Розчинність у воді:

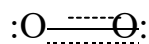
0 °С: 5 об /100 об. H_2O

20 °С: 3 об /100 об. H_2O

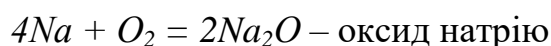
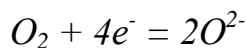
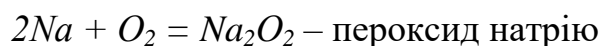
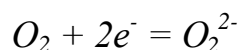
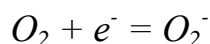
60 °С: 2 об /100 об. H_2O

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:



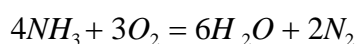
Звідси впливають і властивості кисню як сильного окислювача.



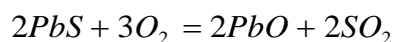
Саме завдяки тому, що електрони приєднуються не зразу, а ступінчасто, енергія активації процесів окислення значно знижується і кисень є дуже сильним окислювачем. Він напряду взаємодіє майже з усіма елементами, крім:

- золото і платина,
- інертні гази і азот,
- галогени.

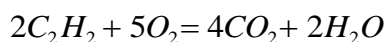
Він взаємодіє також з водневими сполуками



з сульфідами металів



з безліччю органічних речовин



Остання реакція, наприклад, може дати температуру до 3200°C , а взагалі окислення 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 оксиди, де

ступінь окислення 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, і їх властивості будуть вивчатися пізніше, в розділах, присвячених іншим елементам.

Найбільш широким є клас вищих оксидів, в яких виявляється максимально можливий ступінь окислення елемента завдяки великій електронегативності кисню. Тепер повернемося до випадку, коли молекула кисню приєднує не 4, а 2 електрони, утворюючи пероксиди.

Найвідоміший з цих сполук – пероксид водню H_2O_2 .

Молекула – полярна, тому, що будова її нелінійна:

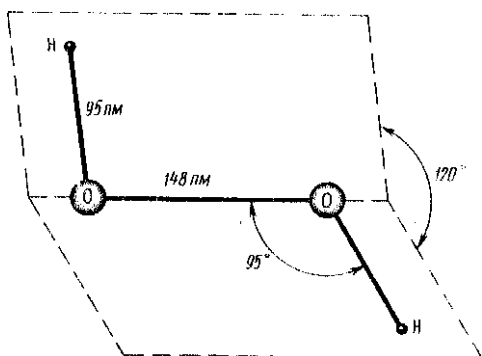
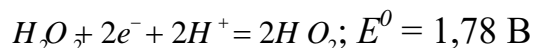


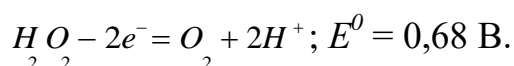
Рис. Будова пероксиду водню.

Дипольний момент навіть більший, ніж у води. Т. пл. $+1$, т. кип. 151 °С.

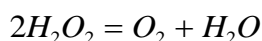
Оскільки ступінь окислення кисню (-1) проміжний, то може бути як окислювачем



так і відновником



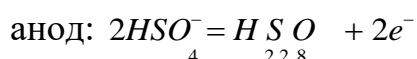
Формально, можемо ці дві реакції скласти



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 концентрованого розчину сірчаної кислоти:



Утворюється пероксодисірчана кислота $HO - SO_2 - O - O - SO_2 - OH$

Контрольні питання та задачі.

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.

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.

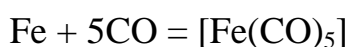
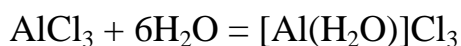
3. Складіть схему корозійного гальванічного елемента що виникає при конструкційному контакті міді та хрому в умовах морського клімату. Запишіть рівняння електродних процесів.

15. Комплексні сполуки

Оксиди, кислоти, основи, солі - основні класи неорганічних сполук. Сіль утворюється з основи і кислоти. Наприклад, ціанідна кислота HCN та гідроксид феруму Fe(OH)₂ утворюють сіль, що називається ціанід феруму (II), Fe(CN)₂. Ця сіль називається простою, тому, що вона утворена кислотним залишком та катіоном металу, з'єднаних в еквівалентних кількостях. Таки прості сполуки часто можуть взаємодіяти між собою, утворюючи складніші молекули, причому нових електронних пар в таких реакціях, як правило, не утворюється. Наприклад, дві солі, ціанід феруму та ціанід калію, сполучаються між собою



Подібного роду сполуки, що одержують з двох чи більше речовин, не обов'язково солей, називаються комплексними. Інші приклади утворення комплексних сполук:



Таких прикладів можна навести багато. Всі вони мають ту особливість, що продукт реакції, комплексна сполука, практично має значно відмінні властивості в порівнянні з вихідними простими речовинами, з яких вона була одержана.

Наприклад, вихідні речовини першої реакції, прості ціаніди, особливо ціанід калію, дуже отруйні, тоді як комплексна сполука, ферроціанід, абсолютно ні. Залізо – метал, оксид карбону (II) – газ, а пентакарбоніл феруму – летка досить таки токсична рідина.

Отже, розглянувши ці приклади, легко зрозуміти, чому такі сполуки називають комплексними. Комплексна сполука одержується “складанням” двох чи більше простих.

Хімія комплексних сполук – дуже широкий розділ неорганічної хімії, який досить динамічно розвивається і де працюють цілі армії наукових працівників. Такий інтерес викликаний надзвичайно важливими і цінними

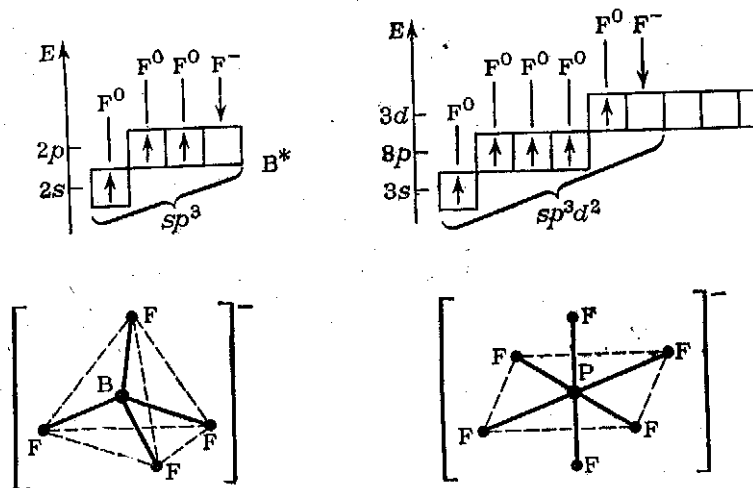
властивостями таких сполук. Багато з них застосовується в хімічному аналізі, в багатьох промислових технологіях. Також величезна кількість комплексних сполук є біологічно активними – тобто, приймають безпосередню участь в процесах, що протікають в живих організмах чи впливають на них. Тому і біологія, і медицина, і сільське господарство, багато в чому залежать від розвитку хімії комплексних сполук.

Координаційна сфера має заряд, що складається з заряду центрального атома та суми зарядів лігандів. Цей заряд може бути від'ємним, додатним та нульовим.

Якщо заряд комплексу не нульовий, а так буває в більшості випадків, то він компенсується в молекулі зарядом іонів, що знаходяться за межами внутрішньої сфери і утворюють так звану зовнішню сферу комплексної сполуки. Ясно, що комплекс з нульовим зарядом внутрішньої сфери зовнішньої сфери не має.

Число лігандів у внутрішній сфері, що безпосередньо зв'язані з центральним атомом, називається координаційним числом. Координаційне число в загальному випадку може не дорівнювати кількості самих лігандів у внутрішній сфері, тому що існують випадки, коли молекула ліганду зв'язується з центральним атомом не одним своїм атомом, а кількома одночасно. Такі ліганди, що сполучаються не одним своїм атомом з центральним іоном, а кількома, називаються полідентатними.

Як завжди, їх треба шукати в теорії хімічного зв'язку. Один з видів ковалентного зв'язку називається донорно-акцепторним. З точки зору теорії валентних зв'язків, донорно-акцепторний зв'язок утворюється, коли в центрального атома є вільна орбіталь, а у ліганда – вільна електронна пара. Пояснимо це на прикладах утворення фторокомплексів бору та фосфору.



В збудженому стані атом бору має 1s та 2p електрони, що утворюють три хімічних зв'язки, наприклад, в молекулі BF₃. Ця молекула має одну вільну орбіталь, на яку надходить вільна електронна пара іону фтору. В кінцевому продукті, комплексному іоні [BF₄]⁻, іони фтору координуються у вершинах тетраедра, що є наслідком sp³-гібридизації валентних електронних рівнів. Всі зв'язки в цьому іоні однакові.

У атома фосфору на 3-му електронному рівні є п'ять валентних електронів та вільні d-орбіталі. Отже, фосфор формально п'ятивалентний, коли задіяні всі його зовнішні електрони. Але, як і в попередньому випадку, залишаються вільні орбіталі (акцептори електронів), які можуть прийняти участь в утворенні донорно-акцепторного зв'язку при наявності підходящого донора. Зокрема, у випадку іона фтору, утворюється комплекс [PF₆]⁻, що має форму правильного октаедра за рахунок sp³d² – гібридизації.

Отже, у внутрішній координаційній сфері ліганди розміщуються строго впорядкованим чином, а порядок їх розміщення залежить від характеру гібридизації електронних орбіталей, що зв'язують їх з центральним атомом. Розглянуті вище октаедрична та тетраедрична координації є одними з найбільш поширених. Вони утворюються при sp³d² або (d²sp³) та sp³-гібридизації валентних електронних рівнів. Координаційні числа для них, відповідно, дорівнюють 6 та 4, що є взагалі найбільш поширеними. Для

координаційного числа 4 можлива також структура у вигляді чотирикутника (квадрата). Тут діє інший вид гібридизації, dsp^2 , а прикладом є сполуки платини: $[PtCl_4]^{2-}$ та інші.

Чому в одних випадках, наприклад, для октаедричної конфігурації ми пишемо d^2sp^3 , а в інших sp^3d^2 ? Тому, що в першому випадку в гібридизації приймають участь d- орбіталі попереднього рівня, тобто, внутрішні, а в другому – зовнішні, наступного рівня. Відповідно, перший тип комплексів називається внутрішньоорбітальними, а другий – зовнішньоорбітальними.

Розглянемо, наприклад, октаедричні аквакомплекси алюмінію і хрому. Іон $Al^{3+} 3s^0 3p^0 3d^0$ утворює зовнішньоорбітальний аквакомплекс $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ за допомогою 6-ти гібридних орбіталей sp^3d^2 . Іон $Cr^{3+} 3d^3 4s^0 3p^0$; однакоий за геометричною формою, але вже внутрішньо орбітальний, аквакомплекс $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ утворений 6-ма гібридними орбіталями d^2sp^3 .

Комплекс алюмінію може бути тільки зовнішньо орбітальним, бо в нього немає внутрішніх d-орбіталей.

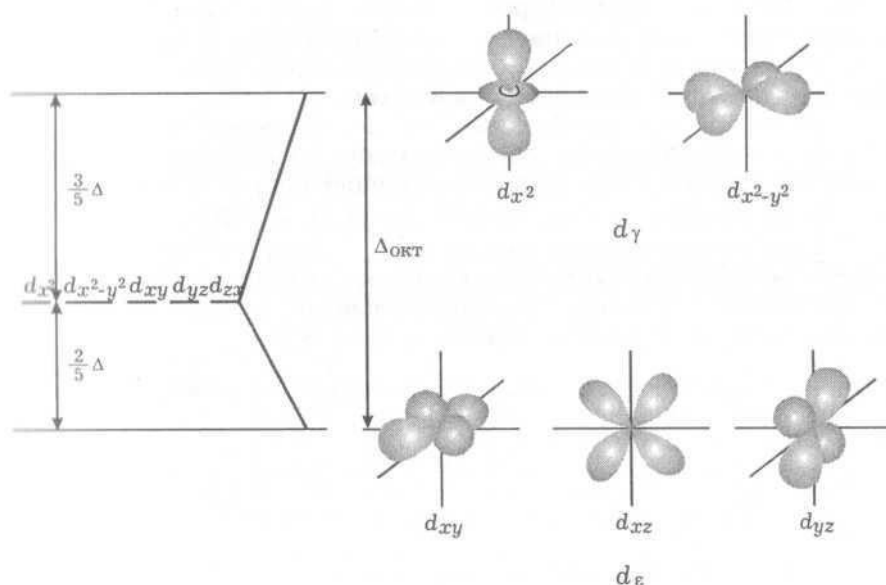
Інший приклад – два комплекси $Co^{3+} (3d^6 4s^0 4p^0)$, $[CoF_6]^{3-}$ та $[Co(CN)_6]^{3-}$. Перший – зовнішньоорбітальний, другий – внутрішньо орбітальний. Це можна експериментально встановити, вимірявши магнітні властивості комплексів, які залежать від наявності і кількості неспарених електронів. І виявляється, що іон гексафторокобальтату буде парамагнітним, а гексаціанокобальтату – діамагнітним. Зовнішньо орбітальний комплекс має неспарені електрони на 3d-підрівні. Тому сумарний спін буде доволі великим – подібні комплекси ще називаються високо спіновими. Електронна будова низько спінового внутрішньо орбітального комплексу $[Co(CN)_6]^{3-} 3d \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$; d^2sp^3 взагалі не має неспарених електронів.

Таким чином, ми розглянули утворення хімічного зв'язку в комплексних сполуках з точки зору методу валентних зв'язків, вважаючи ліганди донорами спільних електронних пар, а атом комплексоутворювача – їх акцептором. Цей метод дозволяє зробити висновки про геометричну будову комплексу, а в

деяких випадках – про його магнітні властивості. Але все ж багато чого залишається незрозумілим. Метод ВЗ, наприклад, не пояснює, чому в одних випадках утворюються внутрішньо-, а в інших – зовнішньо орбітальні комплекси, як у розглянутому випадку двох комплексів кобальту. Він також не дає можливості пояснити спектри комплексних сполук – тобто, їх забарвлення, що залежить від їх здатності поглинати кванти світла певної частоти. Тому пізніше з'явилися й інші теорії хімічного зв'язку в комплексних сполуках. Одна з таких більш досконалих теорій – теорія кристалічного поля (ТКП).

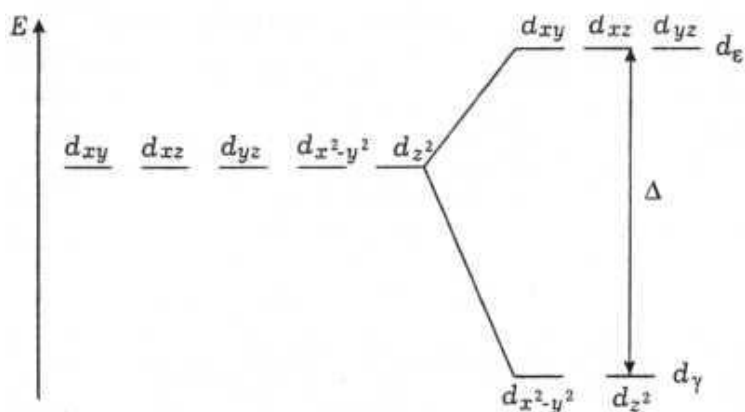
ТКП по суті є вдосконаленою електростатичною теорією. Вона розглядає специфіку поведінки центрального атома, коли він попадає в оточення лігандів, і його d-орбіталі стають енергетично нерівноцінними. А це, в свою чергу, визначає характер розміщення на них електронів і їх здатність до утворення певних зв'язків.

Розташування d-орбіталей в ізолюваному атомі чи іоні. А вони є двох типів:



У вільному атомі ці орбіталі є енергетично виродженими, тобто їх енергія однакова. Якщо цей атом попаде в електричне поле і воно буде мати сферичну симетрію, то воно однаковою мірою буде діяти на всі 5 орбіталей і виродження збережеться. У всіх інших випадках орбіталі стануть енергетично

нерівноцінними. Наприклад, нехай це поле буде створено 6-ма негативними зарядами октаедричними, розміщеними на однаковій відстані від центра на кожній з вибраних нами координатних осей. Тоді енергія орбіталей, що направлені вздовж осей (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$), підвищиться за рахунок їх відштовхування від зарядів, що знаходяться на цих осях. Енергія трьох інших орбіталей (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) також підвищиться (бо якесь відштовхування буде), але значно меншою мірою, тому, що їх електронна густина знаходиться не на осях, а між ними. Тобто, в такому полі октаедричної симетрії орбіталі енергетичного підрівня матимуть різний запас енергії – d підрівень «розщепиться» на два:



Ці два енергетичні d-підрівні дістали назви d_e і d_γ відповідно.

От таке поле октаедричної конфігурації утворюється в октаедричних комплексах MeL_6 за рахунок зарядів, що несуть на собі електронні пари лігандів.

ТКП пояснює, на відміну від методу ВЗ, спектри поглинання комплексів.

Починаючи вже з четвертого d-електрона, з'являються дві можливості – або стати на рівень d_γ , у відповідності до правила Гунда, або порушити це правило, ставши на рівень d_e і утворивши електронну пару. Як буде насправді – залежатиме від енергії розщеплення. Якщо вона більша, ніж енергія, необхідна для спарювання, реалізується перший випадок і утвориться низько спіновий

внутрішньо орбітальний комплекс. Якщо навпаки – комплекс буде високо спіновий зовнішньо орбітальний.

Енергія розщеплення залежить від природи ліганда, від того, наскільки сильне він створює електричне поле. У розглянутому нами прикладі комплексів кобальту (+3) є 6 d-електронів. Поле лігандів F^- слабке, тому вони розміщуються відповідно до правила Гунда: 4 на d_{ϵ} і 2 на d_{γ} . Тому комплекс $[CoF_6]^{3-}$ є зовнішньо орбітальним. Поле ж ліганда CN^- є сильним, всі d-електрони в спареному вигляді знаходяться на рівні d_{ϵ} , орбіталі рівня d_{γ} беруть участь в гібридизації і комплекс є внутрішньо орбітальним.

В тетраедричному оточенні енергія d-орбіталей також розщиплюється на 2 підрівні, але вже вищу енергію будуть мати 3 орбіталі d_{ϵ} , тому, що заряди, які створюють поле, впливають на них більше.

Значно рідше, але трапляються комплекси з іншими координаційними числами: 2, 3, 5. В таблицю зведені найважливіші конфігурації внутрішніх сфер і відповідні їм типи гібридизації.

Корд. Число	Конфігурація внутрішньої сфери	Тип гібридизації	Приклади
2	Лінійна	sp	$[Ag(NH_3)_2]^+$
3	Трикутник	sp^2, sd^2	$[HgI_3]^-$
4	Тетраедр	sp^3	$[FeCl_4]^-$
4	Квадрат	$d sp^2$	$[PtCl_4]^{2-}$
5	Тригональна біпіраміда	$sp^3 d$	$[Fe(CO)_5]$
6	Октаедр	$sp^3 d^2$	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$

Всі наведені конфігурації особливих пояснень не потребують – що таке трикутник, квадрат, тетраедр, октаедр. Тригональна біпіраміда - правильний трикутник, а вгору і вниз – ще по ліганду.

Номенклатура комплексних сполук.

Формула записується в такій же послідовності, як і для простих солей: спочатку катіон, потім аніон ($K_2[SiF_6]$, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ тощо). А називається в зворотній послідовності – спочатку аніон, а потім катіон.

В назві координаційної сфери, тобто, власне комплексної частинки, перераховують всі її складові справа наліво:

Число	Назва	Назва центрального атому і його
Лігандів	лігандів	ступінь окиснення

Для позначення числа лігандів використовують грецькі числівники:

1- моно (часто опускається), 2-ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса, 7 – гепта, 8 – окта.

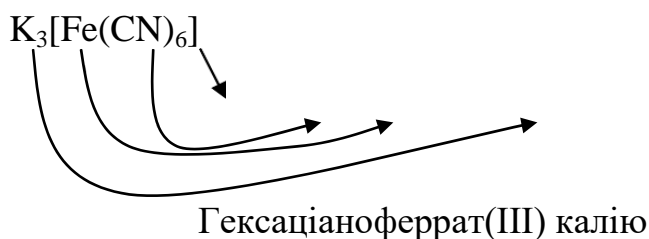
Назви деяких поширених лігандів звучать так:

F^- - фторо, Cl^- - хлоро, Br^- - бромо, I^- - йодо, OH^- - гідроксо, S^{2-} - тіо, CN^- - ціано, NO_2^- - нітро

Ліганди – аніони одержують з'єднувальну голосну о. Назви нейтральних лігандів не змінюються:

H_2O - аква, NH_3 – амін, CO - карбоніл

Приклади:



$[Al(H_2O)_6]Cl_3$ Хлорид гексаакваалюмінію(III)

$[Cu(NH_3)_4]SO_4$ Сульфат тетрааммінкупруму(II)

$Na[AuCl_4]$ Тетрахлороаурат(III) натрію

$[Fe(CO)_5]$ Пентакарбонілзаліза

Якщо координаційна сфера містить різні ліганди, то спочатку називають негативно заряджені ліганди (аніони), а потім електронейтральні (молекули):

$\text{Na}[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$ – тетрагідроксодиакваалюмінат(III) натрію

Кожен з лігандів, що були згадані вище, займають лише одне місце біля центрального атома. Такі ліганди називають монодентатними. Число монодентатних лігандів в координаційній сфері дорівнює координаційному числу центрального атома. Але існує багато лігандів органічного походження, що містять два, три або й більше атомів, здатних приймати участь в координації навколо центрального атома – це донорні атоми, що містять вільну електронну пару. Такі ліганди називають полідентатними. Взагалі дентатність, або координаційна ємність ліганда – це число координаційних місць, що може зайняти даний ліганд. Ліганди, отже, можуть бути бі- три-, ... гексадентатними.

Класифікація комплексних сполук. Єдиної класифікації ще не створено. Відрізняють кілька типів комплексних сполук, в залежності від природи лігандів і властивостей центральних атомів.

В залежності від заряду внутрішньої сфери, комплекси поділяють на:

- сполуки катіонного типу;
- сполуки аніонного типу;
- нейтральні

Типові і найбільш вивчені представники першої групи – аміакати та аквакомплекси, де лігандами є молекули аміаку та води відповідно. Вивчені чисельні аміакати міді, кобальту, нікелю, платинових та інших d-металів.

Аквакомплекси, що існують в твердому стані, називаються кристалогідратами. Вони кристалізуються з водних розчинів відповідних солей.

Аніонні комплекси, які ще називають ацидокомплексами, також широко відомі: $\text{K}_3[\text{PtCl}_6]$, $\text{Li}[\text{AsF}_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ та інші.

Контрольні запитання і задачі.

1. Для заданої комплексної сполуки вкажіть: - комплексоутворювач і його заряд; - ліганди, їх заряди, дентатність; - координаційне число комплексоутворювача; - склад внутрішньої координаційної сфери та її заряд; - назву комплексної сполуки:

- а) $K[Pt(NH_3)Cl_3]$;
- б) $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$;
- в) $[Ag(NH_3)_2]Cl$;
- г) $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$;
- д) $[Cr(NH_2C_2H_4NH_2)_3]Cl_3$;
- е) $K_3[Co(C_2O_4)_3]$.

2. Складіть формули комплексних сполук, якщо задано комплексоутворювач та ліганди. Координаційне число комплексоутворювачів

б. Зовнішню сферу підберіть самостійно:

- а) Pt^{4+}, NH_3, Cl^- ;
- б) $Pt^{4+}, NH_3, C_2O_4^{2-}$;
- в) Co^{3+}, NH_3, F^- ;
- г) $Co^{3+}, NH_2CH_2CH_2NH_2, Cl^-$.

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	Флуор	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

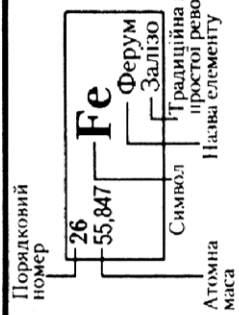
Метал	Електродна реакція	ϕ°, V	Метал	Електродна реакція	ϕ°, V
Li	$Li^{+} + e \rightleftharpoons Li$	-3,05	Cd	$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	-0,40
K	$K^{+} + e \rightleftharpoons K$	-2,92	Co	$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$	-0,28
Ba	$Ba^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ba$	-2,91	Ni	$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	-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 Окиснена форма + e \rightleftharpoons відновлена форма	ϕ°, V
$MnO_4^{-} + 8H^{+} + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+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

PERIODICHNA СИСТЕМА ЕЛЕМЕНТИВ Д.І.МЕНДЕЛЄЄВА																	
VIII																	
PERIODI	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII									
1	1 H 1,0079 Водень							2 He 4,0026 Гелій	26 Fe 55,847 Ферум	28 Ni 58,69 Нікель							
2	3 Li 6,941 Літій	4 Be 9,0122 Берилій	5 B 10,811 Бор	6 C 12,011 Карбон	7 N 14,007 Нітроген	8 O 15,999 Оксиген	9 F 18,998 Флуор	10 Ne 20,179 Неон	18 Ar 39,948 Аргон	27 Co 58,933 Кобальт	28 Ni 58,69 Нікель						
3	11 Na 22,990 Натрій	12 Mg 24,305 Магній	13 Al 26,982 Алюміній	14 Si 28,086 Силіцій	15 P 30,974 Фосфор	16 S 32,066 Сульфур	17 Cl 35,453 Хлор	18 Ar 39,948 Аргон	36 Kr 83,80 Криптон	45 Rh 102,91 Родій	46 Pd 106,42 Паладій						
4	19 K 39,098 Калій	20 Ca 40,078 Кальцій	21 Sc 44,956 Скандій	22 Ti 47,88 Титан	23 V 50,942 Ванадій	24 Cr 51,996 Хром	25 Mn 54,938 Манган	35 Br 79,904 Бром	44 Ru 101,07 Рутеній	45 Rh 102,91 Родій	46 Pd 106,42 Паладій						
5	29 Cu 63,546 Мідь	30 Zn 65,39 Цинк	31 Ga 69,723 Галій	32 Ge 72,59 Германій	33 As 74,922 Арсен	34 Se 78,96 Селен	35 Br 79,904 Бром	36 Kr 83,80 Криптон	54 Xe 131,29 Ксенон	76 Os 190,2 Осмій	77 Ir 192,22 Ірідій	78 Pt 195,08 Платина					
6	37 Rb 85,468 Рубідій	38 Sr 87,62 Стронцій	39 Y 88,906 Ітрій	40 Zr 91,224 Цирконій	41 Nb 92,906 Ніобій	42 Mo 95,94 Молибден	43 Tc [99] Технецій	53 I 126,90 Йод	75 Re 186,21 Реній	85 At [210] Астат	107 Bh [262] Борій	109 Mt [266] Майтнерій	110 Uu Унунвій				
7	47 Ag 107,87 Срібло	48 Cd 112,41 Кадмій	49 In 114,82 Індій	50 Sn 118,71 Станум	51 Sb 121,75 Стібій	52 Te 127,60 Телур	53 I 126,90 Йод	86 Rn [222] Радон	108 Hn [265] Ганій	109 Mt [266] Майтнерій	110 Uu Унунвій	111 Uuh Унунуній	112 Uu Унундвій				
8	55 Cs 132,91 Цезій	56 Ba 137,33 Барій	57 *La 138,91 Лантан	58 Ce 140,91 Церій	59 Pr 140,91 Празеодим	60 Nd 144,24 Неодим	61 Pm [147] Прометій	62 Sm 150,36 Самарій	63 Eu 151,96 Європій	64 Gd 157,25 Гадоліній	65 Tb 158,93 Тербій	66 Dy 162,50 Диспрозій	67 Ho 164,93 Гольмій	68 Er 167,26 Ербій	69 Tm 168,93 Тулій	70 Yb 173,04 Йтербій	71 Lu 174,97 Лютецій
9	87 Fr [223] Францій	88 Ra 226,03 Радій	89 **Ac [227] Актиній	90 Th 232,04 Торій	91 Pa [231] Протактіній	92 U 238,03 Уран	93 Np [237] Нептуній	94 Pu [244] Плутоній	95 Am [243] Америцій	96 Cm [247] Кюрій	97 Bk [247] Берклій	98 Cf [251] Каліфорній	99 Es [252] Ейнштейній	100 Fm [257] Фермій	101 Md [258] Менделєєвій	102 No [259] Нобелій	103 Lr [260] Лоуренсій

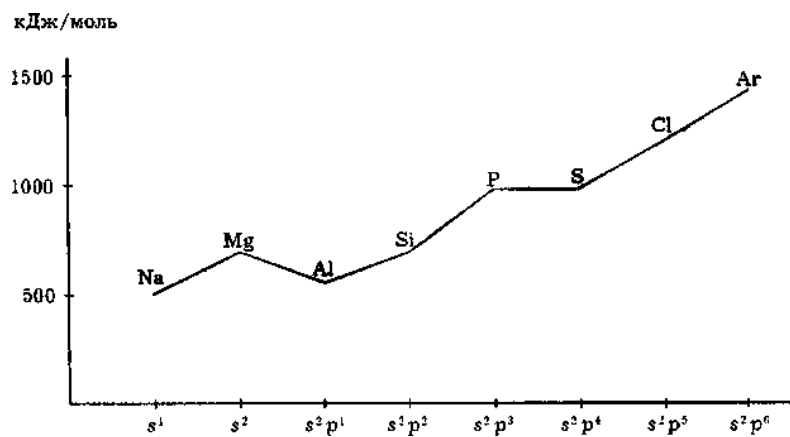


* ЛАНТАНОЇДИ
** АКТИНОЇДИ

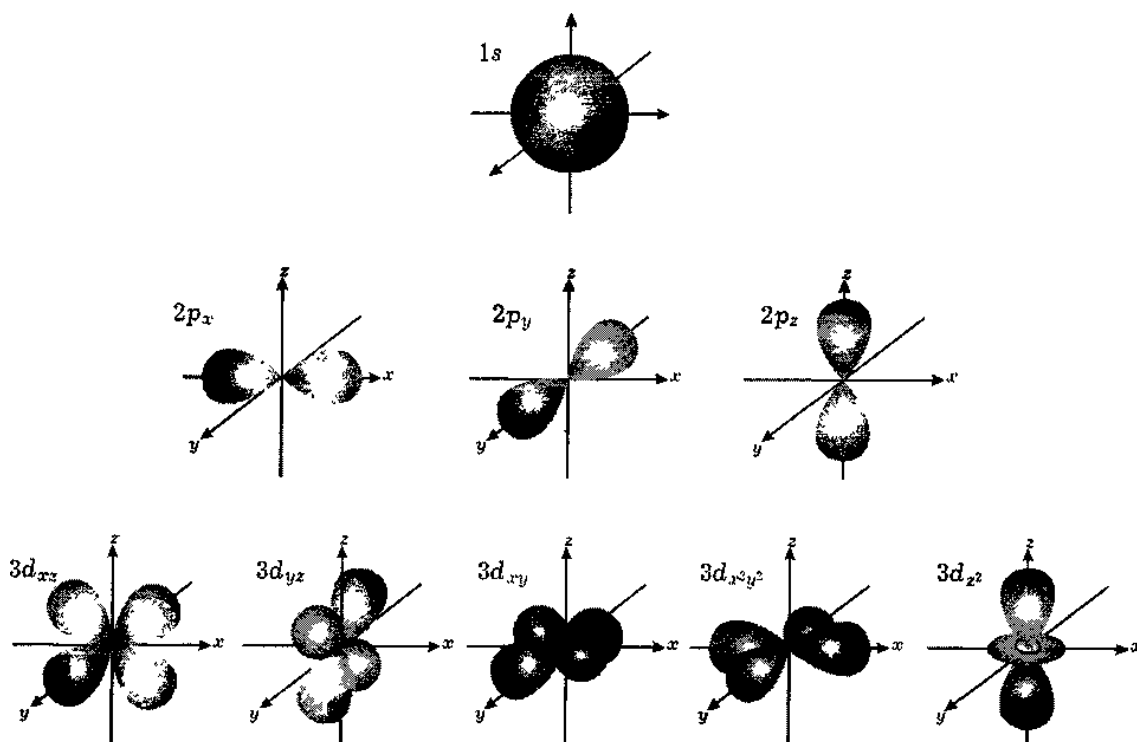
Значення деяких фундаментальних фізичних сталих

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^o	$22,41383 \cdot 10^{-3}$ 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 .

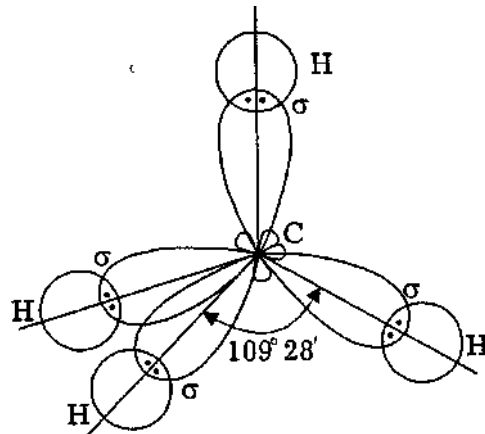


Схема перекривання валентних орбіталей атомів у молекулах NH_3 (а) та H_2O (б).

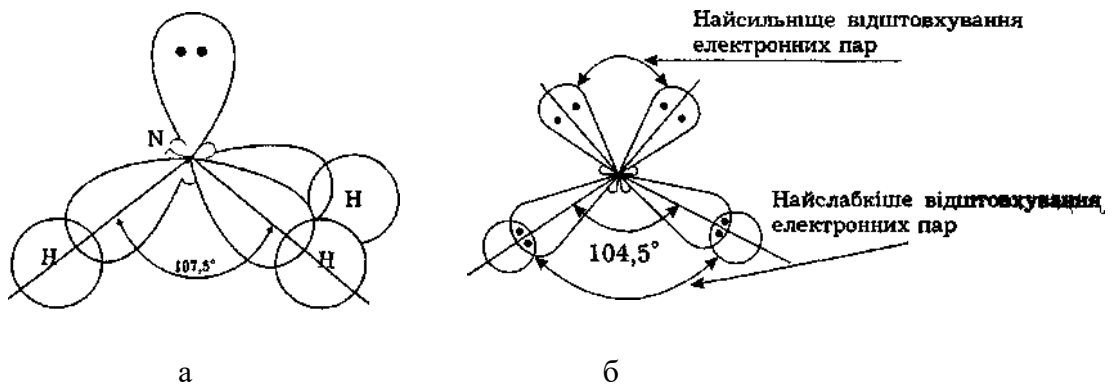
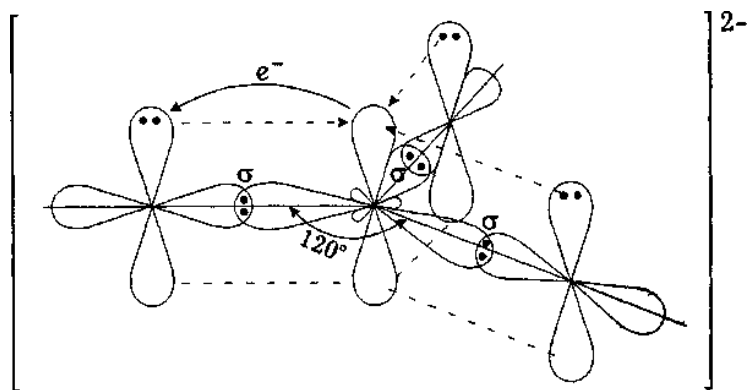


Схема утворення делокалізованих π -зв'язків у іоні CO_3^{2-} .



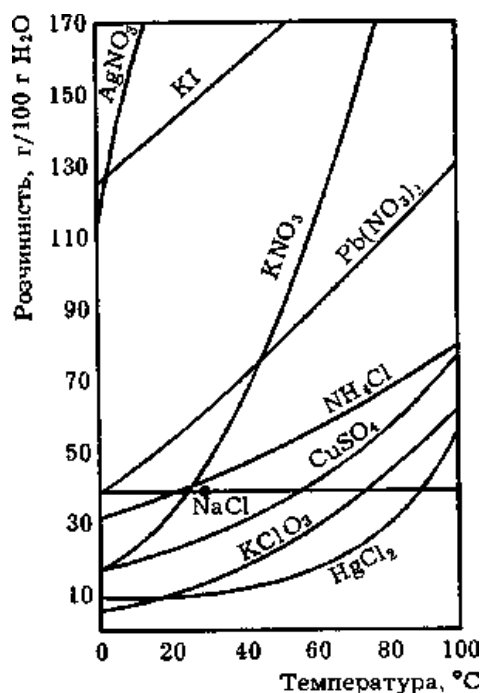
Стандартні ентальпії утворення ΔH°_{298} деяких речовин

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
$\text{Ag}_2\text{S}_{(к)}$	-41	$\text{HCl}_{(г)}$	-95
$\text{BeO}_{(к)}$	-582	$\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	-229
$\text{BeCO}_3_{(к)}$	-945	$\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	-238
$\text{CCl}_4_{(г)}$	-65	$\text{H}_2\text{O}_2_{(ж)}$	-118
$\text{CH}_4_{(г)}$	-51	$\text{H}_2\text{S}_{(г)}$	-33
$\text{C}_2\text{H}_2_{(г)}$	209	$\text{HNO}_3_{(ж)}$	-81
$\text{C}_2\text{H}_4_{(г)}$	68	$\text{KNO}_2_{(к)}$	-282
$\text{C}_2\text{H}_6_{(г)}$	-33	$\text{KNO}_3_{(к)}$	-393
$\text{C}_2\text{H}_6_{(г)}$	124	$\text{MnO}_{(к)}$	-363
$\text{CO}_{(г)}$	-137	$\text{NH}_3_{(г)}$	-17
$\text{CO}_2_{(г)}$	-394	$\text{NH}_4\text{Cl}_{(к)}$	-203
$\text{CS}_2_{(г)}$	65	$\text{NH}_4\text{NO}_3_{(к)}$	-184
$\text{CaO}_{(к)}$	-604	$\text{NH}_4\text{HCO}_3_{(к)}$	-666
$\text{CaCO}_3_{(к)}$	-1129	$\text{NO}_{(г)}$	87
$\text{CuO}_{(к)}$	-127	$\text{NO}_2_{(г)}$	52
$\text{FeO}_{(к)}$	-244	$\text{N}_2\text{O}_{(г)}$	104
$\text{ZnO}_{(к)}$	-320	$\text{SO}_2_{(г)}$	-300
$\text{ZnS}_{(к)}$	-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:

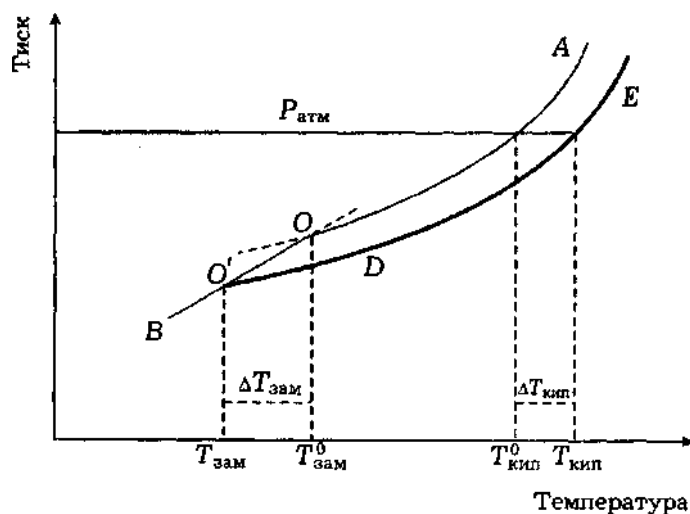
$$N(\delta) = \frac{n(\delta)}{n(\delta) + n^0},$$

де n^0 - кількість розчинника. Молярна частка - безрозмірна (відносна) величина.

Моляльність речовини $b(x)$ - це відношення кількості розчиненої речовини $n(x)$ до маси розчинника $m_{p-ка}$:

$$b(x) = \frac{n(x)}{m_{\delta-\text{ка}}} = \frac{m(x)}{M(x) \cdot m_{\delta-\text{ка}}} \quad \text{Моляльність вимірюється у моль/кг розчинника.}$$

Фазова діаграма води та розчину.



Константи іонізації деяких слабких електrolітів 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> $\text{CuOHCl} + \text{HCl} =$ $\text{NaOH} + \text{CO}_2 =$ $\text{HCl} + \text{NaHCO}_3 =$ $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{HNO}_3 =$ $\text{AlCl}_3 + \text{KOH} =$ $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{KOH} =$ $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6] + \text{HCl} =$ $\text{ZnO} + \text{NaOH} =^{\text{T}}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$ $\text{CaO} + \text{HNO}_3 =$ $\text{NaHS} + \text{NaOH} =$ </p>	<p style="text-align: center;"><i>Завдання № - 2</i></p> <p> $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{HNO}_3 =$ $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$ $\text{NaOH} + \text{Cl}_2\text{O} =$ $\text{FeCl}_2 + \text{KOH} =$ $\text{NaHSO}_4 + \text{NaOH} =$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$ $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} =$ $\text{NaHSO}_4 =^{\text{T}}$ $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$ $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl} + \text{NaOH} =$ $\text{Zn}(\text{OH})\text{NO}_3 + \text{HNO}_3 =$ </p>
<p style="text-align: center;"><i>Завдання № - 3</i></p> <p> $\text{CO}_2 + \text{KOH} =$ $\text{CaCO}_3 + \text{HNO}_3 =$ $\text{NaHCO}_3 + \text{NaOH} =$ $\text{AgNO}_3 + \text{BaCl}_2 =$ $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KOH} =$ $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} =$ $\text{ZnOHCl} + \text{HCl} =$ $\text{MgO} + \text{H}_2\text{SO}_4 =$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$ $\text{SO}_2 + \text{NaOH} =$ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 =$ </p>	<p style="text-align: center;"><i>Завдання № - 4</i></p> <p> $\text{HNO}_3 + \text{CuO} =$ $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} =$ $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} =$ $\text{BaCl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 =$ $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KOH} =^{\text{сплав}}$ $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} =$ $\text{ZnOHCl} + \text{HCl} =$ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaOH} =$ $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{NaOH} =$ $\text{MgO} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{p}) =$ $\text{KI} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 =$ </p>
<p style="text-align: center;"><i>Завдання № - 5</i></p> <p> $\text{FeSO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 =$ $\text{NaOH} + \text{FeCl}_3 =$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 =$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} =$ $\text{H}_2\text{S} + \text{Ba}(\text{OH})_2 =$ $\text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{NaOH} =$ $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} =$ $\text{HClO}_4 + \text{Al}(\text{OH})_3 =$ $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{HCl} =$ $\text{AgNO}_3 + \text{AlCl}_3 =$ $\text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{NaOH} =$ </p>	<p style="text-align: center;"><i>Завдання № - 6</i></p> <p> $\text{KCl} + \text{AgNO}_3 =$ $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{HCl} =$ $\text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$ $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} =$ $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 =$ $\text{Na}_3\text{AlO}_3 + \text{HCl} =$ $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2 + \text{KOH} =$ $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl} + \text{HNO}_3 =$ $\text{HCl} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 =$ $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{KOH} =$ $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6] + \text{HNO}_3 =$ </p>
<p style="text-align: center;"><i>Завдання № - 7</i></p> <p> $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NaOH} =$ $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$ $\text{NaHS} + \text{HCl} =$ $\text{CuOHNO}_3 + \text{NaOH} =$ $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{Ca}(\text{OH})_2 =$ $\text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S} =$ $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KOH} =$ $\text{FeS} + \text{HCl} =$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 =$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 =$ $\text{PbO} + \text{HNO}_3 =$ </p>	<p style="text-align: center;"><i>Завдання № - 8</i></p> <p> $\text{FeCl}_3 + \text{KOH} =$ $\text{CaO} + \text{HNO}_3 =$ $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} =$ $\text{BaCl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 =$ $\text{HCl} + \text{NaHCO}_3 =$ $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 =^{\text{T}}$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NaOH} =^{\text{сплав}}$ $\text{CuOHCl} + \text{NaCl} =$ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{KOH} =$ $\text{NaOH} + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 =$ $\text{SO}_3 + \text{KOH} =$ </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. $\text{Al} + \text{HNO}_{3(\text{розб})} = \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
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. Л.Г. Рейтер, О.М. Степаненко, В.П. Басов. Теоретичні розділи загальної хімії. К.: Каравела, 2003. – 352с.
2. 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.
3. 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.
4. М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. Общая и неорганическая химия. М.: Химия. 1981. 632 с.
5. Н.С.Ахметов. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа. 1988. 640с.