

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Державний заклад
«ЛУГАНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА»

Навчально-науковий інститут технологій і торгівлі

Кафедра професійної освіти, ресторанного
та туристичного бізнесу

ЗАГАЛЬНА ХІМІЯ

Навчальний посібник

2024

УДК 54(075.8)

П64

Рецензенти:

Корчуганова О.М. – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри фармації, виробництва та технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля.

Твердохліб Н.М. – кандидат хімічних наук, старший викладач кафедри хімії, географії та наук про Землю Державного закладу «Луганський національний університет імені Тараса Шевченка».

Загальна хімія: навчальний посібник для здобувачів вищої освіти першого (бакалаврського) рівня спеціальностей «Професійна освіта. Аграрне виробництво, переробка сільськогосподарської продукції та харчові технології», «Екологія», «Агрономія» / укл.: Потапенко Е.В., Ісаєнко І.П. Полтава: Вид-во ДЗ «ЛНУ імені Тараса Шевченка», 2024. 113 с.

Навчальний посібник містить узагальнений матеріал відповідно до першої частини програми освітнього компоненту «Загальна та органічна хімія». Навчальний посібник може бути корисним при підготовці здобувачів вищої освіти першого (бакалаврського) рівня спеціальностей «Професійна освіта. Аграрне виробництво, переробка сільськогосподарської продукції та харчові технології», «Агрономія»; приклади розв'язування задач.

УДК 54(075.8)

*Рекомендовано до друку вченою радою Державного закладу
«Луганський національний університет імені Тараса Шевченка»
(протокол № 9 від «29» березня 2024 р.)*

© Потапенко Е. В., Ісаєнко І. П., 2024
© ДЗ „ЛНУ імені Тараса Шевченка”, 2024

ВСТУП

Хімія належить до природничих наук, що вивчають матеріальний світ, який нас оточує. Матеріальні об'єкти, що становлять предмет вивчення хімії, – це хімічні елементи та їхні різноманітні продукти. В наш час відомо понад сто хімічних елементів і понад чотири мільйони їхніх сполук.

Всі об'єкти матеріального світу перебувають у безперервному русі. Існують різні форми руху матерії, у тому числі хімічна форма руху, яка також є предметом вивчення хімії. До хімічної форми руху матерії належать різноманітні хімічні реакції.

Отже хімія – це наука про властивості хімічних елементів та їхніх сполук і про закономірності перетворення речовин.

З давніх часів людина спостерігала хімічні явища в природі та намагалася використати їх для покращення умов свого існування. До витоків хімії як науки відносять атомістичну уяву про будову речовини, що була розроблена стародавніми грецькими філософами, які у своїй багатій спадщині залишили нам філософію природи, яка з часом стала фундаментом сучасної науки. Термін «хімія» прийшов до нас від арабів, які перетворили його у «алхімію». Цей період розвитку хімії, який зараз називають періодом алхімії, тривав із III по XV сторіччя. Від алхіміків сучасна наука успадкувала виключно цінний метод праці – експеримент. Реформу алхімії почав з XV сторіччя Т. Парацельс. В результаті виник новий напрямок – застосування хімії в медицині та фармації – ятрохімія (грец. ятрос – лікар). Т. Парацельс (1493-1541) вважав, що справжня мета хімії полягає не у одержанні золота, а у виготовленні ліків, оскільки здоровий організм вміщує у собі чітко визначену кількість хімічних речовин, а хвороби виникають у випадку їх змін. Перетворення хімії в науку відбулося тоді, коли значних успіхів досягла математика, і з її допомогою фізики (Р.Бойль, Е.Маріот, Г.Кавендиш, Дж.Пристлі, А. Авогадро, С. Каніцаро) фундаментально вивчили гази. Сполучення результатів дослідження газів із величезним досвідом алхіміків і ятрохіміків стало найважливішим етапом у становленні хімії як окремої галузі природознавчих наук.

У XX сторіччі з'явилися істотні зміни у галуззі методів хімічних і фізико-хімічних досліджень. Перед усім це стосується рентгеноструктурного аналізу, з допомогою якого почали вивчати будову кристалічних речовин і геометрію молекул. Метод рентгенівської спектроскопії знайшов застосування у визначенні енергії орбіталей та ефективних зарядів. Такі спектроскопічні методи, як ядерний магнітний резонанс, електронний парамагнітний резонанс, гамма-резонансна спектроскопія, активно використовуються для дослідження будови неорганічних сполук, кінетики та механізмів зазначених реакцій. Розвиток оптичних досліджуваних методів, в частковості електронної та інфрачервоної спектроскопії, спектрополяриметрії, мас-спектроскопії, відкрив нові можливості у хімічному аналізі неорганічних сполук.

В той же час, бурхливий розвиток промисловості, в тому числі й хімічної, створив серйозну проблему, а саме проблему захисту навколишнього

середовища. Хімічна промисловість стоїть на четвертому місці серед галузей, що найбільше забруднюють навколишнє середовище. Забруднення відбувається за рахунок викиду в атмосферу та водоймища відходів виробництв, що містять шкідливі речовини.

Разом з тим, хімія робить великий внесок у справу захисту навколишнього середовища. На основі хімічних речовин і хімічних процесів створюють методи контролю забрудненості і засоби очистки повітря, стічних вод, створюються нові екологічно чисті технології.

1 ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ І ЗАКОНИ ХІМІЇ

1.1 Найважливіші поняття хімії

Атомно-молекулярне вчення фундамент сучасних фізики, хімії та природознавства, провідною ідеєю якого є дискретність (перервність будови) речовини: уявлення про існування двох видів найдрібніших частинок речовини – **атомів** і **молекул**; – остаточно запроваджене в науковому світі лише на початку другої половини ХІХ ст. Основні положення розробили в середині ХVІІІ ст. Ломоносов і Дальтон. Суть теорії полягає в тому, що всі речовини складаються з надзвичайно дрібних невідчутних частинок, які перебувають у безперервному русі (змінюючи положення внаслідок обертання, коливання, переміщення та поступального руху).

Швидкість руху молекул залежить від природи та фізичного стану речовини: якнайшвидше рухаються молекули газів, значно повільніше – молекули рідин, найповільніше – молекули твердих речовин. Молекули складаються зі ще дрібніших частинок – «елементів» (атомів), які бувають різних видів. Якщо молекули складаються з атомів одного виду, то вони утворюють прості речовини, а коли з атомів різних видів, то складні речовини.

У сучасній хімії молекули – це найменші частинки речовини, які можуть самостійно існувати та мають такий самий хімічний склад і хімічні властивості, що й речовина. Всі молекули однієї речовини однакові та відрізняються від молекул інших речовин своєю масою, розмірами, будовою та хімічними властивостями.

Під час фізичних явищ молекули залишаються незмінними. В процесі хімічних реакцій молекули однієї чи кількох речовин руйнуються, перетворюючись на іншу речовину чи речовини з новими молекулами та новими властивостями. Молекули всіх речовин складаються з атомів, які не є хімічно подільними частинками. Це означає, що в усіх хімічних перетвореннях речовин атоми не руйнуються й не утворюються – загальна кількість атомів під час хімічних реакцій залишається незмінною: атоми тільки перегруповуються, утворюючи молекули нових речовин.

Сучасна наука розвинула класичну атомно-молекулярну теорію, а деякі її тези переглянула. Було встановлено, що атом не є неподільним безструктурним утворенням, а втім, про це багато-хто з науковців здогадувався й у ХІХ ст.

З'ясувалося, що далеко не в усіх випадках частинки, які утворюють речовину, є молекулами. Багато хімічних сполук, особливо в рідкому та твердому стані, мають іонну структуру, наприклад, солі. Деякі речовини, наприклад, інертні гази, складаються з окремих атомів, які слабо взаємодіють між собою навіть у рідкому та твердому стані. Крім того, речовина може складатися з частинок, утворених через об'єднання (асоціації) кількох молекул. Так, хімічно чиста вода утворена не лише окремими молекулами H_2O , а й полімерними молекулами $(\text{H}_2\text{O})_n$; одночасно в ній присутні гідратовані йони H^+ і OH^- . Особливу групу сполук становлять колоїдні розчини. Нарешті, за

температур порядку сотень тисяч і мільйонів градусів переходить в особливий стан – плазму, яка є сумішшю атомів, позитивних іонів, електронів і атомних ядер.

Виявилося, що кількісний склад молекул за однакового якісного складу може змінюватися – іноді в широкому діапазоні (наприклад, оксид Нітрогену може мати формулу N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5 , NO_3) – до того ж, якщо розглядати не лише нейтральні молекули, але й молекулярні йони, межі можливого складу розширюються: зокрема, молекула NO_4 не відома, проте у ХХ ст. відкрито аніон NO_4^{3-} ; не існує молекула CH_5 , проте відомий катіон CH_5^+ ; тощо.

Відкрито так звані сполуки змінного складу, в яких на одиницю маси певного елемента припадає різна маса іншого елемента, наприклад: $Fe_{.89-95}O$, $TiO_{.7-1}$. тощо.

Уточнено тезу про те, що молекула складаються з атомів. Згідно з сучасними квантово-механічними уявленнями, в атомів у молекулі більше-менше незмінним залишається лише остов – ядро та внутрішні електронні оболонки, – тоді як характер руху зовнішніх валентних електронів корінним чином змінюється так, що утворюється нова, молекулярна електронна оболонка, яка охоплює всю молекулу. У цьому розумінні жодних незмінних атомів у молекулах немає.

Беручи до уваги ці уточнення та доповнення, слід мати на увазі, що сучасна наука зберегла раціональне зерно класичного атомно-молекулярного вчення: ідеї про дискретність будови речовини, про здатність атомів давати, сполучаючись одне з одним у певному порядку, якісно нові та складніші утворення та про безперервний рух частинок, з яких складається речовина

1.1.1 Атом

Атоми – хімічно неподільні частинки, що зберігаються під час хімічних реакцій. Атоми не виникають і не руйнуються, проте внаслідок хімічної взаємодії можуть частково змінювати будову електронної оболонки, при цьому вони перетворюються в іони. Одночасно руйнуються одні комбінації атомів і утворюються інші, тобто має місце перегрупування атомів у нові речовини. Руйнування атомів може відбуватися у процесі ядерних реакцій.

Відомо багато формулювань поняття «атом», найперше з них належить Канніццаро (1860р.):

Атом – це найменша частинка елемента в хімічних сполуках.

Досить відомим і поширеним є й інше визначення:

***Атом** – найменша частинка речовини, яка ніколи не руйнується під час хімічних реакцій.*

Сучасне визначення ураховує будову атома:

***Атом** – це найменша, хімічно неподільна, електронейтральна частинка елемента, яка складається з позитивно зарядженого ядра і негативно зарядженої електронної оболонки.*

Атом – реально існуючий матеріальний об'єкт, який характеризується певною масою, розміром, складом, зарядом ядра, будовою електронної оболонки та іншими властивостями. Атом являє собою складну систему, що складається з ядра і електронної оболонки (рис. 1.1).

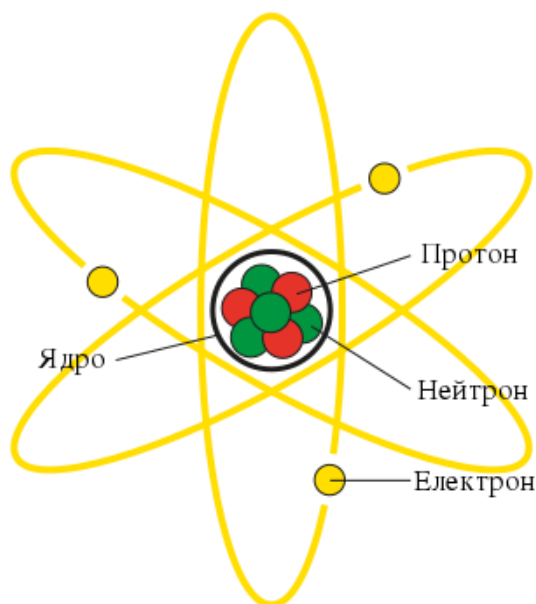


Рисунок 1.1 – Планетарна модель атома:

Ядро – центральна частина атома, в якій зосереджена основна частина маси атома (понад 99,9 %). Ядро має позитивний заряд, що дорівнює кількості протонів, що входять в його склад, і саме від величини заряду ядра залежить, який хімічний елемент представлений атомом.

У порівнянні з розмірами атома, який визначається радіусом електронних орбіт, розміри ядра надзвичайно малі – 10^{-15} – 10^{-14} м, тобто приблизно у 10–100 тисяч разів менші від розміру самого атома.

Атомне ядро складається з нуклонів – позитивно заряджених протонів та нейтральних нейтронів, близьких за масою та іншими властивостями частинок, які взаємодіють між собою через сильну взаємодію. Позитивний заряд ядра визначається кількістю протонів і дорівнює за абсолютною величиною негативному заряду електронної оболонки, який відповідає кількості електронів. Завдяки рівності за абсолютною величиною зарядів протонів і електронів атом є електронейтральним. Протони, нейтрони і електрони об'єднуються спільною назвою – субатомні частинки.

За допомогою сучасних методів дослідження встановлено, що маса електрона у 1836 разів менша, ніж у ядерних частинок протонів і нейтронів, які мають практично однакові маси. Отже, справедливим буде вважати, що майже вся маса атома фактично зосереджена в його ядрі. З цієї причини густина речовини в ядрі фантастично велика – порядку 10^{13} – 10^{14} г/см³. Маси атомів коливаються від $1,67 \cdot 10^{-27}$ кг (атом Гідрогену) до $4,42 \cdot 10^{-25}$ кг (атом Мейтнерію – елемента №109).

Кількісними характеристиками атома є заряд ядра і відносна атомна маса A_r . Ці величини зазначаються у періодичній таблиці елементів.

Заряд ядра атома дорівнює порядковому номеру елемента (**закон Мозлі**).

Абсолютна атомна маса $m_{\text{ат}}$ (елемента) – це істинна маса атома елемента, виміряна в звичайних одиницях маси: г, кг.

Оскільки маси атомів дуже малі і оперувати їх абсолютними величинами при розрахунках незручно, в хімії впроваджена позасистемна одиниця вимірювання – атомна одиниця маси (а.о.м.). **Атомна одиниця маси** – у фізиці та хімії – позасистемна одиниця маси для атомів, молекул і елементарних частинок (електронів, нуклонів, мезонів тощо). До 1961 для вимірювання атомної одиниці маси використовували кисневу шкалу одиниці маси. Відповідно до неї, фізична атомна одиниця маси дорівнювала 1/16 маси атома найлегшого ізотопу Оксигену ^{16}O і становила $1,6597 \cdot 10^{-27}$ кг. У хімії для визначення атомної одиниці маси зі суміші трьох стабільних ізотопів (^{16}O – 99,76%, ^{17}O – 0,04%, ^{18}O – 0,20 %) виводили середню масу атома оксигену. Хімічна атомна одиниця маси дорівнювала 1/16 середньої маси атома оксигену й становила $1,6602 \cdot 10^{-27}$ кг. Відношення хімічної атомної одиниці маси до фізичної дорівнювало 1,000275.

Через потребу уточнення атомної одиниці маси з 1961 впроваджено вуглецеву шкалу одиниці маси, за якою атомна одиниця маси дорівнює 1/12 маси атома нукліда ^{12}C в його ядерному й електронному основному стані, тобто $1,660 539 066 60 \cdot 10^{-27}$ кг.

Відносна атомна маса A_r – відношення середньої маси атомів природної суміші ізотопів певного елемента до **1/12** частини маси атома ^{12}C . Відносна атомна маса показує, у скільки разів маса атома даного елемента більше **1/12** маси атома ^{12}C :

$$A_r = \frac{m(\text{елемента})}{1/12m(\text{атома}^{12}\text{C})} = \frac{m(\text{ат.ел.})}{1 \text{ а.о.м.}} = \frac{m(\text{ат.ел.})}{1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}}$$

У системі вимірювань СІ відносна атомна маса A_r – безрозмірна величина. Позасистемна одиниця вимірювання відносної атомної маси – а.о.м.

Відносна атомна маса A_r показує, у скільки разів маса атома більше, ніж **1/12** частка маси атома ізотопу **Карбону-12**. Наприклад, абсолютні маси $m_{\text{ат}}$ атомів **Гідрогену** і **Сульфуру** складають:

$m_{\text{ат}}(\text{H}) = 1,67 \cdot 10^{-24}$ г; $m_{\text{ат}}(\text{S}) = 53,12 \cdot 10^{-24}$ г, а відносні атомні маси A_r елементів Гідрогену і Сульфуру дорівнюють відношенню мас атомів H і S до 1/12 маси атома ізотопу Карбону-12. Отже, маса атома S у 32 рази більша маси атома H:

$$A_r = \frac{m_{\text{ат}}(\text{H})}{1/12m(\text{атома}^{12}\text{C})} = \frac{1,67 \cdot 10^{-24} \text{ г}}{1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г}} = 1 \text{ а.о.м.}$$
$$A_r = \frac{m_{\text{ат}}(\text{S})}{1/12m(\text{атома}^{12}\text{C})} = \frac{53,12 \cdot 10^{-24} \text{ г}}{1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г}} = 32 \text{ а.о.м.}$$

Відносні атомні маси A_r елементів наведені в періодичній системі хімічних елементів Д.І.Менделєєва (рис. 1.2).

Атоми з однаковим зарядом ядра належать до одного хімічного елемента і виявляють однакові властивості. Отже, атом є носієм хімічних властивостей

елемента. Разом з цим, у атомів одного елемента можуть бути різні маси внаслідок явища ізотопії, при якому атоми одного елемента містять однакову кількість протонів у ядрі, але різну кількість нейтронів, що позначається на їх масі. Саме тому в періодичній системі вказується середня відносна атомна маса.

ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ Д. І. МЕНДЕЛЄЄВА

Період	Групи елементів	ГРУПИ ЕЛЕМЕНТІВ										
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
1	1	H 1,0079 Гідроген							He 4,0028 Гелій	Порядковий номер Символ Відносна атомна маса Назва простої речовини Назва елемента систематично		
2	2	Li 6,941 Літій	Be 9,01218 Берилій	B 10,811 Бор	C 12,011 Вуглець	N 14,007 Азот	O 15,999 Кисень	F 18,998 Фтор	Ne 20,179 Неон			
3	3	Na 22,990 Натрій	Mg 24,305 Магній	Al 26,982 Алюміній	Si 28,085 Силіцій	P 30,974 Фосфор	S 32,066 Сульфур	Cl 35,453 Хлор	Ar 39,948 Аргон	Fe 55,847 Залізо	Co 58,933 Кобальт	Ni 58,69 Нікель
4	4	K 39,098 Калій	Ca 40,078 Кальцій	Sc 44,956 Скандій	Ti 47,88 Титан	V 50,942 Ванадій	Cr 51,996 Хром	Mn 54,938 Манган	Fe 55,847 Залізо	Co 58,933 Кобальт	Ni 58,69 Нікель	Cu 63,546 Мідь
5	5	Rb 85,468 Рубідій	Sr 87,62 Стронцій	Y 88,906 Ітрій	Zr 91,224 Цирконій	Nb 92,906 Ніобій	Mo 95,94 Молибден	Tc 98,906 Технецій	Ru 101,07 Рутеній	Rh 102,91 Родій	Pd 106,42 Паладій	Cu 63,546 Мідь
6	6	Cs 132,91 Цезій	Ba 137,33 Барій	La 138,91 Лантан	Hf 178,49 Гафній	Ta 180,95 Тантал	W 183,85 Вольфрам	Re 186,21 Реній	Os 190,2 Осмій	Ir 192,22 Іридій	Pt 195,09 Платина	Cu 63,546 Мідь
7	7	Fr 223,02 Францій	Ra 226,02 Радій	Ac 227,03 Актиній	Rf 261 Резерфордій	Db 262 Дубній	Sg 263 Сиборгій	Bh 264 Борій	Hs 265 Гасій	Mt 266 Майтнерій	Ds 267 Дармштадтій	Cu 63,546 Мідь
8	8	Rg 272,04 Ренгій	Cn 285,17 Коперніцій	Uut 284,18 Унунтрій	Fl 289,19 Флеровій	Uup 288,19 Унунпентій	Lv 293 Ліверморій	Uus 294 Унунсептій	Uuo 294 Унуноктій			Cu 63,546 Мідь
Валентні ступені		RO	RO	RO ₃	RO ₂	RO ₂	RO ₂	RO ₂	RO ₂	RO ₂	RO ₂	RO ₂
Легенда		58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68
Активні елементи		90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100

Рис. 1.2 Періодична система Д.І.Менделєєва

Атоми входять до складу молекул, іонів, а також речовин атомної будови (алмаз, графіт, благородні гази).

Атоми позначаються хімічними символами. Але поряд із поняттям «атом» у сучасній хімії використовується узагальнене поняття:

атомна частинка, під якою розуміють не лише ізольовані атоми, а й похідні частинки – атомні радикали, іони, іон-радикали, що утворюються при збудженні чи іонізації атома.

1.1.2 Молекула

Молекула – найменша частинка простої речовини або сполуки, яка може існувати окремо, зберігаючи її хімічні властивості. Молекули бувають гомонуклеарні, тобто такі, що складаються з атомів одного виду, наприклад, кисень (**O₂**); або гетеронуклеарні, тобто такі, що складаються з різних атомів, наприклад, вода (**H₂O**) (рис.1.3).

Молекули є типовою складовою біологічних об'єктів, рідин і газів і молекулярних кристалів, проте багато твердих речовин не мають молекулярної структури, хоча і мають міжатомні зв'язки. У металах, солях, та мінералах,

структурними елементами кристалічної ґратки яких є атоми або іони, виділити окремі молекули неможливо, бо вся речовина, фактично, є однією великою молекулою. Те ж саме можна сказати про пласкі кристали, на кшталт графену. Такі об'єкти називаються макротілами.

Як матеріальні частинки молекули мають розміри і маси. Розміри молекул коливаються в межах 10^{-10} – 10^{-7} м. Маса окремої молекули надзвичайно мала. Так, маса молекули води складає $2,895 \cdot 10^{-26}$ кг.

Молекули складаються з атомів, які сполучені між собою хімічними зв'язками у певній послідовності і певним чином орієнтовані у просторі (Молекула складається з атомів, а якщо детальніше, то з атомних ядер, оточених певним числом внутрішніх електронів, та зовнішніх валентних електронів, які утворюють хімічні зв'язки. Внутрішні електрони атомів, зазвичай, не беруть участі в утворенні хімічних зв'язків. Склад та будова молекул речовини не залежать від способу її отримання. У випадку одноатомних молекул (наприклад, інертних газів) поняття молекули й атома збігаються.

Атоми об'єднуються в молекули в більшості випадків за допомогою хімічних зв'язків. Як правило, такий зв'язок утворюється однією, двома або трьома парами електронів, які перебувають у спільному володінні двох атомів, утворюючи спільну електронну хмару, форма якої описується типом гібридизації. Молекула може мати позитивно та негативно заряджені атоми (йони).

Склад молекули передається хімічними формулами. Емпірична формула встановлюється лише на основі атомного співвідношення елементів у речовині. Молекулярна формула вказує кількість атомів кожного елемента, що входять до складу молекули; для її визначення слід, на додачу до емпіричної формули, знати молекулярну масу.

Просторовою будовою молекули називають рівноважне розташування ядер атомів, що її утворюють. Енергія взаємодії атомів залежить від відстані між ядрами. На дуже великих відстанях ця енергія дорівнює нулю. Якщо при зближенні атомів утворюється хімічний зв'язок, то атоми сильно притягаються один до одного (слабке притягання спостерігається і без утворення хімічного зв'язку); при подальшому зближенні починають діяти електростатичні сили відштовхування атомних ядер. Перепоною до сильного зближення атомів є також неможливість суміщення їхніх внутрішніх електронних оболонок.

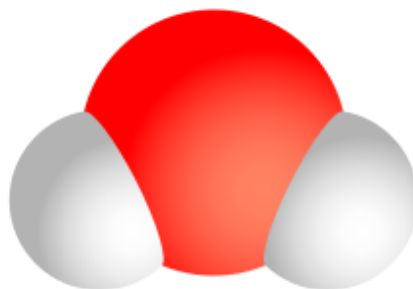


Рисунок 1.3 – Схематичне зображення молекули H_2O

Молекули безперервно рухаються. У твердому стані вони коливаються навколо положення рівноваги; у рідинах здійснюються коливний рух і прямолінійне переміщення в нові положення рівноваги; в газах – хаотичний обертальний та прямолінійний рух.

При фізичних явищах молекули зберігаються, а при хімічних перетвореннях – руйнуються, тобто розпадаються на атоми або групи атомів, які сполучаються в нові комбінації, утворюючи нові речовини.

Кількісною характеристикою молекули є відносна молекулярна маса M_r .

Відносна молекулярна маса M_r – це відношення маси молекули або формульної одиниці до атомної одиниці маси:

$$M_r(B_xD_y) = \frac{m_{\text{молекули}}(B_xD_y)}{1/12m(\text{атома}^{12}\text{C})} = \frac{m_{\text{молекули}}(B_xD_y)}{1 \text{ а. о. м.}}$$

Відносна молекулярна маса показує, у скільки разів маса молекули або формульної одиниці більше атомної одиниці маси. В системі СІ відносна молекулярна маса M_r – безрозмірна величина.

Відносна молекулярна маса M_r визначається сумою відносних атомних мас A_r елементів, що входять до складу молекули, з урахуванням кількості атомів кожного елемента:

$$M_r(B_xD_y) = xA_r(B) + yA_r(D)$$

Наприклад, відносна молекулярна маса фосфатної кислоти (H_3PO_4) становить:

$$M_r(H_3PO_4) = 3A_r(H) + A_r(P) + 4A_r(O) = 3 \cdot 1 + 1 \cdot 31 + 4 \cdot 16 = 98 \text{ а. о. м}$$

Абсолютна маса молекули визначається як добуток M_r на атомну одиницю маси:

$$m(\text{молекули } H_3PO_4) = M_r(H_3PO_4) \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} = 98 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} = 1,62 \cdot 10^{-25} \text{ кг}$$

1.1.3 Хімічний елемент

Хімічний елемент – тип атомів з однаковим зарядом атомних ядер (тобто однаковою кількістю протонів в ядрі атома) і певною сукупністю властивостей. Маса ядра атома хімічного елемента може бути різною залежно від кількості нейтронів у ньому. Сукупність атомів елемента з однаковою масою називається нуклідом, а ізотопами називаються атоми одного елемента з різними масами. Атоми даного хімічного елемента відрізняються від атомів інших елементів величиною заряду ядра, кількістю та характером розміщення електронів навколо ядра, розмірами і хімічними властивостями. У нейтрального атома число електронів на електронних оболонках дорівнює заряду ядра. У разі, коли кількість електронів не збігається з кількістю протонів у ядрі, утворюється йон, однак це йон відповідного хімічного елемента.

Кількість атомів хімічного елемента не змінюється при хімічних реакціях. Для перетворення атома одного хімічного елемента в інший необхідні ядерні реакції. Зокрема, за допомогою ядерних реакцій отримують нові хімічні елементи, які не існують у природі. На 2010 рік було відомо 118 хімічних

елементів: з них 89 виявлені в природі, інші отримані штучно в результаті ядерних реакцій. Усі відомі нині речовини (приблизно 20 млн) утворені атомами різних хімічних елементів.

Еталонний стан хімічного елемента – стан, в якому хімічний елемент (проста речовина) є стабільним при вибраних за стандартні умовах – тиску та температурі.

Ідея хімічної символіки належить Берцеліусу (1818 р.), який запропонував позначати елемент першою буквою його латинської назви. Якщо ця буква вже зайнята іншим елементом, тоді додається друга і так далі. Наприклад, **C, Ca, Cl, Cr, Cd, Cs, Co, Cu, Cf, Cm, Ce**.

Назви елементів з порядковими номерами 104 – 109 затверджені радою ІУРАС (Міжнародний союз теоретичної та прикладної хімії) з неорганічної номенклатури (1997р.) Пізніше були названі інші елементи. Тепер елемент №104 має такі назву і символ: **Резерфордій Rf**, №105 – **Дубній Db**, №106 – **Сиборгій Sg**, №107 – **Борій Bh**, елемент №108 – **Хассій Hs**, №109 – **Мейтнерій Mt**, №110 – **Дармштадтій Ds**. Хімічні елементи №№111–118 ще не одержали офіційних назв, тому їх поки що називають за порядковими номерами, наприклад: №111 – **Унунуній Uuu** (один, один, один); №112 – **Унунбій Uub** (один, один, два) і так далі.

Останнім часом відповідно до Державного стандарту України (ДСТУ2439-94) українські назви хімічних елементів вживаються як похідні від латинських назв (табл.1.1). Вони записуються з великої літери на відміну від назв простих речовин і атомів, наприклад: **Гідроген H, Карбон C, Оксиген O, Нітроген N** – елементи; **водень H₂, вуглець C, кисень O₂, азот N₂** – прості речовини чи атоми.

Носієм властивостей хімічних елементів є атом. Входячи до складу різних речовин, атоми кожного елемента надають їм певних властивостей. Так, речовини NaCl, Na₂S, Na₂O мають деякі спільні властивості завдяки наявності іонів Na⁺, але також і відмінності за рахунок іонів Cl⁻, S²⁻, O²⁻.

Основною кількісною характеристикою елемента є заряд ядра його атомів Z , що збігається з порядковим номером елемента. У природі відсутні різні хімічні елементи, які мали б однаковий заряд ядра, тому можна однозначно визначити елемент за зарядом ядра його атома.

Відносна атомна маса A_r теж деякою мірою може правити кількісною характеристикою елемента, але не вичерпною, оскільки за величиною A_r неможливо визначити елемент. Це зумовлюється існуванням ізобарів та ізотопів.

Ізотопи – нукліди одного і того самого хімічного елемента, які мають різну кількість нейтронів, а, отже, різне масове число і різну атомну масу.

Нуклід – загальна назва атомних ядер і атомів, різновид атома, що характеризується числом протонів (порядковий атомний номер) та числом протонів і нейтронів разом (масове число). Позначається символом хімічного елемента з індексами: A_ZX , де $A = Z + N$ – масове число; Z, N – відповідно, число протонів і нейтронів у ядрі.

Для позначення ізотопу використовують символ відповідного хімічного елемента, зазначивши знизу ліворуч заряд ядра і зверху праворуч – масове число

(тобто відносну атомну масу ізотопу), а інколи обмежуються тільки записом масового числа.

Таблиця 1.1 – Назви деяких хімічних елементів

Хімічний символ	Вимова хімічного символу	Українська назва	
		хімічного елемента	простої речовини чи окремого атома
Ag	Аргентум	Аргентум	срібло
As	Арсенікум	Арсен	арсен, миш'як
Au	Аурум	Аурум	золото
Bi	Вісмут	Бісмут	бісмут
C	Це	Карбон	Вуглець
Cl	Хлорум	Хлор	Хлор
Cu	Купрум	Купрум	Мідь
F	Флуорум	Флуор	Фтор
Fe	Ферум	Ферум	Залізо
H	Аш	Гідроген	Водень
Hg	Гідраргірум	Меркурій	Ртуть
Mn	Манган	Манган	марганець
N	Ен	Нітроген	азот
Ni	Нікель	Нікель	нікель, нікол
O	О	Оксиген	Кисень
P	Пе	Фосфор	Фосфор
Pb	Плюмбум	Плюмбум	Свинець
S	Ес	Сульфур	сірка
Sb	Стибіум	Стибій	антимон, сурма
Si	Силіціум	Силіцій	кремній
Sn	Станум	Станум	оливо, цина

Винятком є ізотопи елемента Гідрогену, для яких поряд з традиційною символікою допускаються й індивідуальні позначення:

${}^1_1\text{H}$ – Протій; ${}^2_1\text{H}$ – (або ${}_1\mathbf{D}$) – Дейтерій; ${}^3_1\text{H}$ – (або ${}_1\mathbf{T}$) – Тритій

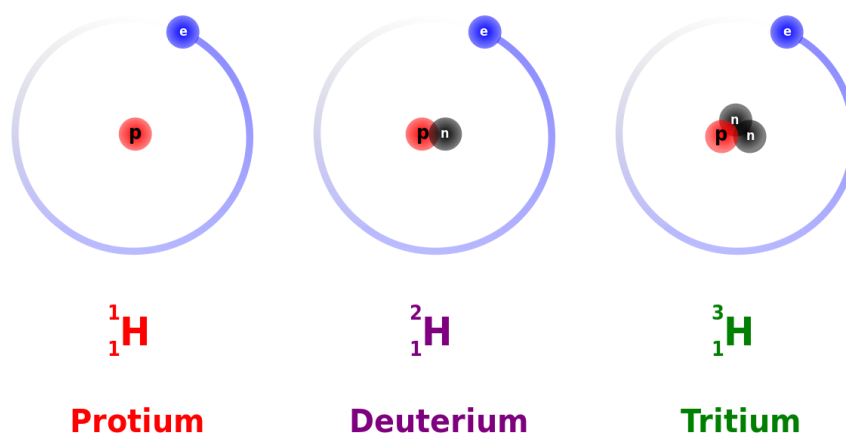


Рисунок 1.4 – Ізотопи елемента Гідрогену: а) моделі Протію (${}^1_1\text{H}$ – в ядрі міститься тільки один протон p), Дейтерію (${}^2_1\text{H}$ – в ядрі міститься по одному протону p і нейтрону n), Тритію (${}^3_1\text{H}$ – ядро складається з одного протону p і двох нейтронів n); б) співвідношення атомних мас Протію і Дейтерію.

Ізобари – нукліди різних елементів, що мають однакове масове число (атомну масу A_r); наприклад, ізобарами є ${}^{40}\text{Ar}$, ${}^{40}\text{K}$, ${}^{40}\text{Ca}$. Хоча масове число (тобто число нуклонів) $A = N + Z$ в ядрах-ізобарах однакове, числа протонів Z і нейтронів N розрізняються.

Отже, символи ${}^{40}_{19}\text{K}$ і ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ позначають ізобари – атоми двох різних елементів з однаковою масою, а ${}^{40}_{19}\text{K}$ і ${}^{39}_{19}\text{K}$ – ізотопи одного елемента з різними A_r .

Кожний елемент має декілька ізотопів (природних чи штучних), тому в періодичній системі наводиться середня A_r з урахуванням розповсюдженості ізотопів у природі. Так, хлор має два ізотопи ${}^{35}_{17}\text{Cl}$ і ${}^{37}_{17}\text{Cl}$, тому відносна атомна маса елемента Хлору з урахуванням процентного вмісту ізотопів дорівнює:

$$A_r(\text{Cl}) = \frac{75,5\% \cdot 35 + 24,5\% \cdot 37}{100\%} = 35,453$$

Всі елементи мають широкий спектр властивостей, тому класифікація хімічних елементів залежно від ознаки, що береться до уваги, може бути різною.

I. За електронною конфігурацією атомів елементи поділяються на електронні родини залежно від заповнення електронами валентних енергетичних підрівнів:

s – елементи (*H, He, Li, Be, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr тощо*);

p-елементи (*O, N, P, C, Si, Cl, As, Pb, Br, S тощо*);

d-елементи (*Zn, Ag, Cu, Fe, Cr, Mn, Ag, Au, Pt, Os тощо*);

f-елементи (*U, Sm, Np, Cf тощо*).

II. За хімічними особливостями простих речовин, утворених елементами, вони умовно поділяються на:

неметали, до яких належать 23 елементи: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, F, Cl, Br, I, At, O, S, Se, Te, N, P, As, C, Si, B і H;

напівметали, для яких характерне утворення ковалентної кристалічної решітки та наявність металічної провідності. До напівметалів належать: *Vi, Sn, Po, As, Te, Ge, Sb* і алотропна модифікація Карбону – графіт;

метали – решта елементів.

III. За походженням виділяють такі групи елементів:

природні, які входять до складу природних сполук. Це елементи від Гідрогену (${}^1\text{H}$) до Плутонію (${}_{94}\text{Pu}$);

штучні, що утворюються внаслідок ядерних реакцій. Окрему групу складають радіоактивні елементи, яких відомо 27 % – це Технецій ${}_{43}\text{Tc}$, Прометій ${}_{61}\text{Pm}$, Полоній ${}_{84}\text{Po}$ та всі елементи, що розміщуються в періодичній системі за Полонієм.

IV. За розповсюдженням у природі всі хімічні елементи можна поділити на три умовні групи:

поширені – це, по-перше, вісім елементів (*O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg*), що становлять 98,53% земної кори, а також *H, C, Zn, Cu, Mn, Cl, N, P, S, Ba, Sr* та *Cr*. На всі інші елементи припадає лише 0,85% (рис.1.7);

рідкісні елементи – це малопоширені у природі або маловивчені елементи (*Li, Rb, La, U, Re*); розсіяні – це елементи, вміст яких у земній корі незначний і які не утворюють власних родовищ, а перебувають у якості домішок до мінералів інших елементів (*In, Gf, Te, Tl, Ga, Cs*).

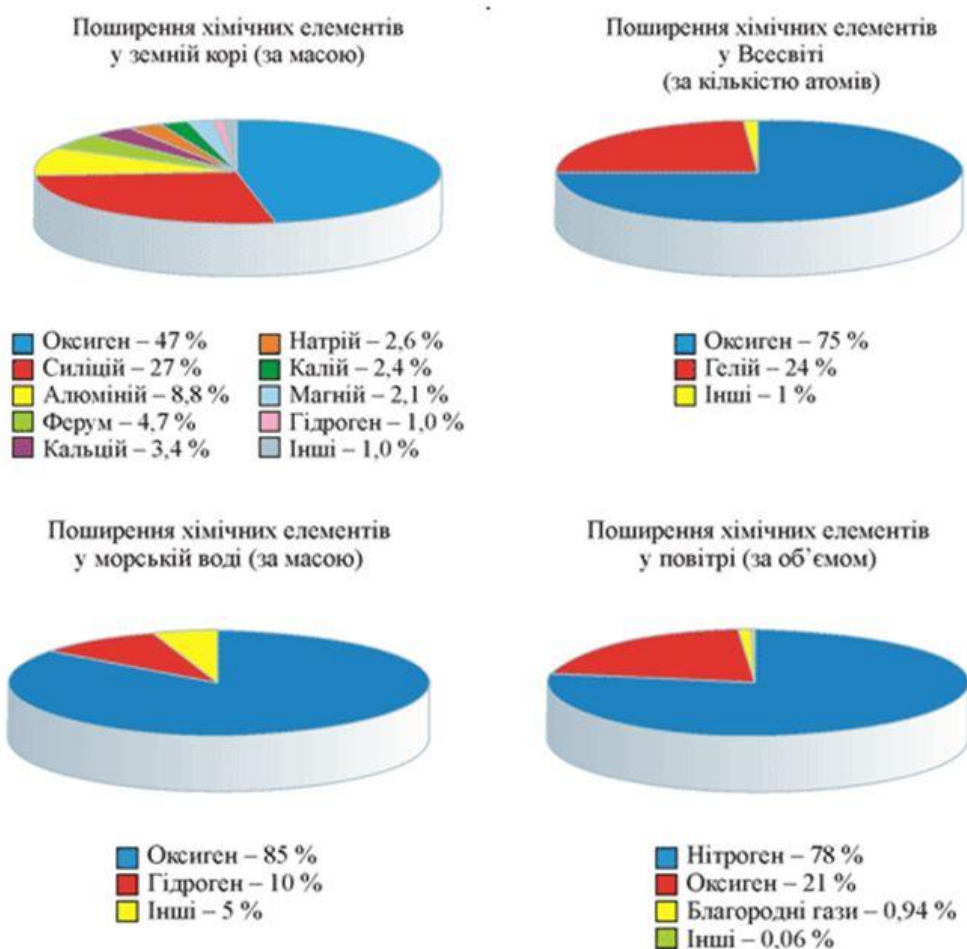


Рисунок 1.5 – Розповсюдження хімічних елементів у природі

Деякі групи елементів об'єднують спільними груповими назвами:

- галогени – F, Cl, Br, I, At – елементи VIIA-підгрупи;
- халькогени – O, S, Se, Te, Po – елементи VIA-підгрупи;
- лужні метали – Li, Na, K, Rb, Cs – елементи IA-підгрупи; лужноземельні метали – Ca, Sr, Ba, Ra – елементи IIA-підгрупи; благородні газі – He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn – елементи VIIIA-підгрупи; елементи родини заліза – Fe, Co, Ni ;
- елементи родини платини – Ru, Os, Pd, Rh, Ir, Pt ;
- лантаноїди – від $_{58}Ce$ до $_{71}Li$;
- актиноїди – від $_{90}Th$ до $_{103}Lr$.

1.1.4 Прості та складні речовини

Оскільки речовина – це будь яка сукупність атомів чи молекул, то за складом усі сполуки можна поділити на прості та складні.

Прості речовини – це сполуки, які складаються з атомів одного елемента, тобто прості речовини – це форма існування хімічного елемента у вільному стані.

Алотропія – явище утворення елементом двох або кількох простих речовин. Так проста речовина кисень O_2 і проста речовина озон O_3 є алотропічними видозмінами елемента кисню. Фосфор, сірка і інші елементи також утворюють алотропічні видозміни. Алотропічні видозміни, або модифікації, обумовлюються або різною кількістю атомів у молекулах, або різною кристалічною будовою твердих тіл, що складаються з атомів того самого хімічного елемента. Явищами алотропії пояснюється і той факт, що простих речовин відомо значно більше, ніж хімічних елементів.

Так, елемент Карбон C утворює такі алотропні модифікації: алмаз, графіт, карбін (ланцюжки типу $\dots-C\equiv C-C\equiv C-\dots$ чи $\dots=C=C=C=C-\dots$) і фулерен C_{60} , (рис. 1.6).

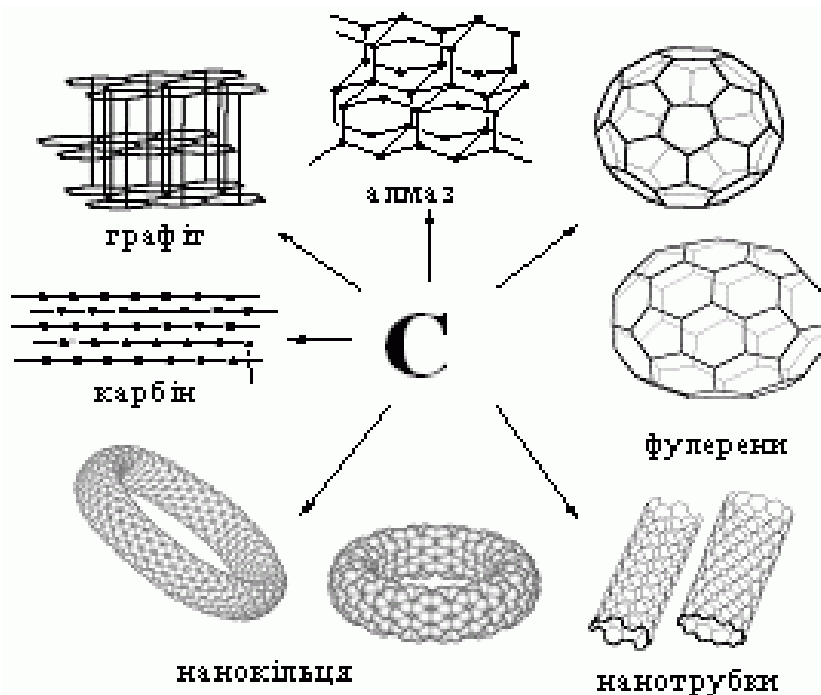


Рисунок 1.6 – Алотропні модифікації Карбону

Прості речовини можуть мати молекулярну і немоллекулярну будову – атомну чи металічну. Молекулярна будова притаманна кисню, галогенам; атомна – благородним газам, алмазу, графіту; металічна – металам у різному стані.

Складні речовини – це сполуки, що містять атоми різних елементів, тобто це форма існування елементів у зв'язаному стані.

Складні речовини можуть мати як молекулярну будову (H_2S , CH_4 , HCl , H_2O), так і немоллекулярну: іонну (NaCl , Na_2O , NaOH) чи металічну (Fe_3C – ферум карбід).

1.1.5 Кількісні характеристики

Але оскільки число молекул у реальних зразках речовини дуже велике, то було введено універсальну кількісну характеристику – кількість речовини, що описує чисельний стан речовин.

Кількість речовини ν (або n) – це фізична величина, що визначається числом частинок – структурних елементів речовини: молекул, атомів, іонів, іонних асоціатів тощо.

Одиницею її вимірювання є [моль] – одна з основних одиниць СІ.

Моль – це кількість речовини, що містить стільки ж формульних одиниць (атомів, молекул, іонів тощо), скільки атомів міститься в ізотопі Карбону-12 масою $12 \cdot 10^{-3}$ кг.

Експериментально встановлено, що маса одного атома ізотопу Карбону-12 складає $19,92 \cdot 10^{-27}$ кг. Тоді число атомів N_A в $12 \cdot 10^{-3}$ кг дорівнює

$$N_A = \frac{12 \cdot 10^{-3} \text{ кг}}{19,92 \cdot 10^{-27} \text{ кг}} = 6,02 \cdot 10^{23}$$

Число, що дорівнює $6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ називається **стала Авогадро**, позначається N_A , і вказує на число частинок – структурних елементів речовини, кількість якої становить 1 моль і тому має розмірність [моль⁻¹].

Отже, моль будь-яких формульних одиниць (структурних елементів) – це така кількість речовини, що містить **$6,02 \cdot 10^{23}$** частинок. Для прикладу, розглянемо співвідношення між кількістю речовини, що дорівнює 1 моль, і числом елементарних структурних елементів – атомів для води H_2O і сульфат-іонів SO_4^{2-} (табл. 1.2).

Кількість речовини пов'язана з довільним числом частинок N і сталою Авогадро N_A залежністю:

$$\nu = N/N_A.$$

Маса одного моля речовини називається молярною масою цієї речовини, вона позначається через M .

Молярна маса – це фізична величина, що визначається відношенням маси m речовини до кількості речовини ν , яка відповідає цій масі:

$$M = m/\nu.$$

Одиницею вимірювання молярної маси в системі СІ є [кг/моль], але в хімії частіше користуються позасистемною величиною [г/моль], або [г·моль⁻¹].

Молярна маса (**M**) пов'язана з відносною молекулярною масою M_r і сталою Авогадро N_A залежністю:

$$M = M_r \cdot N_A \cdot 1 \text{ а. о. м.}$$

Таблиця 1.2 – Співвідношення між кількістю речовини і числом структурних елементів

Формула сполуки	Кількість речовини	Число структурних частинок
Молекули H₂O	$\nu_{\text{молекул (H}_2\text{O)}} = 1 \text{ моль,}$ у тому числі $\nu_{\text{атомів (H)}} = 2 \text{ моль}$ $\nu_{\text{атомів (O)}} = 1 \text{ моль}$	$N_{\text{молекул (H}_2\text{O)}} = 6,02 \cdot 10^{23},$ у тому числі $N_{\text{атомів (H)}} = 2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23},$ $N_{\text{атомів (O)}} = 6,02 \cdot 10^{23}.$
Іони SO₄²⁻	$\nu_{\text{іонів (SO}_4^{2-})} = 1 \text{ моль,}$ у тому числі $\nu_{\text{атомів (S)}} = 1 \text{ моль,}$ $\nu_{\text{атомів (O)}} = 4 \text{ моль.}$	$N_{\text{молекул (SO}_4^{2-})} = 6,02 \cdot 10^{23},$ у тому числі $N_{\text{атомів (H)}} = 6,02 \cdot 10^{23},$ $N_{\text{атомів (O)}} = 4 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}.$

Відносною молекулярною масою (M_r) речовини називається маса її молекули, яка виражена в умовних одиницях.

M_r чисельно дорівнює сумі атомних мас усіх атомів, що входять до складу молекул речовини. Вона розраховується по формулі речовини. Наприклад, відносна молекулярна маса сульфатної кислоти **H₂SO₄** буде складатися з:

атомних мас двох атомів Гідрогену	$2 \cdot 1,00 = 2,01;$
атомної маси одного атому Сульфуру	$1 \cdot 32,06 = 32,06;$
атомної маси чотирьох атомів Оксигену	$4 \cdot 16,02 = 64,08;$
	<hr/> 98,16

Таким чином, $M_r(\text{H}_2\text{SO}_4)$ дорівнює 98,16 або ≈ 98 . Це означає, що маса молекули сульфатної кислоти в 98 раз більше 1/12 маси атому ізотопу ¹²C. Відносна молекулярна маса – величина відносна, а тому безрозмірна.

Атомна одиниця маси складає 1 а.о.м. = $1,66 \cdot 10^{-24}$ г, тоді молярна маса **H₂SO₄** буде такою:

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,66 \cdot 10^{-24} = 98 \text{ г/моль.}$$

Тобто молярна маса тільки чисельно співпадає з відносною молекулярною масою (але не дорівнює їй: $M_r \neq M$), оскільки має зовсім інший фізичний зміст: M_r характеризує масу однієї молекули, а **M** – масу одного моля, тобто $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул.

Приклад 1. Якій кількості речовини відповідає 56 г N_2 і скільки молекул N_2 міститься в цій кількості?

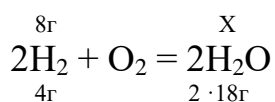
Рішення. Молярна маса N_2 дорівнює 28 г/моль. Відповідно, 56 г N_2 відповідають двом молям. Моль будь якої речовини містить $6,02 \cdot 10^{23}$ структурних одиниць; в двох молях N_2 міститься $12,04 \cdot 10^{23}$ молекул.

Приклад 2. В результаті реакції феруму з сульфуром отримано 22 г FeS . Яка кількість FeS відповідає цій масі?

Рішення. Молярна маса FeS дорівнює 88 г/моль. Кількість FeS становить $\nu = m/M = 22/88 = 0,25$ моль.

Приклад 3. Визначити, яка маса і кількість води утворилася при згоранні 8г водню.

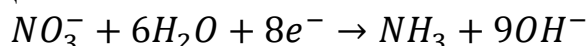
Рішення. Рівняння реакції:



Хімічним еквівалентом елемента називають таку масову кількість його, яка сполучається з 1,008 масової частки Гідрогену чи з 8 масовими частками Оксигену або заміщує ті самі кількості Оксигену чи Гідрогену в їхніх сполуках.

Еквівалент – це умовна чи реальна частинка речовини, яка може приєднувати, заміщати, віддавати або іншим чином взаємодіяти з одним іоном Гідрогену H^+ чи гідроксилу OH^- у кислотно-основних (або іонообмінних) реакціях чи з одним електроном в окисно-відновних реакціях.

Наприклад, еквівалентом нітратної (азотної) кислоти в іонообмінних реакціях є реальна частинка – молекула HNO_3 , що містить один іон H^+ . У той же час у відновному процесі



за еквівалент нітратної кислоти виступає вже умовна частинка, яка складає $1/8$ іона NO_3^- , тому що відбувається приєднання восьми електронів і на один електрон припадає усього восьма частка молекули HNO_3 .

Як приклад змінення еквівалента складної речовини залежно від особливостей реакції розглянемо нейтралізацію ортофосфатної (фосфорної) кислоти лугом, що може проходити відповідно до однієї з схем:

- 1) $H_3PO_4 + 3KOH \rightarrow K_3PO_4 + 3H_2O$,
- 2) $H_3PO_4 + 2KOH \rightarrow K_2HPO_4 + 2H_2O$,
- 3) $H_3PO_4 + KOH \rightarrow KH_2PO_4 + H_2O$.

В реакції (1) H_3PO_4 поводить себе як трьохосновна кислота (заміщуються металом всі три атоми H). Отже, еквівалент ортофосфатної кислоти в цьому випадку – це умовна частинка, яка відповідає $1/3$ молекули H_3PO_4 (на долю одного іона H^+ припадає саме третя частина молекули H_3PO_4). В реакції (2) H_3PO_4 реагує як двохосновна кислота, тому її еквівалент – умовна частинка, що відповідає $1/2$ молекули H_3PO_4 , а в реакції (3) еквівалентом є реальна частинка –

молекула H_3PO_4 , оскільки заміщується тільки один атом **H**. Еквіваленти елементів також можуть бути різними – залежно від валентності елемента в сполуці. Так, еквівалент елемента **S** у сірководні – умовна частинка, що відповідає 1/2 молекули H_2S , а еквівалентом **S** у Гідроген персульфіді є реальна частинка – молекула H_2S_2 .

Таким чином, еквівалент – це фактично одна частка молекули, що відповідає одному атому **H** чи одному іону H^+ (рис. 1.15).

Число, що показує, яка частка молекули чи іншої частинки речовини відповідає еквіваленту, називається фактор еквівалентності f_E .

Оскільки еквіваленти елемента і еквіваленти складної сполуки можуть бути різними, то як наслідок, і фактор еквівалентності теж буде мати різні значення, для обчислення якого існують прості формули (табл. 1.3).

Для характеристики еквівалента користуються величинами:

еквівалентна маса $m_{\text{екв}}$ (точніше: $m_{\text{екв}}$ – молярна маса еквівалента);
кількість еквівалентів $n_{\text{екв}}$.

Еквівалентна маса елемента (чи молярна маса еквівалента) – це маса одного моль еквівалентів (тобто $6,02 \cdot 10^{23}$ еквівалентів), яка дорівнює відношенню молярної маси елемента до його валентності в сполуці:

$$m_{\text{екв.елементу}} = \frac{M_{\text{елементу}}}{B},$$

або добутку фактора еквівалентності на молярну масу елемента:

$$m_{\text{екв.елементу}} = f_E \cdot M_{\text{елементу}}.$$

Якщо хоч одна речовина перебуває у газуватому стані, то зручніше використовувати поняття молярний об'єм еквівалента (чи просто – еквівалентний об'єм), який за розраховують за формулою

$$V_{\text{екв.газу}} = \frac{V_M}{n \cdot B}$$

де V_M – молярний об'єм газу, $V_M = 22,4$ л/моль (н.у.), n – кількість атомів елемента, B – валентність.

Наприклад:

$$V_{\text{екв.}}(\text{H}_2) = \frac{V_M}{2 \cdot 1} = \frac{22,4}{2} = 11,2 \text{ л/моль}$$

$$V_{\text{екв.}}(\text{O}_2) = \frac{V_M}{2 \cdot 2} = \frac{22,4}{4} = 5,6 \text{ л/моль}$$

$$V_{\text{екв.}}(\text{NH}_3) = \frac{V_M}{1 \cdot 3} = \frac{22,4}{3} = 7,5 \text{ л/моль}$$

$$V_{\text{екв.}}(\text{CO}_2) = \frac{V_M}{1 \cdot 4} = \frac{22,4}{4} = 5,6 \text{ л/моль}$$

Кількість еквівалентів $n_{\text{екв}}$ – це кількість речовини еквівалентів, що визначається відношенням маси речовини $m_{\text{реч}}$ до молярної маси еквівалента $m_{\text{екв}}$ або відношенням об'єму газу $V_{\text{газу}}$ до його еквівалентного об'єму $V_{\text{екв.газу}}$:

$$n_{\text{екв}} = m_{\text{речовини}}/m_{\text{екв}}$$

$$n_{\text{екв}} = V_{\text{газу}}/V_{\text{екв.газу}}$$

Таблиця 1.3 – Розрахунки фактора еквівалентності

Частинка	Фактор еквівалентності	Приклади
Елемент	$f_E = 1/V$ де V – валентність елемента	$f_E (\text{Mn в } \text{Mn}_2\text{O}_7) = 1/7$
Проста сполука	$f_E = 1/n \cdot V$, де V – число зв'язків між атомами в молекулі простої речовини, n – число атомів елемента, яке визначається індексом у хімічній формулі	$f_E (\text{H}_2) = 1/(2 \cdot 1) = 1/2$, H–H; $f_E (\text{O}_2) = 1/(3 \cdot 2) = 1/6$, O=O; $f_E (\text{N}_2) = 1/(2 \cdot 3) = 1/2$, N≡N.
Оксид	$f_E = 1/(n \cdot V)$, де V – валентність елемента (ступінь окиснення), n – число атомів елемента в оксиді	$f_E (\text{Mn}_2^{+7}\text{O}_7) = 1/(2 \cdot 7) = 1/14$
Кислота	$f_E = 1/n (\text{H}^+)$, де n (H⁺) – число іонів Гідрогену, що вступили в реакцію (основність кислоти)	$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $f_E (\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$
Основа	$f_E = 1/n (\text{OH}^-)$, де n (OH⁻) – число гідроксильних груп ОН , що беруть участь в реакціях (кислотність основи)	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $f_E (\text{Ca}(\text{OH})_2) = 1/2$
Частинка в окисно-відновній реакції	$f_E = 1/n (\bar{e})$ де n (ē) – число електронів, що беруть участь у процесі відновлення чи окиснення частинки	Окиснення: $\text{Fe}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ $f_E (\text{FeO}) = 1/2$ Відновлення: $\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ $f_E (\text{CrO}_4^{2-}) = 1/3$

Молярна маса еквівалента m (еквівалента маса) має розмірність [г/моль], молярний об'єм еквівалента $V_{\text{екв.газу}}$ – [л/моль], а кількість еквівалентів $n_{\text{екв}}$ – [моль], (інколи [моль-екв]).

Моль еквівалентів – це така кількість сполуки, яка взаємодіє без залишку з 1 моль еквівалентів атомів **Гідрогену** або в загальному випадку – з 1 моль еквівалентів будь якої речовини.

Поняття кількості еквівалентів і еквівалентних мас поширюється і на складні речовини. Для визначення еквівалентної маси складної сполуки використовують найпростіші правила, в яких для порівняння згадуються і фактори еквівалентності відповідних сполук:

1. Еквівалентна маса оксиду дорівнює відношенню його молярної маси **M** до добутку валентності елемента **B** на число атомів елемента **n**:

$$f_{E_{\text{оксид}}} = \frac{1}{n \cdot B}, \quad m_{\text{екв.оксиду}} = \frac{M_{\text{оксиду}}}{n \cdot B}$$

Наприклад:

$$f_E(\text{P}_2\text{O}_5) = \frac{1}{2 \cdot 5} = \frac{1}{10}, \quad m_{\text{екв.}}(\text{P}_2\text{O}_5) = \frac{142}{10} = 14,2 \text{ г/моль}$$

2. Еквівалентна маса кислоти дорівнює відношенню її молярної маси **M** до основності – кількості атомів **H**, здатних заміщуватися атомами металу:

$$f_{E_{\text{кислоти}}} = \frac{1}{n[\text{H}^+]}, \quad m_{\text{екв.кислоти}} = \frac{M_{\text{кислоти}}}{n[\text{H}^+]}$$

Наприклад:

$$f_E(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}, \quad m_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль}$$

3. Еквівалентна маса основи дорівнює відношенню її молярної маси **M** до кислотності – кількості гідроксильних груп **ОН**, що заміщуються на кислотний залишок:

$$f_{E_{\text{кислотність}}} = \frac{1}{n[\text{OH}^-]}, \quad m_{\text{екв.основи}} = \frac{M_{\text{основи}}}{n[\text{OH}^-]}$$

Наприклад:

$$f_E(\text{Fe}(\text{OH})_3) = \frac{1}{3}, \quad m_{\text{екв.}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = \frac{107}{3} = 35,7 \text{ г/моль}$$

4. Еквівалентна маса солі дорівнює відношенню її молярної маси **M** до добутку валентності **B** металу на кількість його атомів **n**:

$$f_{E_{\text{солі}}} = \frac{1}{n \cdot B}, \quad m_{\text{екв.солі}} = \frac{M_{\text{солі}}}{n \cdot B}$$

Наприклад:

$$f_E(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{1}{6}, \quad m_{\text{екв.}}(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{392}{6} = 65,3 \text{ г/моль}$$

5. Еквівалентна маса іона дорівнює відношенню його молярної маси **M** до абсолютної величини заряду $|z|$:

$$f_{E_{\text{іона}}} = \frac{1}{|z|}, \quad m_{\text{екв.іона}} = \frac{M_{\text{іона}}}{|z|}$$

Наприклад, фактори еквівалентності та еквівалентні маси іонів VO^{3+} і SO_4^{2-} дорівнюють:

$$f_E(\text{VO}^{3+}) = \frac{1}{3}, m_{\text{екв.}}(\text{VO}^{3+}) = \frac{67}{3} = 22,3 \text{ г/моль}$$

$$f_E(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{1}{|-2|} = \frac{1}{2}, \quad m_{\text{екв.}}(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{96}{|-2|} = 48 \text{ г/моль}$$

6. Еквівалентна маса бінарної сполуки будь-якого елемента з **Гідрогеном** дорівнює відношенню молярної маси цієї сполуки до валентності елемента, наприклад:

$$f_E(\text{SiH}_4) = \frac{1}{4}, m_{\text{екв.}}(\text{SiH}_4) = \frac{32}{4} = 8 \text{ г/моль}$$

7. Еквівалентна маса складної сполуки дорівнює сумі еквівалентних мас її складових частин. Наприклад, еквівалентна маса оксиду:

$$m_{\text{екв.оксиду}} = m_{\text{екв.елемента}} + m_{\text{екв.оксигену}},$$

$$m_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{O}) = m_{\text{екв.}}(\text{Na}) + m_{\text{екв.}}(\text{O}) = 23 + 16/2 = 31 \text{ г/моль}$$

еквівалентна маса основи:

$$m_{\text{екв.основи}} = m_{\text{екв.}}(\text{Me}) + m_{\text{екв.}}(\text{OH}^-),$$

$$m_{\text{екв.}}(\text{Ba}(\text{OH})_2) = m_{\text{екв.}}(\text{Ba}^{2+}) + m_{\text{екв.}}(\text{OH}^-) = 137/2 + 17 = 85,5 \text{ г/моль.}$$

еквівалентна маса кислоти:

$$M_{\text{екв.кислоти}} = m_{\text{екв.}}(\text{H}^+) + m_{\text{екв.аніона}}$$

$$m_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = m_{\text{екв.}}(\text{H}^+) + m_{\text{екв.}}(\text{SO}_4^{2-}) = 1 + \frac{96}{2} = 49 \text{ г/моль}$$

еквівалентна маса солі:

$$M_{\text{екв.солі}} = m_{\text{екв.}}(\text{Me}) + m_{\text{екв.аніона}}$$

$$m_{\text{екв.}}(\text{K}_2\text{CO}_3) = m_{\text{екв.}}(\text{K}^+) + m_{\text{екв.}}(\text{CO}_3^{2-}) = 39 + \frac{60}{2} = 69 \text{ г/моль}$$

1.2 Основні закони хімії

1.2.1 Стехіометричні закони

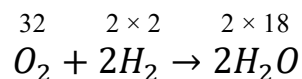
1.2.1.1 Закон збереження маси і енергії

Один з фундаментальних і загальних законів природи – закон збереження маси – спочатку висловив як гіпотезу, а пізніше й експериментально підтвердив М.В. Ломоносов (1748 р.). Незалежно від М.В. Ломоносова аналогічного висновку дійшов і французький науковець Л. Лавуазьє (1789 р.). Відкритий Ломоносовим і Лавуазьє закон збереження маси можна сформулювати так:

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

Під час перебігу хімічних реакцій руйнуються зв'язки між атомами вихідних речовин, атоми перегруповуються і між ними утворюються нові зв'язки. Атоми при цьому не зникають і не виникають з нічого. Вони входять до складу продуктів реакції у таких самих кількостях, як і у вихідних речовинах..

Наприклад, внаслідок взаємодії кисню з воднем утворюється вода згідно з рівнянням, в якому над формулами сполук наведені відносні молекулярні маси M_r речовин:



Як видно з рівняння реакції, кількість атомів кожного елемента, які містяться у вихідних речовинах, дорівнює кількості атомів цього елемента в продукті реакції. А порівняння відносних молекулярних мас M_r вихідних речовин (O_2 і H_2) і продукту реакції (H_2O) доводить, що маса води дорівнює сумі мас кисню (O_2) і водню (H_2).

Сам Ломоносов вважав, що закон збереження маси речовин є частиною більш загального закону природи і може бути поширений на інші форми руху матерії. Він стверджував, що тіло, яке своїм поштовхом збуджує інше тіло до руху, втрачає від свого руху стільки ж, скільки віддає іншому. Згідно з гіпотезою Ломоносова зміни в природі відбуваються так, що коли до чогось дещо додалось, то це відніметься у чогось іншого.

Ця гіпотеза була розвинена лише після відкриття другої частини універсального закону природи – закон збереження енергії (**Майєр, 1842 р.**):

енергія не виникає і не зникає безслідно, а лише перетворюється з однієї форми в іншу в еквівалентних кількостях.

Закони збереження маси і енергії відображають принцип незнищеності матерії та руху, сутність якого у сучасному вигляді формулюється так:

в ізольованій системі сума мас і енергій є постійною, тобто сумарні маса і енергії речовин, що вступають у реакцію, дорівнює сумарним масам і енергіям продуктів реакції.

1.2.1.2 Закон сталості складу

Закон сталості складу (**Пруст, 1801 р.**) полягає в тому, що кожна чиста речовина, незалежно від способу її добування, має сталий якісний і кількісний склад.

Речовини складаються з атомів, сполучених між собою певних співвідношеннях відповідно до їх валентностей. Валентність – здатність атома утворювати хімічні зв'язки з певним числом інших елементів. За одиницю валентності прийнято валентність гідрогену.

Сполуки, які мають сталий склад і цілочисельне атомне співвідношення компонентів, називаються дальтоніди.

Для дальтонідів характерний ковалентний зв'язок між атомами і молекулярна структура в тому чи іншому агрегатному стані. До них належать речовини, які за звичайних умов перебувають у газоподібному (CO_2 , NH_3 , NO_2 , HCl) чи рідкому (H_2O , H_2SO_4) стані або можуть бути легко переведені в них, а також кристалічні речовини з молекулярною структурою (I_2 , $C_{10}H_8$).

Бертоліди – речовини, в яких атомні співвідношення не є точно фіксованими (змінного складу): $FeS_{0,9-1,1}$.

Бертоліди не мають молекулярної структури. До них належить переважна більшість кристалічних сполук перехідних **d-** і **f-елементів**: оксиди, гідриди, нітриди, сульфіді, карбіді та інші бінарні сполуки.

Отже, склад хімічних сполук залежить від типу хімічного зв'язку, агрегатного стану речовин, ізотопного складу та умов їх добування і може бути як сталим, так і змінним. Тому в сучасне формулювання закону сталості складу внесені деякі уточнення:

якщо хімічна сполука має молекулярну структуру, то незалежно від умов добування склад її залишається сталим. Склад хімічної сполуки, що не має молекулярної структури, може змінюватися в певних межах залежно від умов добування.

1.2.1.3 Закон простих і кратних відношень

Цей закон був відкритий у 1804 р. видатним англійським фізиком і хіміком Джоном Дальтоном: якщо два елементи, що реагують між собою, утворюють декілька сполук, то різні масові кількості одного елемента, що сполучаються з однією і тією ж масовою кількістю другого, відносяться як невеликі цілі числа. Цей закон стосується лише дальтонідів.

Наприклад, у молекулі **H₂O** співвідношення **H:O = 2:1**, а у молекулі **KOH** співвідношення **K:O:H = 1:1:1**.

1.2.1.4 Закон еквівалентів

Закон еквівалентів був відкритий у 1792 р. німецьким хіміком-технологом І. Ріхтером. Цей вчений звернув увагу на те, що основи і кислоти з'єднуються між собою в певних еквівалентних співвідношеннях, незалежно від своєї природи, і еквівалентні відношення є фізичними сталими.

Сучасне формулювання закону: *маси речовин, які реагують між собою, прямо пропорційні молярним масам еквівалентів цих речовин.* Математичний вираз цього закону:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{екв1}}}{M_{\text{екв2}}}$$

Якщо тільки одна сполука перебуває у газоподібному стані, звертаються до іншого виразу закон еквівалентів:

$$\frac{m_1}{M_{\text{екв1}}} = \frac{V_{\text{газу2}}}{V_{\text{екв.газу2}}}$$

де **m₁** – маса першої речовини, що реагує, г;

M_{екв1} – молярна маса еквівалента речовини, г/моль;

V_{газу2} – об'єм газоподібної речовини, (н.у.), л;

$V_{\text{екв.газу2}}$ – об'єм, що відповідає молярній масі еквівалента другої речовини, л/моль.

1.2.1.5 Закон об'ємних співвідношень Гей-Люссака

У хімічних реакціях за участю газів дуже часто спостерігається змінення об'єму реакційної системи. На відміну від сталості маси речовин, що беруть участь у реакції та утворюються внаслідок неї, під час взаємодії газів об'єм реакційної системи може збільшуватися, зменшуватися чи залишатися незмінним. Співвідношення між об'ємами газів встановлює закон об'ємних співвідношень Гей-Люссака (1808 р.):

об'єми газів, що вступають у взаємодію за однакових умов (температура, тиску), співвідносяться між собою як прості цілі числа, які кратні стехіометричним коефіцієнтам, що стоять у рівнянні реакції перед формулами відповідних газів.

Цей закон справедливий тільки у тому випадку, коли об'єми газів виміряні за однакових умов.

Так, під час синтезу амоніаку ($4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$) співвідношення об'ємів газів становить $V(\text{N}_2) : V(\text{H}_2) : V(\text{NH}_3) = 4 : 3 : 2 : 6$, при взаємодії водню та кисню ($2\text{H}_2 + 1\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$) співвідношення об'ємів газів становить $V(\text{H}_2) : V(\text{O}_2) : V(\text{H}_2\text{O}) = 2 : 1 : 2$.

Наприклад, Наприклад, 2 л водню сполучаються з 1 л кисню, утворюючи 2 л газоподібної води; 4 л аміаку реагують з 3 л кисню з утворенням 2 л азоту та 6 л газоподібної води.

1.2.1.6 Закон Авогадро

Закон об'ємних відношень надав можливості італійському фізику і хіміку А. Авогадро висунути у 1811 р. гіпотезу, яка згодом була підтверджена дослідженнями, отримавши назву закону Авогадро: **в однакових об'ємах різних газів за однакових умов (температура, тиск) міститься однакова кількість молекул цих газів.**



Закон Авогадро		
	H_2	CO_2
	$6,02 \cdot 10^{23}$ молекул	$6,02 \cdot 10^{23}$ молекул
	1 моль 22,4 л 2 г	1 моль 22,4 л 44 г

Рис. 1.7. Закон Авогадро

Цей закон має важливий **перший висновок**: за однакових умов 1 моль будь-якого газу займає однаковий об'єм. За нормальних умов (273 К, 101,3 кПа) молярний об'єм газу (V_M) становить 22,4 л/моль. Але разом з нормальними умовами у хімії, особливо у фізичній хімії, застосовується поняття про стандартні умови: 298 К, 101,3 кПа.

Молярний об'єм – це емпірично встановлена величина (табл. 1.4) на основі співвідношень:

$$V_M = \frac{M}{\rho},$$

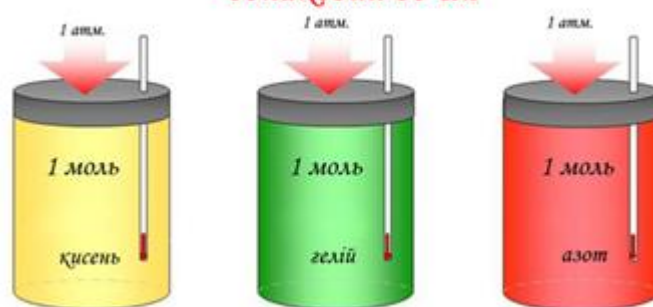
де ρ – густина газу, [г/л], або [кг/м³].

Таблиця 1.4 – Обчислення молярного об'єму газів

Молярна маса M газу, [г/л]	Кількість речовини ν газу, [моль]	Густина ρ газу за н.у., [г/л]	Молярний V_M (н.у.) об'єм газу, [моль/л]
$M(N_2) = 28$	1 моль	1,25	$28 / 1,25 = 22,40$
$M(H_2) = 2$	1 моль	0,09	$2 / 0,09 = 22,47$
$M(O_2) = 32$	1 моль	1,43	$32 / 1,43 = 22,38$
$M_{\text{повітря}} = 29$	1 моль	1,29	$29 / 1,29 = 22,48$

Отже, з розрахунків (табл. 1.4) молярних об'ємів різних газів для кількості речовини $\nu = 1$ моль (за формулою $V_M = M/\rho$) випливає, що середня величина молярного об'єму будь-якого газу за н.у. складає – $V_M \sim 22,4$ л/моль.

один моль різних газів за однакових умов займає однаковий об'єм



Молярний об'єм – це об'єм 1 моль речовини

Рис.1.8. Перший висновок закону Авагадро

Молярний об'єм на відміну від молярної маси не є постійною величиною, а залежить від умов (P , T), тому V_M як поняття закону вживають найчастіше для газів саме за н.у.

Молярний об'єм пов'язаний з іншими величинами (об'ємом V , кількістю речовини ν , молярною масою M , густиною ρ , числом Авогадро N_A і кількістю частинок N) співвідношеннями:

$$V_M = \frac{V}{\nu}, V_M = \frac{M}{\rho}, V_M = \frac{V \cdot N_A}{N}$$

Другий висновок закону Авогадро:

відношення густини одного газу ρ_1 до густини іншого газу ρ_2 а однакових умов дорівнює відношенню їх молярних мас M або відносних молекулярних мас M_r . Ця величина називається відносна густина одного газу за іншим і позначається буквою d або D :

$$d_2(1) = \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{M_1}{M_2} = \frac{M_{r1}}{M_{r2}}$$

Звідки легко можна знайти густину ρ_1 , молярну масу M_1 (а, отже, і відносну молекулярну масу M_{r1}) деякого газу, якщо відома відносна густина цього газу за іншим $d_2(1)$, а також відповідні величини (ρ_1, M_1, M_{r1}) іншого газу:

$$\rho_1 = \rho_2 \cdot d_2; \rho_2 = \rho_1/d_2$$

$$M_1 = d_2(1) \cdot M_2; M_2 = M_1/d_2(1)$$

Відносна густина d – це величина безрозмірна, вона показує, наскільки один газ важче за інший.

Закону підлягають усі гази незалежно від розмірів їх молекул. Не підлягають йому гази за умови низьких температур та високого тиску, а також речовини в рідкому або твердому стані.

1.2.1.7 Основні газові закони

Стан газу характеризується його об'ємом V , тиском P і температурою T . Між цими величинами експериментально були встановлені такі закони:

1. Закон Бойля-Маріотта – ізотермічний:

за умови постійної температури і маси газу добуток його тиску на об'єм є постійним. Математичний вираз закону Бойля-Маріотта записується так:

при $T = \text{const}$

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2 \text{ або } P \cdot V = \text{const}$$

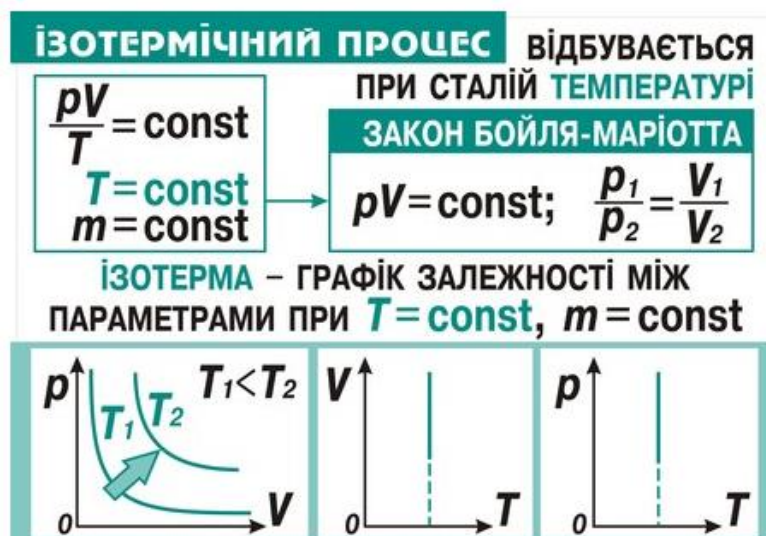


Рис. 1.9. Закон Бойля-Маріотта

2. Закон Гей-Люссака – ізобаричний:

при постійному тиску об'єм постійної маси газу пропорційний абсолютній температурі T . Математично закон Гей-Люссака виражається так:

при $P = \text{const}$

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}, \quad \frac{V}{T} = \text{const}$$

3. Закон Шарля – ізохоричний:

Тиск фіксованої маси і фіксованого об'єму газу прямо пропорційний абсолютній температурі газу. Математичний вираз закону Шарля записується так:

при $V = \text{const}$

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

або $P_1 \cdot T_2 = P_2 \cdot T_1$ або $P/T = \text{const}$

Важливо уточнити, що в наведених законах газ розглядається як ідеальний. Ідеальний газ – являє собою теоретичну (математичну, фізичну) модель газу, в якій передбачається, що: 1) потенціальною енергією взаємодії матеріальних часток, що складають газ, можна знехтувати в порівнянні з їх кінетичною енергією; 2) сумарний об'єм частинок газу дуже малий або ним можна знехтувати; 3) між частинками немає далеко діючих сил тяжіння або відштовхування, зіткнення часток між собою і зі стінками посудини абсолютно пружні (відсутня кінетична енергія); 4) час взаємодії між частинками дуже малий в порівнянні із середнім часом між зіткненнями.

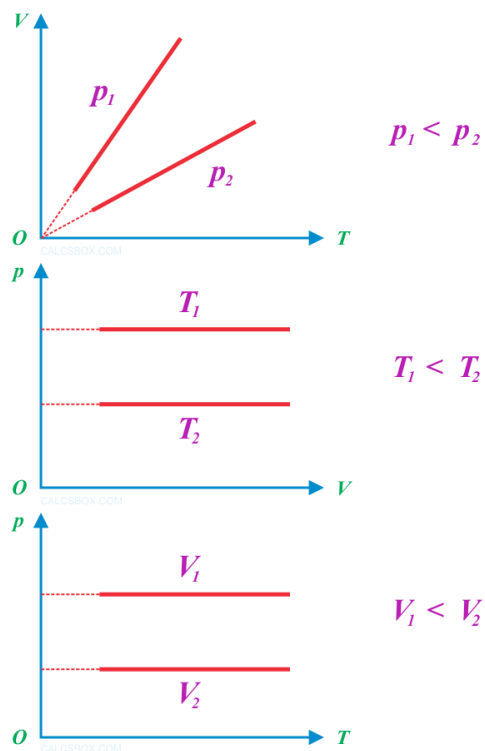


Рис.1.10. Графічне зображення закону Гей-Люссака

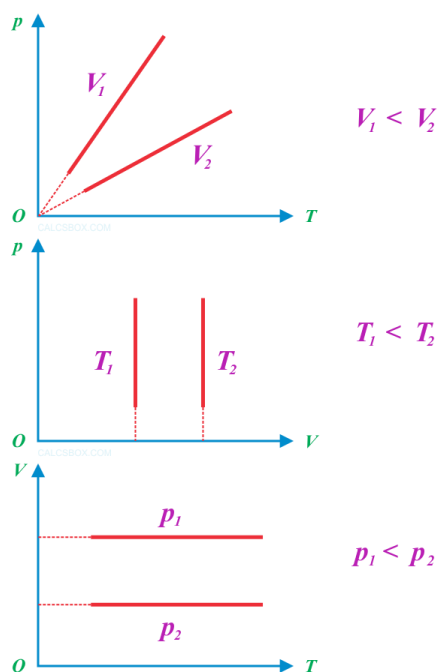


Рис.1.11. Графічне зображення закону Шарля

Насправді, реальні гази тією чи іншою мірою відрізняються від ідеального, причому, чим більшою є молярна маса газу, тим помітніша ця відмінність.

Із сполучення трьох законів стану ідеального газу

$P = const \rightarrow \frac{V}{T} = const$ – закон Гей-Люссака

$V = const \rightarrow \frac{P}{T} = const$ – закон Шарля

$T = const \rightarrow P \cdot V = const$ – закон Бойля-Маріотта

впливає об'єднаний газовий закон – його описує рівняння Клапейрона:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \text{ або } \frac{PV}{T} = const$$

Сталу величину (const) в рівнянні Клапейрона для одного моль газу ($n = 1$ моль), що має молярний об'єм V_M і перебуває за нормальних умов (н.у.), вперше було обчислено Д.І. Менделєєвим (1874 р.):

$$\frac{PV_M}{T} = R \text{ або } P \cdot V_M = R \cdot T$$

Для одержаної константи R Менделєєв запропонував термін універсальна газова стала (табл. 1.5). Відтоді виведена Менделєєвим залежність для довільної кількості газу ($n \neq 1$ моль) відома як рівняння Менделєєва-Клапейрона:

$$P \cdot V_M = \nu R \cdot T \text{ або } P \cdot V = \frac{M}{m} R \cdot T$$

Приклад 1. Обчислити молярну масу еквівалента, еквівалентне число і кислотність речовини алюміній гідроксиду, якщо відомо, що 1,95 г $Al(OH)_3$

реагує з 3,15 г HNO_3 . Складіть рівняння цієї реакції та визначте кількість речовини еквівалентів $\text{Al}(\text{OH})_3$ і HNO_3 , що беруть участь у цій реакції.

Рішення. Молярна маса еквівалента й еквівалентне число будь-якої сполуки можуть мати різні значення, що залежить від того, в яку реакцію вступає ця речовина. Визначимо молярну масу еквівалента алюміній гідроксиду за законом еквівалентів:

$$\frac{m[\text{Al}(\text{OH})_3]}{m[\text{HNO}_3]} = \frac{M_{\text{екв}}[\text{Al}(\text{OH})_3]}{M_{\text{екв}}[\text{HNO}_3]} \text{ звідки}$$

$$M_{\text{екв}}[\text{Al}(\text{OH})_3] = \frac{m[\text{Al}(\text{OH})_3] \cdot M_{\text{екв}}[\text{HNO}_3]}{m[\text{HNO}_3]}$$

Нітратна кислота є одноосновною кислотою, тому молярна маса еквівалентів цієї речовини дорівнює його молярній масі:

$$M_{\text{екв}}(\text{HNO}_3) = M(\text{HNO}_3) = 63,01 \text{ г/моль. Отже,}$$

$$M_{\text{екв}}[\text{Al}(\text{OH})_3] = \frac{1,95 \cdot 63,02}{3,15} = 39,01 \text{ г/моль.}$$

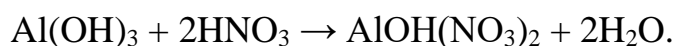
Таблиця 1.5 – Розрахунки значень універсальної газової сталої R

Тиск, P (н.у.)	Температура, T (н.у.)	Молярний об'єм, V_M (н.у.)	Універсальна газова стала, $R = P \cdot V_M / T$
101325 Па	273,15 К	$22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$	$\frac{101325 \cdot 22,4 \cdot 10^{-3}}{273,15} = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
1 атм	273,15 К	22,4 л/моль	$\frac{1 \cdot 22,4}{273,15} = 0,082 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
760 мм рт.ст.	273,15 К	22400 мл/моль	$\frac{760 \cdot 22400}{273,15} = 62360 \frac{\text{мм. рт. ст.} \cdot \text{мл}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$

Шляхом ділення молярної маси алюміній гідроксиду на молярну масу еквівалента цієї речовини визначаємо еквівалентне число алюміній гідроксиду:

$$z(\text{Al}(\text{OH})_3) = \frac{M}{M_{\text{екв}}} = \frac{78}{39,01} = 2,$$

отже, 1 моль основи відповідає 2 молям кислоти, тобто кислотність алюміній гідроксиду дорівнює двом. Рівняння реакції має вигляд:



Кількість еквівалентів основи та кислоти збігається і визначається за співвідношенням:

$$n_{\text{екв}}(\text{Al}(\text{OH})_3) = \frac{m(\text{Al}(\text{OH})_3)}{M_{\text{екв}}(\text{Al}(\text{OH})_3)} = \frac{1,95}{39,01} = 0,05 \text{ моль};$$

$$n_{\text{екв}}(\text{HNO}_3) = \frac{m(\text{HNO}_3)}{M_{\text{екв}}(\text{HNO}_3)} = \frac{3,15}{63,01} = 0,05 \text{ моль}.$$

Приклад 2. Обчислити об'єм, який займає 32,08 г метану за температури 17°C і тиску 94 кПа.

Рішення. Треба обчислити кількість речовини всього газу за рівнянням:

$$\nu(\text{CH}_4) = \frac{m(\text{CH}_4)}{M(\text{CH}_4)} = \frac{32,08}{16,04} = 2 \text{ моль}.$$

По-друге, обчислюємо об'єм цього газу, застосовуючи рівняння Клапейрона-Менделєєва:

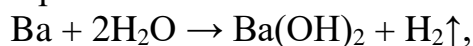
$$V(\text{CH}_4) = \frac{\nu(\text{CH}_4) \cdot RT}{P} = \frac{2 \cdot 8,31 \cdot 290}{94} = 51,27 \text{ л}$$

Приклад 3. Скільки грамів барію реагує з водою, якщо об'єм водню, який утворюється внаслідок цієї взаємодії, дорівнює 48 л при температурі 27°C і тиску 102,1 кПа.

Рішення. По-перше, обчислюємо кількість речовини

$$\nu(\text{CH}_4) = \frac{PV}{RT} = \frac{102,1 \cdot 48}{8,31 \cdot 300} = 1,97 \text{ моль}.$$

З рівняння:



Випливає, що $\nu(\text{Ba}) = \nu(\text{H}_2)$, тобто $\nu(\text{Ba}) = 1,97$ моль.

По-друге, розрахуємо масу цього металу за рівнянням:

$$m(\text{Ba}) = \nu(\text{Ba}) \cdot M(\text{Ba}) = 1,97 \cdot 137,33 = 270,54 \text{ г}.$$

2 ХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ

Хімічна реакція – це явище, під час якого руйнуються сполуки і структури реагентів й утворюються нові сполуки продуктів реакції.

Для опису хімічних реакцій застосовують рівняння хімічних реакцій.

Рівняння хімічної реакції – це умовний запис, в якому за допомогою хімічних формул сполук і стехіометричних коефіцієнтів зазначають склад і кількість вихідних речовин і продуктів реакції.

Хімічна формула – це умовний запис складу речовин за допомогою хімічних символів та індексів (рис. 2.1).



Рисунок 2.1 – Хімічна формула

Хімічна формула дає інформацію про: якісний склад (з атомів яких елементів складається речовина); кількісний склад (скільки атомів кожного елемента входить до складу молекули чи іона); одну молекулу або один моль речовини. Наприклад, з формули $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ видно, що речовина утворена елементами **Нітрогеном N**, **Гідрогеном H**, **Хромом Cr** і **Окисеном O** (якісний склад); до складу молекули входять два атоми **Нітрогену**, вісім атомів **Гідрогену**, два атоми **Хрому** і сім атомів **Окисену** (кількісний склад). Крім того, формула $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ позначає одну молекулу складної речовини амоній дихромату.

В рівнянні хімічної реакції формули вихідних речовин записують в лівій частині, а кінцевих продуктів, що утворилися у результаті реакції, – в правій (рис. 2.2).

Слід пам'ятати, що під час хімічної взаємодії відбувається перегрупування атомів чи атомних груп, при якому можуть зазнати змін лише електронні оболонки атомів, але ядра атомів лишаються незмінними, тобто нові елементи не утворюються. Для прикладу розглянемо реакцію згоряння метану CH_4 в кисні O_2 , внаслідок чого утворюється вуглекислий газ і вода (рис. 2.2). При цьому розриваються зв'язки C-H в молекулі метану CH_4 і O-O в молекулі кисню O_2 . На схемі видно, що ті самі атоми C , H і O , що містилися у вихідних сполуках, після реакції перегрупувалися і входять до складу продуктів реакції – нових сполук з новими властивостями, відмінними від властивостей вихідних речовин.

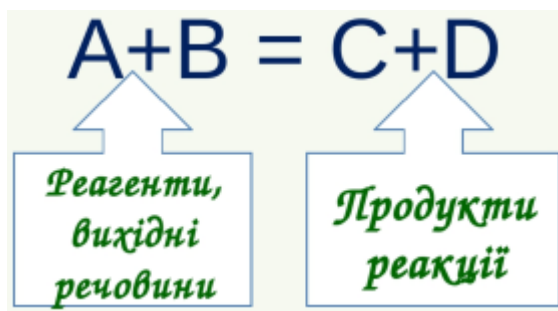


Рисунок 2.2 –Рівняння хімічної реакції

2.1 Класифікація хімічних реакцій

Різноманітність хімічних реакцій, кількість яких не піддається підрахункам, неможливо охопити єдиною універсальною класифікацією, тому існує декілька класифікацій, в яких реакції поділяються на окремі групи за певними спільними ознаками (рис. 2.3).

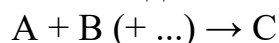


Рисунок 2.3 – Класифікація хімічних реакцій за окремими ознаками

2.1.1 Класифікація за ознакою зміни кількості і складу речовин

За числом і складом реагентів та продуктів реакцій виокремлюють реакції сполучення, розкладу, заміщення та обміну. Розглянемо кожний тип окремо.

Реакцією **сполучення** називають реакцію, у якій із кількох речовин утворюється одна. Усі реакції такого типу відбуваються за схемою:



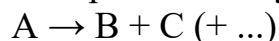
У реакціях сполучення можуть брати участь:



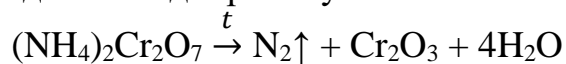
– дві складні речовини: $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH}$.

Реакцію, у якій з однієї речовини утворюється кілька, називають реакцією **розкладу**.

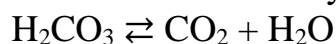
Такі реакції відбуваються за схемою:



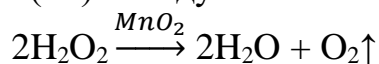
Реакції розкладу можуть відбуватися за нагрівання, наприклад термічний розклад амоній дихромату:



або ж за звичайних умов, як-от розклад карбонатної кислоти:

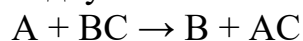


Також речовини можуть розкладатися за дії каталізаторів. Так, реакція розкладу гідроген пероксиду відбувається при додаванні до нього каталізатора манган(IV) оксиду:

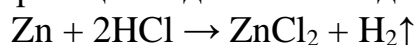


Реакцію між простою і складною речовинами, в результаті якої утворюються інші проста і складна речовини, називають реакцією **заміщення**.

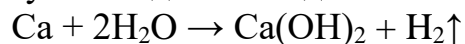
Відбувається така реакція за схемою:



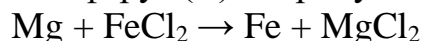
До реакцій заміщення, наприклад, належать реакції взаємодії металів, що розташовані в ряді активності зліва від водню з деякими кислотами. У результаті таких реакцій виділяється водень.



Лужні та лужноземельні метали за подібною схемою заміщують, тобто витіснюють водень із води:



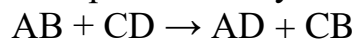
Також метали можуть взаємодіяти з розчинами солей, наприклад, магній із розчином ферум(II) хлориду:



Продуктами цих реакцій є інший метал і нова сіль. Слід зазначити, що такі реакції відбуваються за умови, що метал-реагент розміщений у ряді активності зліва від металу-продукту.

Реакцію між двома складними речовинами, у результаті якої вони обмінюються своїми складниками (атомами, групами атомів, йонами), називають реакцією **обміну**.

Такі реакції відбуваються за схемою:

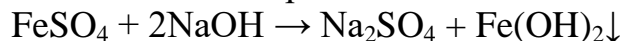


До реакцій обміну належать реакції нейтралізації, взаємодія солей із лугами, солей із кислотами, двох солей між собою тощо.

Приклади реакцій обміну:



Ця реакція відбувається, оскільки серед продуктів є газуватий карбон(IV) оксид та слабкий електроліт вода.

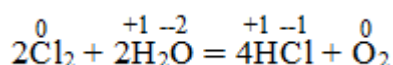


Зазначена реакція у розчині супроводжується випаданням осаду ферум(II) гідроксиду.

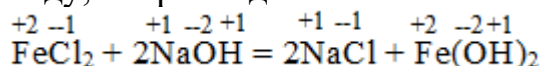
2.1.2 Класифікація за валентним станом атомів

За ознакою зміни валентних станів атомів виділяють:

Окисно-відновна реакція – хімічна реакція, яка відбувається зі зміною ступеня окиснення атомів, що входять до складу реагентів, і реалізується перерозподілом електронів між атомом-окисником та атомом-відновником. У процесі окисно-відновної реакції відновник віддає електрони, тобто окиснюється; окисник приєднує електрони, тобто відновлюється. Причому будь-яка окисно-відновна реакція являє собою єдність двох протилежних перетворень – окиснення та відновлення, що відбуваються одночасно та без відриву одне від одного.



Реакції невалентних перетворень, в процесі яких змінюється тільки склад речовин, а електронні оболонки окремих атомів залишаються незмінними, а отже й ступені окиснення в атомах всіх елементів не змінюються. Типовими випадками реакцій невалентних перетворень є реакції обміну, а також деякі реакції сполучення та розкладу, наприклад:



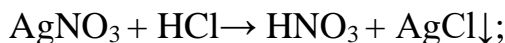
2.1.3 Класифікація за напрямком перебігу реакції

За можливим напрямком перебігу реакції поділяють на **оборотні** і **необоротні**.

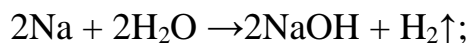
Реакції, які протікають в одному напрямку, і завершуються практично повним перетворенням реагуючих речовин на продукти, називають **необоротними**.

У результаті необоротних реакцій:

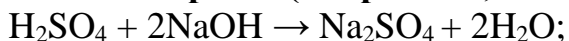
– **випадає осад:**



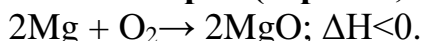
– **виділяється газ:**



– **утворюється слабкий електроліт (наприклад, вода):**

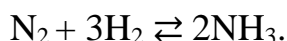


виділяється велика кількість енергії (горіння, вибух):



Хімічні реакції, які за однакових умов можуть відбуватися у прямому і зворотному напрямках називають **оборотними**.

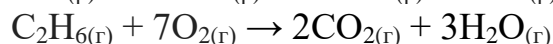
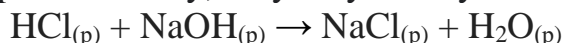
До оборотних реакцій, наприклад, належить реакція синтезу амоніаку:



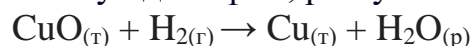
2.1.4 Класифікація за фазовим станом

За фазовим станом реакції поділяються на такі групи:

Гомогенні хімічні реакції – реакції, які протікають в гомогенній системі, при цьому всі реагуючі речовини знаходяться в одній фазі (газовій або рідкій), а реакція протікає у всьому об'ємі системи. При гомогенних реакціях всі речовини повинні перебувати чи у розчиненому, чи у газуватому стані.



Гетерогенна хімічна реакція – хімічна реакція, в якій реагенти, що перебувають у різних фазах або й у одній фазі, реагують на поверхні поділу фаз.



2.1.5 Класифікація за енергетичними ефектами

За характером енергетичної дії виділяють такі реакції:

термохімічні реакції, які супроводжуються тепловим ефектом, тобто енергія підводиться до реакційної системи чи відводиться від неї у формі теплоти. За знаком теплових ефектів термохімічні реакції поділяються на такі типи:

екзотермічні реакції, що супроводжуються виділенням теплоти, наприклад, реакція горіння бутану:



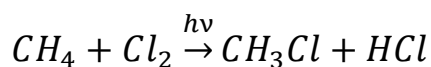
Знак $\Delta H < 0$ в рівняннях екзотермічних реакцій вказує на виділення теплоти, внаслідок чого тепловміст реакційної системи зменшується.

ендотермічні реакції, при яких теплота поглинається, наприклад, утворення нітроген (II) оксиду, яка може перебігати тільки за умов дуже високих температур, тобто при поглинанні значної кількості теплоти:

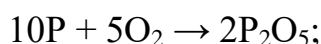


Знак $\Delta H > 0$ в рівняннях ендотермічних реакцій вказує на поглинання теплоти, внаслідок чого тепловміст реакційної системи зростає.

фотохімічні реакції, які відбуваються під дією світла чи супроводжуються випромінюванням світлової енергії. Прикладом фотохімічної реакції може бути хлорування метану при опромінюванні світлом (позначається $h\nu$):



чи окиснення фосфору, внаслідок чого спостерігається свічення:

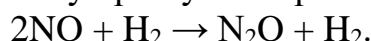


електрохімічні реакції – це такі хімічні процеси, що відбуваються при пропусканні електричного струму через реакційне середовище (наприклад, при електролізі), або такі хімічні процеси, які викликають виникнення електричного струму (наприклад, при роботі гальванічних елементів, акумуляторів та при корозії металів).

2.1.6 Класифікації за іншими ознаками

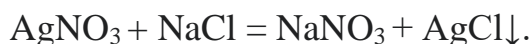
Залежно від природи реагуючих частинок реакції поділяються на такі типи:

Молекулярні реакції, при яких взаємодія між речовинами проходить внаслідок зіткнення окремих молекул реагуючих речовин, наприклад:

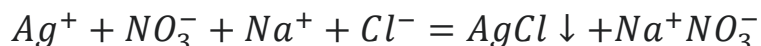


Іонні реакції – реакції між іонами в розчині.

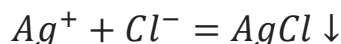
Суть хімічного перетворення в розчині найкомпактніше передає іонна форма рівняння. Розглянемо реакцію



Для того, щоб записати її в іонному вигляді, слід взяти до уваги електролітичну дисоціацію речовин. Розчинні солі, кислоти, основи здебільшого дисоціюють повністю (винятки становлять комплексні сполуки, які зазвичай зберігають свою внутрішню сферу комплексу). Нерозчинні сполуки теж дисоціюють практично повністю, але їхня дисоціація не враховується, щоб показати мізерну концентрацію таких речовин у розчині. До малодисоційованих сполук належать слабкі основи та слабкі кислоти включно з водою, багато молекул газів тощо. З урахуванням цих правил:

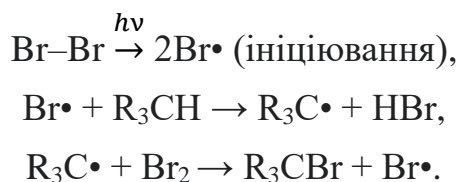


Після скорочення однакових іонів в лівій і правій частинах отримуємо скорочене іонне рівняння:



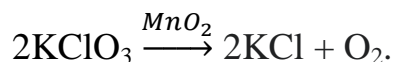
Це рівняння підкреслює незалежність сутності процесу від протийонів для катіону аргентуму та хлорид-аніону, доки відповідні солі залишаються розчинними.

Радикальні реакції – це реакції, в яких відбувається гомолітичний розрив хімічного зв'язку між атомами, коли спільна електронна пара ділиться таким чином, що у кожного атома (електрично нейтрального) залишається неспарений електрон. Радикали при запису позначають за допомогою точки поруч з формулою (•), наприклад:



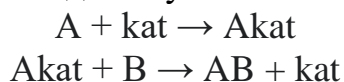
За наявності стороннього впливу на швидкість взаємодії реакції поділяються на:

каталітичні реакції – реакції, що протікають за участю каталізаторів – спеціальних речовин, які прискорюють реакцію, але самі при цьому не витрачаються, наприклад:



При цьому, проміжні сполуки мають меншу енергію активації, що дозволяє значно підвищити швидкість реакції.

Суть каталізу полягає у прискоренні досягнення рівноваги хімічної реакції шляхом введення проміжних взаємодій за участю каталізатора:



За принципом фазового стану реагентів та каталізаторів розрізняють такі типи каталізу:

1) **гомогенний** – каталізатор та реагенти знаходяться в одній фазі

- *газофазний*
- *рідиннофазний*

2) **гетерогенний** – каталізатор та реагенти знаходяться в різних фазах

- *каталіз рідкими каталізаторами, які збільшують швидкість взаємодії між рідинами та газами або між рідинами, що не змішуються*
- *каталіз твердими каталізаторами, які прискорюють взаємодії між рідкими та газоподібними речовинами*

3) **мікрогетерогенний** – процеси відбуваються у рідкій фазі за участі колоїдних часток металів в ролі каталізатора

4) **ферментативний** – процеси у біологічних системах за участі білкових сполук – ферментів.

2.1.7 Основні закономірності перебігу хімічних реакцій. Термодинамічні параметри (функції) стану системи

Будь-які хімічні реакції завжди супроводжуються певними енергетичними ефектами: виділенням або поглинанням теплоти, світла, здійсненням електричної або механічної роботи. Енергетичні ефекти у вигляді теплоти і роботи, що можуть бути легко виміряні, дозволяють кількісно охарактеризувати конкретну хімічну реакцію, поведінку в ній тієї чи іншої сполуки – її реакційну здатність, термічну стійкість, кислотно-основні, окисно-відновні властивості.

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

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

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

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

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

Розрізняють наступні види систем:

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

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

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

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

U – **внутрішня енергія** (сукупність всіх видів енергій частинок в системі, це є частина її повної енергії);

H – **теплоємність (ентальпія)**, $H = U + PV$;

S – **ентропія**: $\Delta S = Q/T = \Delta H/T$;

G – **ізобарно-ізотермічний потенціал або енергія Гіббса** (вільна енергія):
 $G = H - TS$;

A – **енергія Гемгольца**: $A = U - TS$.

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

2.1.7.1 Перший закон термодинаміки

Вихідним постулатом **першого закону термодинаміки** є закон збереження енергії: *енергія ізольованої системи зберігає постійну величину при всіх змінах, що відбуваються в цій системі або, що те ж саме: енергія не виникає з нічого і не може звернутися в ніщо*. Це означає, що підведена до системи теплота Q витрачається на зміну її внутрішньої енергії ΔU і на виконання роботи A . У математичному вираженні:

$$Q = \Delta U + W;$$

$$\Delta U = U_2 - U_1.$$

де Q – кількість теплоти, що поглинає система; ΔU – приріст внутрішньої енергії; W – сумарна робота, яку виконала система.

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

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

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V, \text{ або } \Delta U = \Delta H - P\Delta V.$$

Під час **ізобарних процесів** ($P = const$), крім зміни внутрішньої енергії ΔU в системі за рахунок зміни об'єму виконується певна робота, яка дорівнює добутку тиску P на зміну об'єму системи ΔV : $W = P\Delta V$. Отже, тепловий ефект реакції дорівнює: $Q = \Delta U + P\Delta V$; прийнявши, що $U + PV = H$, матимемо, що для ізобарного процесу тепловий ефект реакції дорівнює зміні ентальпії системи:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

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

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

$$Q_T = W = P\Delta V; \Delta Q_T = P\Delta V.$$

Для одного моля ідеального газу $P = RT/V$, тоді:

$$W = RT \ln(V_2/V_1) = RT \ln(P_1/P_2).$$

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

2.1.7.2 Тепловий ефект хімічної реакції

Кількість теплоти, що випромінюється або поглинається в конкретній хімічній реакції, має назву її **теплого ефекту**.

Якщо реакція екзотермічна (супроводжується виділенням теплоти), то вміст енергії у вихідних речовинах більший, ніж у продуктах реакції, теплота виділяється в навколишнє середовище й енергія реакційної системи зменшується, тоді тепловий ефект ΔH буде негативним.

За інших випадках на руйнацію зв'язків у вихідних речовинах потрібно енергії більше, що може виділитися при утворенні нових зв'язків. Такі реакції відбуваються лише за підводи енергії ззовні й називаються **ендотермічними**.

Для ендотермічних реакцій вміст енергії у вихідних речовинах менший, ніж у добутих продуктах, теплота надходить іззовні у систему, енергія системи збільшується, тепловий ефект ΔH буде позитивний.

Тепловий ефект (**Q**) відносять або до всієї реакції (одиниця – **кДж**), або до 1 моль одного з реагентів чи продуктів реакції (одиниця – **кДж/моль**). Значення **Q** записують зі знаком мінус для екзотермічної реакції та зі знаком плюс для ендотермічної реакції. Наприклад:

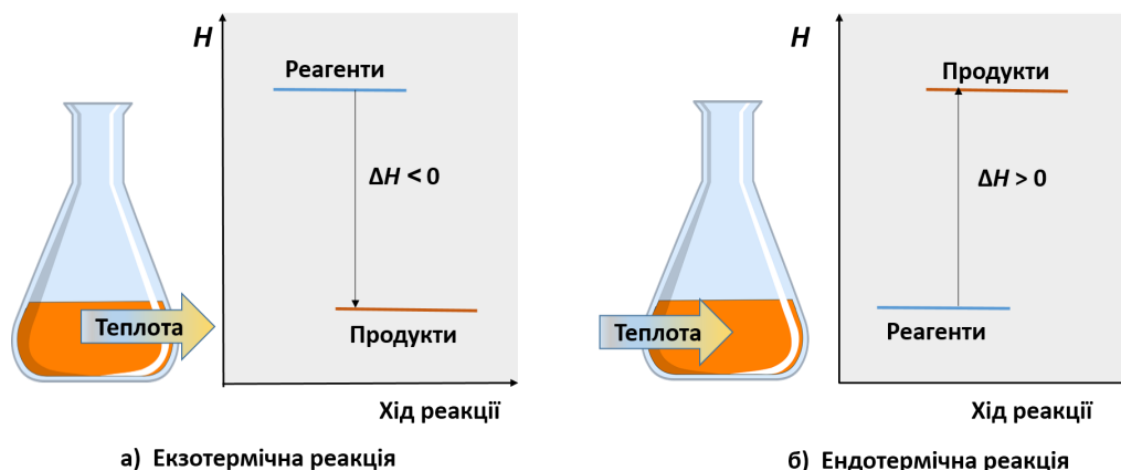
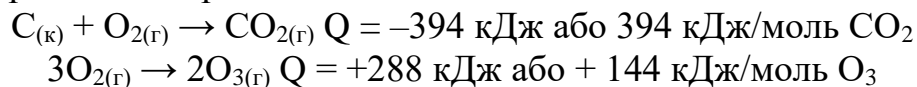
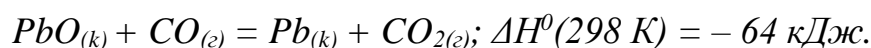


Рис. 2.4. Типи реакцій.

Тепловий ефект залежить від агрегатного стану сполуки, тому його позначають правими нижніми індексами у хімічних формулах. Відомо, що тепловий ефект хімічної реакції, що відбувається при постійному тиску, в хімічній термодинаміці має назву – зміна ентальпії (**ΔH**). Ця термодинамічна одиниця, як і тепловий ефект може мати розмірність в **кДж** або в **кДж/моль** будь-якої речовини.

2.1.8 Термохімічні рівняння

Рівняння хімічних реакцій, які записуються зі зазначенням **ΔH** й агрегатного стану учасників реакції, мають назву термохімічних. Оскільки значення **ΔH** залежить від термохімічних параметрів, систему доводять до стандартного стану. Таким стандартним станом є обов'язкова рівність температур вихідних речовин і продуктів реакції та підтримання постійного тиску кожного газоподібного учасника реакції, який дорівнює **1 атм. (101325 Па)**, або зовнішнього атмосферного тиску в **1 атм.**, якщо всі учасники реакції знаходяться в твердому або рідкому стані. Зміна ентальпії в стандартному стані системи позначається верхнім індексом "0": **ΔH⁰**. Температуру визначення стандартної ентальпії реакції вказують окремо, однак частіше за все беруть **298 К**. У цьому випадку стандартна ентальпія реакції позначається символом **ΔH⁰(298 К)**. Наприклад, термохімічне рівняння:



Це означає, що при відновленні 1 молю **PbO** оксидом Карбон (II) при 298 К виділяється 64 кДж теплоти. Скорочення «к», «г», «р» вказують на агрегатний стан речовини.

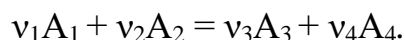
В основі термохімічних розрахунків лежать два основні закони.

Перший закон термохімії (закон Лавуаз'є-Лапласа): тепловий ефект прямої реакції дорівнює тепловому ефекту зворотної реакції з протилежним знаком.

Другий закон термохімії (закон Гесса): сумарний тепловий ефект ряду послідовних хімічних реакцій дорівнює сумарному тепловому ефекту будь-якого іншого ряду реакцій з тими самими початковими і кінцевими продуктами реакції”.

Перший висновок із закону Гессу: тепловий ефект хімічної реакції дорівнює суммі теплот утворення продуктів реакції за мінусом суми теплот утворення вихідних речовин з урахуванням коефіцієнтів (ν) в рівнянні реакції.

Для реакції



$$\Delta H_p = (\nu_3 \Delta_f H_{298}^0 A_3 + \nu_4 \Delta_f H_{298}^0 A_4) - (\nu_2 \Delta_f H_{298}^0 A_2 + \nu_1 \Delta_f H_{298}^0 A_1)$$

де $\Delta_f H_{298}^0$ – стандартна теплота (ентальпія) утворення; $\Delta \nu$ – зміна кількості речовини :

$$\Delta \nu = (\nu_3 + \nu_4) - (\nu_1 + \nu_2).$$

До термохімічних рівнянь можна застосовувати всі алгебраїчні дії: множення, ділення, перенесення членів рівняння із однієї частини в іншу із протилежним знаком та ін.

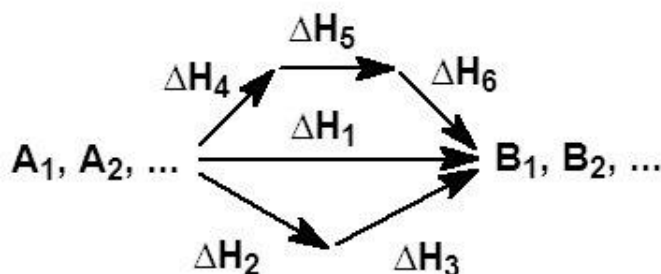
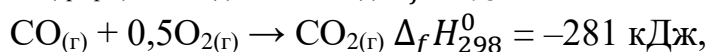
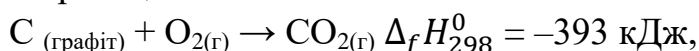


Рисунок 2.5. Зміна ентальпії в одностадійних і багатостадійних реакціях

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6.$$

Стандартною теплою (ентальпією) утворення $\Delta_f H_{298}^0$ – складної речовини називають стандартний тепловий ефект утворення 1 моль її із простих речовин. $\Delta_f H_{298}^0$ простих речовин дорівнює нулю.

Наприклад, з двох реакцій:



лише стандартна ентальпія першої реакції буде являти собою одночасно і стандартну ентальпію утворення карбон(IV) оксиду:

$$\Delta_f H_{298}^0 = -393 \text{ кДж/моль.}$$

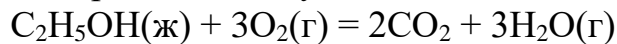
Другий висновок із закону Гессу відноситься до органічних речовин: *тепловий ефект реакції за участю органічних речовин дорівнює сумі теплот згорання реагентів за мінусом теплот згорання продуктів.*

$$\Delta_f H_p^0 = \sum \Delta_f H_{згор}^0(\text{реагентів}) - \sum \Delta_f H_{згор}^0(\text{продуктів})$$

Стандартною теплотою (ентальпією) згорання речовин ($\Delta_f H_{згор}^0$) називається стандартний тепловий ефект реакції його згорання в кисні до вищих оксидів або до відповідних оксигеновмісних сполук.

При цьому припускається, що теплота згорання визначається при повному згоранні: Карбону до CO_2 , Гідрогену – до H_2O , Нітроген – до N_2 . При цьому теплоті згорання O_2 , CO_2 , H_2O , N_2 .

Наприклад, теплота згорання етанолу:



Можна розрахувати за рівнянням

$$\Delta H_p = H_{згор}^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 2\Delta_f H_{298}^0(\text{CO}_2) + 3\Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$$

Приклад 1. Визначити тепловий ефект реакції дегідратації етанолу, якщо $H_{згор}^0(\text{C}_2\text{H}_4) = -1422,8$; $H_{згор}^0(\text{H}_2\text{O}) = 0$; $H_{згор}^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -1234,7$ (кДж/моль).

Рішення. Рівняння реакції: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж}) = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Згідно до другого висновку із закону Гессу

$$\Delta H_p = \Delta H_{згор}^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - \Delta H_{згор}^0(\text{C}_2\text{H}_4) - \Delta H_{згор}^0(\text{H}_2\text{O}) = -1234,7 + 1422,8 = 188,1 \text{ кДж/моль.}$$

В техніці для характеристики теплових якостей окремих видів палива користуються поняттям теплотворна здатність.

Теплотворною здатністю палива називають тепловий ефект, який відповідає згорянню одиниці маси (1 кг) для твердих та рідких видів палива або одиниці об'єму для газоподібного палива.

Таблиця 2.1. Теплотворна здатність і склад деяких розповсюджених видів палива

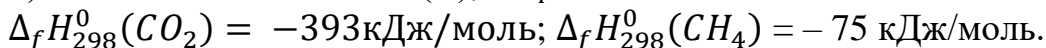
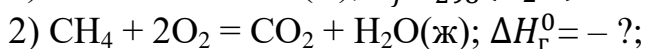
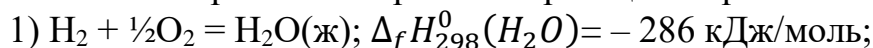
Паливо	Вміст, %			Теплотворна здатність, кДж/г
	Карбон	Гідроген	Оксиген	
Антрацит	82	1	2	31
Бензин	85	15	0	48
Водень	0	100	0	141
Дерев'яне вугілля	100	–	–	34
Природний газ	70	23	–	49
Сира нафта	85	12	–	45

Водень є найбільш ефективним хімічним енергоносієм для енергетики, транспорту і технологій майбутнього, оскільки має дуже високу теплотворну здатність. Його відносно легко транспортувати та при його згоранні утворюється виключно вода. Водень є «чистим» горючим, що не викликає забруднення повітря. Однак, його широкому використанню, в якості джерела енергії, заважає дуже низький вміст водню в природі у вільному стані. Більшу частину водню отримують гідролізом води або вуглеводів. Такі процеси потребують значної витрати енергії, при цьому на практиці (через теплові втрати на отримання водню) приходиться витратити більше енергії, ніж її потім можна буде отримати. В перспективі, якщо вдасться створити більші і дешеві джерела енергії (наприклад, в результаті розвитку техніки отримання ядерної або сонячної енергії), частина її буде використовуватися на утворення водню.

За допомогою закону Гессу можна визначати значну кількість величин, в тому числі і ті, які не визначено експериментально, якщо відповідну невідомій величині реакцію можна отримати, додаючи інші реакції з відомими характеристиками.

Приклад 2. Виходячи з теплоти згорання CH_4 ($\Delta H_{\text{згор}}^0 = -890$ кДж/моль) та H_2 ($\Delta H_{\text{згор}}^0 = -286$ кДж/моль), розрахуйте теплотворну здатність газу, який містить 60% водню та 40% метану.

Рішення. Термохімічні рівняння реакцій згорання:

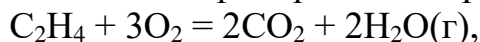


$$\Delta H_{\text{r}}^0 = \Delta_f H_{298}^0(\text{CO}_2) + 2 \Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H_{298}^0(\text{CH}_4) = -393 - 2 \cdot 286 + 75 = -890 \text{ кДж/моль}.$$

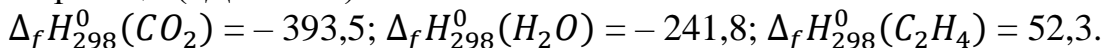
1 м³ газу містить 600 л H_2 та 400 л CH_4 , що складає 600/22,4 моль H_2 та 400/22,4 моль CH_4 . Теплотворна здатність складає:

$$286 \cdot \frac{600}{22,4} + 890 \cdot \frac{400}{22,4} = 23550 \text{ кДж/м}^3.$$

Приклад 3. Розрахуйте тепловий ефект реакції згорання етилену:



використовуючи данні про ентальпії утворення речовин, які приймають участь в реакції (кДж/моль):



Рішення. Ентальпія утворення простих речовин дорівнює 0. Згідно закону Гессу:

$$\Delta H_{298}^0 = 2 \cdot \Delta_f H_{298}^0(\text{CO}_2) + 2 \cdot \Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_4) = 2 \cdot (-393,5) + 2 \cdot (-241,8) - 52,3 = -1322,9 \text{ кДж}.$$

Приклад 4. Використовуючи значення теплового ефекту реакції:



Визначте ентальпію утворення ортофосфату кальцію:

$(\Delta_f H_{298}^0(\text{CaO}) = -635,5 \text{ кДж/моль}; \Delta_f H_{298}^0(\text{P}_2\text{O}_5) = -1492 \text{ кДж/моль}).$

Рішення. Із закону Гессу

$\Delta H_{298 \text{ p}}^0 = \Delta_f H_{298}^0(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) - (3 \cdot \Delta_f H_{298}^0(\text{CaO}) + \Delta_f H_{298}^0(\text{P}_2\text{O}_5)).$

$\Delta_f H_{298}^0(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = -739 + 3 \cdot (-635,5) - 1492 = -4137,5 \text{ кДж/моль}.$

Приклад 5. Написати термохімічне рівняння реакції згорання твердої сірки в N_2O , якщо відомо, що при згоранні 16 г сірки виділяється 66,9 кДж тепла (припускається, що при вимірі тепла температура продуктів знижується до температури реагентів, яка дорівнює 298 К).

Рішення. Щоб записати термохімічне рівняння, треба розрахувати тепловий ефект реакції

$\text{S}_{(\text{т})} + 2\text{N}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{SO}_{2(\text{г})} + 2\text{N}_{2(\text{г})}; \Delta H_{298 \text{ p}}^0 = X \text{ кДж}$

Відповідно до умов завдання відомо, що при згоранні 16 г сульфуру виділяється 66,9 кДж, а в реакції приймає участь 32 г S. Складаємо пропорцію

16 г – 66,9 кДж

32 г – X кДж; X = 133,8 кДж.

Таким чином, термохімічне рівняння можна записати:

$\text{S}_{(\text{т})} + 2\text{N}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{SO}_{2(\text{г})} + 2\text{N}_{2(\text{г})}; \Delta H_{298 \text{ p}}^0 = 133,8 \text{ кДж}.$

Приклад 6. Яка кількість теплоти виділиться при взаємодії 5,6 л H_2 з Cl_2 (н. у.), якщо ентальпія утворення HCl дорівнює $-91,8 \text{ кДж/моль}$ (температура продуктів та реагентів дорівнює 25°C).

Рішення. $\Delta_f H_{298}^0(\text{HCl}) = -91,8 \text{ кДж/моль}$, це означає, що при утворенні одного молю HCl з простих речовин виділяється 91,8 кДж, що відповідає наступному термохімічному рівнянню:

$\frac{1}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{HCl}, \Delta_f H_{298}^0 = -91,8 \text{ кДж}.$

Із рівняння видно, що на утворення одного моля HCl витрачається 0,5 моля H_2 , тобто $0,5 \cdot 22,4 = 11,2 \text{ л}$. Складаємо пропорцію:

11,2 л – 91,8 кДж

5,6 л – X; X = 45,19 кДж.

Приклад 7. Визначити ентальпію утворення оксиду феруму(III), виходячи з трьох термохімічних рівнянь:

1) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2; \Delta H_1^0 = -26,5 \text{ кДж};$

2) $\text{C}(\text{графит}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}; \Delta H_2^0 = -110,4 \text{ кДж};$

3) $\text{CO}_2 = \text{C}(\text{графит}) + \text{O}_2; \Delta H_3^0 = +393,3 \text{ кДж}.$

Рішення. Записуємо рівняння, тепловий ефект якого необхідно визначити:

$4\text{Fe} + 3\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3; \Delta H_4^0 = 2X \text{ кДж}$

Щоб із перших трьох рівнянь отримати четверте, треба рівняння 1 помножити на (-2) , а рівняння 2 та 3 – на (-6) і додати:

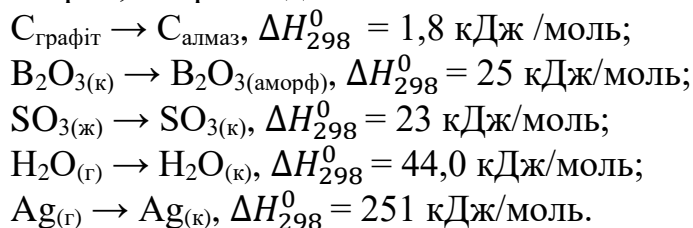
4) $4\text{Fe} + 6\text{CO}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{CO}; \Delta H_1^0 = 2 \cdot (+26,5) \text{ кДж};$

5) $6\text{CO} = 6\text{C}(\text{графит}) + 3\text{O}_2; \Delta H_2^0 = 6 \cdot (+110,4) \text{ кДж};$

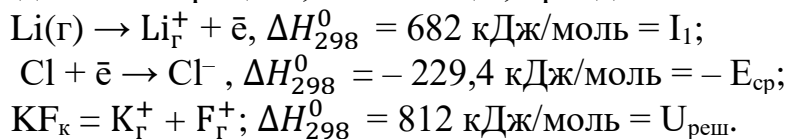
б) $6\text{C}(\text{графит}) + 6\text{O}_2 = 6\text{CO}_2$; $\Delta H_3^0 = 6 \cdot (-393,3) \text{ кДж}$;
 $\Delta H_4^0 = 2\Delta H_1^0 + 6\Delta H_2^0 + 6\Delta H_3^0 = +53 + 662,4 - 2359,8 = -1644,4 \text{ кДж}$.
 Звідки, $\Delta_f H_{298}^0(\text{F}_3\text{O}_3) = -822,2 \text{ кДж/моль}$.

2.1.9 Теплові ефекти деяких перетворень

Деякі фазові переходи супроводжуються виділенням або поглинанням енергії, наприклад:

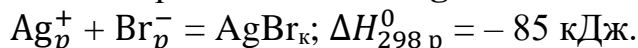


Стандартні ентальпії таких переходів залежать від типу переходу: найменші значення характерні для переходу з однією кристалічної модифікації в іншу (заміна одних зв'язків іншими), а найбільші – для випару (розрив зв'язків). Для хімічних реакцій взагалі можливі найрізноманітніші величини ΔH : від негативних значень, що становлять декілька тисяч (для горіння органічних речовин), до $+800 \text{ кДж/моль}$. Окрім звичайних хімічних реакцій, можна розглядати такі процеси, як іонізація, приєднання електронів, розпад на іони:



Ентальпії цих реакцій носять спеціальні назви: енергія іонізації, спорідненість до електрону атомів та енергія кристалічної решітки.

Дуже багато реакцій вивчаються і проводяться в розчинах. У цьому випадку необхідно враховувати реальний стан розчинених реагуючих речовин. Так, взаємодія розчинів **KBr** і **AgNO₃** зводиться до іонної реакції



Взаємодія будь-яких сильних кислот з будь-якими сильними основами описується реакцією



таким чином, розрахунки треба проводити з використанням ентальпій утворення реагуючих іонів $\text{Ag}_\text{р}^+$, $\text{Br}_\text{р}^-$, $\text{H}_\text{р}^+$, $\text{OH}_\text{р}^-$ і так далі. У цих розрахунках для реакцій в розчинах також необхідно визначити точку відліку. В якості такої беруть ентальпію утворення $\text{H}_\text{р}^+$, тобто $\Delta H_{298}^0(\text{H}_\text{р}^+) = 0$. Ентальпію утворення інших іонів визначають відносно цієї величини; вони також наводяться в довідниках.

2.2. Напрями хімічних реакцій

При вивченні хімічних процесів дуже важливо оцінити можливість або неможливість їх перебігу за даних умов, тобто на правління можливого перебігу

процесу, і кількісно визначити величину хімічної спорідненості речовин (прагнення речовин до взаємодії).

Перший початок термодинаміки – закон збереження енергії – не вказує напрям хімічної реакції, її можливість, повноту протікання, а це є основним завданням при дослідженні будь-якого процесу.

Мимовільний процес протікає без витрати енергії ззовні (змішування газів, передача тепла від гарячого тіла холодному, вода стікає з даху). Багато хімічних реакцій також протікають самовільно, наприклад: утворення іржі на металах, розчинення солі у воді, тощо.

Рушійною силою будь-якого процесу є прагнення системи перейти у стан із найменшою енергією. Зменшення енергії системи може бути пов'язане як із зменшенням теплової енергії, так і зі збільшенням «безпорядку» у системі.

2.2.1 Ентропія

Класичною термодинамікою розглядаються системи, що складаються з безлічі структурних одиниць (порядку постійної Авогадро).

Ці частинки перебувають у стані безперервного руху – здійснюють лінійні рухи, обертання, коливання, внутрішні рухи у частках. Ці рухи визначають усі термодинамічні функції та параметри систем. У термодинаміці руху мікрочастинок характеризують спеціальною функцією – термодинамічною імовірністю системи W (оскільки сам рух частинок має імовірнісний характер); кажуть, що ця функція є характеристикою невпорядкованості системи.

Під невпорядкованістю системи розуміють кількість різних можливих переміщень її частин, що не змінюють стан системи в цілому, – термодинамічну ймовірність W (кількість мікростанів, які визначають даний макростан). W стану системи, що складається всього з 10 молекул газу, дорівнює приблизно 10000, а адже тільки в 1 см^3 газу міститься $2,7 \cdot 10^{19}$ молекул (н. у.).

Величина W зазвичай величезна і незручна для використання, тому в термодинаміці зазвичай використовують іншу функцію:

$S = R \cdot \ln W$ (Дж·моль⁻¹ К⁻¹) – рівняння Больцмана, яку називають **ентропією**, де (R – універсальна газова стала).

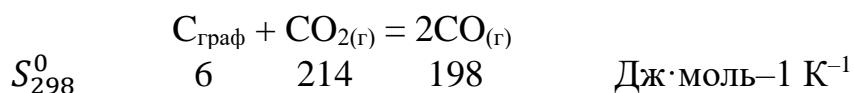
Ентропію речовин, як і ентальпію утворення, прийнято відносити до стандартних умов, при цьому ентропію позначають S_{298}^0 та називають стандартною ентропією.

На відміну від інших термодинамічних функцій можна визначити не тільки зміну ентропії (ΔS), а й абсолютне значення ентропії (S).

Ентропія є функцією стану системи, тобто її зміна у різних процесах залежить від шляху. Зміна ентропії реакції можна знаходити як різницю сум продуктів і реагентів, аналогічно ентальпії та внутрішньої енергії:

$$\Delta S_p^0 = \sum n_{\text{продуктів}} \cdot S_{\text{продуктів}}^0 - \sum n_{\text{реагентів}} \cdot S_{\text{реагентів}}^0$$

Наприклад, для реакції



$$\Delta S_p^0 = 2S_{298}^0(CO) - S_{298}^0(C_{\text{граф}}) - S_{298}^0(CO_2) = 2 \cdot 198 - 6 - 214 = 176 \text{ Дж/К.}$$

Практично важливі такі якісні закономірності:

1. Найбільшу ентропію мають гази, значно меншу – рідкі та тверді речовини. Тому якщо при реакції збільшується кількість газоподібних речовин, то збільшується та ентропія системи. Так, наприклад, під час проходження реакції



стандартна ентропія системи зростає на 160 Дж/моль.

2. Зв'язок ентропії з агрегатним станом можна показати на наступному прикладі:

Речовина	$Br_{2(p)}$	$Br_{2(г)}$	$I_{2(p)}$	$I_{2(г)}$
S_{298}^0 Дж/(моль · К)	152,3	245,4	116,7	260,6

3. Ентропія простих твердих речовин слабо залежить від порядкового номера елемента.

4. Збільшення числа атомів у молекулі та створення складної молекули призводить до збільшення ентропії. Наприклад:

Речовина	O	O ₂	O ₃
S_{298}^0 Дж/(моль · К)	161	205	238,8

Це пов'язано з електронною будовою: чим важча структурна одиниця, тим більше в її складі електронів і більше станів, в яких вона може бути.

5. Ентропія часто зростає при розчиненні твердої або рідкої речовини і зменшується при розчиненні газу в рідині:

Речовина	$NaCl_r$	$NaCl_p$
S_{298}^0 Дж/(моль · К)	72,4	115,4

Збільшення **S** пов'язане зі збільшенням рухливості частинок і займаного ними обсягу, а зменшення – з утворенням нових зв'язків і, отже, обмеженням свободи переміщень.

Ентропія та термодинамічна ймовірність системи – найважливіші поняття термодинаміки, у яких встановлюється зв'язок між мікро та макростанами системи. Тому не дивно, що саме через ці поняття формулюється основний (другий) закон термодинаміки: **в ізольованій системі самовільно йдуть лише ті процеси, що супроводжуються зростанням ентропії ($\Delta S > 0$).**

2.2.2 Ентальпійний та ентропійний фактори. Енергія Гіббса

Якщо процес протікає так, що $\Delta H = 0$ (ізолювана система), то зміна ентропії стає його єдиною рушійною силою. Причому, чим вища температура, тим сильніше проявляється **ентропійний фактор** ($T\Delta S$) (ентропійний фактор спрямовує процеси до стану з найбільшою невпорядкованістю, оскільки такий стан є найімовірнішим).

За умови $\Delta S = 0$ єдиною рушійною силою хімічної реакції є спад ентальпії – **ентальпійний фактор** – ΔH .

Таким чином, у хімічних реакціях одночасно виявляються дві тенденції:

1) прагнення системи до утворення зв'язків у результаті взаємного тяжіння частинок, що призводить до збільшення порядку та супроводжується зниженням енергії системи;

2) прагнення до дисоціації складних частинок на прості, збільшення числа частинок, збільшення невпорядкованості та зростання ентропії.

Перша тенденція в ізобарно-ізотермічних умовах характеризується **ентальпійним фактором** процесу і кількісно виражається через ΔH . Друга, характеризується **ентропійним фактором** і кількісно виражається добутком абсолютної температури на ентропію, тобто $T\Delta S$.

Якщо ці тенденції врівноважують одна одну, то $\Delta H = T\Delta S$.

При нерівності цих величин їх різниця може бути мірою хімічної спорідненості реагентів:

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

Вона має назву енергії Гіббса.

При сталості температури та тиску хімічні реакції можуть спонтанно протікати тільки в такому напрямку, при якому енергія Гіббса системи зменшується ($\Delta G < 0$) (друге формулювання II закону термодинаміки).

З останнього рівняння випливає, що найбільша спорідненість речовин одне до одного проявляється в реакціях, що протікають з $\Delta H < 0$ і $\Delta S > 0$.

Чим менша величина ΔG_p^0 , тим далі система знаходиться від стану хімічної рівноваги і тим більше вона реакційноздатна.

Зміна енергії Гіббса (ΔG_p^0) в результаті хімічної реакції можна знайти за стандартними енергіями Гіббсу утворення речовин ($\Delta_f G_{298}^0$):

$$\Delta G_p^0 = \sum n_{\text{продуктів}} \cdot \Delta_f G_{\text{продуктів}}^0 - \sum n_{\text{реагентів}} \cdot \Delta_f G_{\text{реагентів}}^0.$$

При цьому $\Delta_f G_{298}^0$ простих речовин так само, як $\Delta_f H_{298}^0$ і $\Delta_f U_{298}^0$, до нуля.

Таким чином, критерій напряму процесів можна записати так:

– *рівновага* – $\Delta G = 0$; $\Delta H = T\Delta S$ (реакція може протікати як у прямому, так і в зворотному напрямку);

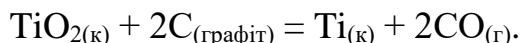
– *самовільний процес у прямому напрямку* $\Delta G < 0$; $\Delta H - T\Delta S < 0$;

– *не може протікати у прямому напрямку (можливий зворотний процес)* $\Delta G > 0$; $\Delta H - T\Delta S > 0$.

Перехід ΔG через нуль можна визначити із співвідношення $\Delta H = T_{\text{рівн}} \Delta S$.
Звідси $T_{\text{рівн}} = \frac{\Delta H}{\Delta S}$.

Таким чином, енергія Гіббса залежить від характеру реакції (значення ΔH і ΔS), а для багатьох реакцій і від температури. Знаючи величини ΔH і ΔS , можна розрахувати ΔG і, відповідно, передбачити можливість або неможливість самовільного перебігу реакції, а також вплив температури на напрямок процесу.

Приклад 8. Використовуючи табличні дані, необхідно встановити можливість або неможливість відновлення діоксиду титану в стандартних умовах за реакцією:

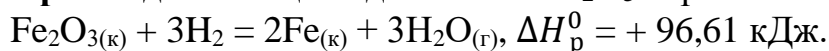


Рішення. У довіднику знаходимо значення $\Delta_f G_{298}^0$ (кДж/моль) для TiO_2 (–888,6) і CO (–137,1). Таким чином,

$$\Delta G_p^0 = \Delta_f G_{298}^0(\text{CO}) - \Delta_f G_{298}^0(\text{TiO}_2) = 2 \cdot (-137,1) + (-888,6) = 614,4 \text{ кДж}$$

Оскільки $\Delta G_p^0 > 0$, відновлення TiO_2 при 298 К неможливе. Згідно до закону збереження енергії для зворотного процесу окислення титану оксидом вуглецю $\Delta G_p^0 = -614,4$ кДж, тобто зворотний процес можливий.

Приклад 9. Реакція відновлення Fe_2O_3 перебігає за реакцією:



Чи можлива ця реакція при стандартних умовах, якщо зміна ентропії $\Delta S_{298}^0 = 0,1387$ кДж/(моль · К)? При якій температурі починається відновлення Fe_2O_3 .

Рішення. Розраховуємо ΔG_p^0 за рівнянням

$$\Delta G_p^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = 96,61 - 298 \cdot 0,1387 = 55,28 \text{ кДж}.$$

Оскільки $\Delta G > 0$, то реакція за стандартних умов неможлива; навпаки, за цих умов йде зворотна реакція окиснення заліза (корозія). Знайдемо температуру згідно з рівнянням, при якій $\Delta G = 0$ (стан рівноваги). Тоді

$$T_{\text{рівн}} = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} = \frac{96,61}{0,1387} = 696,5 \text{ К}.$$

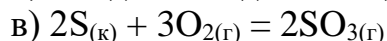
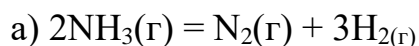
Отже, при температурі приблизно 696,5 К розпочнеться реакція відновлення Fe_2O_3 . («приблизно» тому, що при вирішенні задачі ми не враховуємо слабку залежність ΔH та ΔS від температури). Іноді цю температуру називають температурою початку реакції.

Приклад 10. При деякій температурі T ендотермічна реакція $A \rightarrow B$ фактично йде остаточно. Визначити знак ΔS реакції.

Рішення. Те, що реакція протікає самовільно у прямому напрямку, вказує на те, що $\Delta G < 0$.

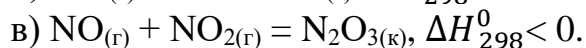
Оскільки реакція ендотермічна, то $\Delta H > 0$. З рівняння $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ втікає, що ΔS^0 має бути > 0 .

Приклад 11. Не проводячи розрахунків, визначити, які з перерахованих процесів можливі в ізольованій системі:



Рішення. В ізольованій системі ($\Delta H = 0$) критерієм самовільного протікання процесу є збільшення ентропії. Враховуючи, що газоподібні речовини мають більшу ентропію, ніж рідкі та тверді, робимо висновок, що зі збільшенням ентропії протікає реакція (а) (з 2 моль газу виходить 4 моль). Реакції (б) і (в) протікають у зворотному напрямку (у реакції (б) з газоподібних речовин вийшло кристалічне, а реакція (в) супроводжується зменшенням обсягу газу).

Приклад 12. Вказати, які з реакцій утворення оксидів азоту та за яких температурах (високих або низьких), можуть протікати самовільно за стандартних умов:

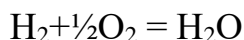


Рішення. а) Визначимо зміну ентропії: оскільки кількість газу зменшується з трьох молей до двох, ентропія зменшується і $\Delta S < 0$. Можливість перебігу реакції визначається енергією Гіббса ($\Delta G < 0$). З аналізу рівняння $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ випливає, що при $\Delta H^0 > 0$ і $\Delta S < 0$, $\Delta G > 0$ за будь-яких температур, тобто ця реакція неможлива за будь-яких температур; б) аналогічно реакції (а); в) для цієї реакції ентропія зменшується, оскільки з газоподібних речовин виходить кристалічне, тобто $\Delta S < 0$. Якщо $\Delta H^0 < 0$ і $\Delta S < 0$, то реакція можлива при досить низьких температурах, при цьому величина ΔH^0 буде перевищувати за абсолютним значенням член $T\Delta S$ і ΔG буде меншим за 0.

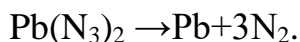
2.3. Хімічна рівновага

Де-які хімічні реакції не протікають до кінця, тобто вихідні реагенти не повністю перетворюються на продукти. Такі реакції починають протікати в одному напрямку, потім за рахунок взаємодії продуктів реакції йдуть у зворотному напрямку, тобто є двосторонніми. Їх називають хімічно оберненими.

Хімічні реакції можуть бути практично незворотними і зовсім незворотними. Наприклад, реакція



є практично необерненою; лише за температур в кілька тисяч градусів вода розпадається на H_2 та O_2 . Прикладом абсолютно незворотних реакцій є розкладання вибухових речовин, для яких $\Delta S > 0$ при $\Delta H < 0$, тобто $\Delta G < 0$ за будь-яких температур:



Незворотності перебігу реакцій сприяють такі умови, при яких один з продуктів є малорозчинним і випадає в осад, або утворюється у вигляді

газоподібної речовини, що видаляється з системи, або є слабодисоціюючою в реакційному середовищі речовиною.

Будь-яка реакція може протікати самовільно лише у напрямку, що наближає систему до стану рівноваги, в якому сили, що викликають процес, врівноважуються.

Хімічною рівновагою називають стан, що не змінюється в часі при постійному тиску, об'ємі і температурі, містить речовини, здатні до взаємодії.

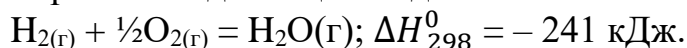
Як було показано в попередньому розділі, при певній температурі ентальпійний та ентропійний фактори зрівнюються, тобто $\Delta H = T \cdot \Delta S$.

У цьому випадку $\Delta G = 0$, що є термодинамічною умовою хімічної рівноваги. Існують різні види рівноважних станів.

Справжня (стійка, термодинамічна) рівновага системи характеризується незмінністю в часі. При цьому система змінює стан відповідно до зовнішніх впливів, його характеристики (наприклад, концентрації) не залежать від того, з якого боку система підходить до рівноваги. Сійка рівновага є динамічною. Рів навісний стан зберігається в часі не внаслідок відсутності або припинення процесу, а внаслідок протікання його одночасно у двох протилежних напрямках із однаковою швидкістю.

Стаціонарною називають рівновагу системи, яка підтримується за рахунок зовнішнього впливу, наприклад шляхом постійного тиску реагентів та видалення продуктів.

Метастабільна (загальмована) рівновага відрізняється тим, що для неї виконується тільки одна ознака – незмінність у часі. Наприклад, суміш H_2 і O_2 може практично безперервно перебувати в незмінному, метастабільному стані. Однак це не справжня рівновага, оскільки, раз почавшись (від іскри чи дії платиного каталізатора, який при цьому хімічно не змінюється), процес взаємодії йде швидко і практично до кінця з виділенням тепла:

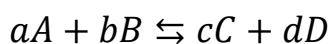


2.3.1 Константа рівноваги

Кількісною характеристикою рівноважного стану є величина, яка називається константою рівноваги (K_p). У стані рівноваги склад системи не змінюється, тобто концентрації реагентів і продуктів реакції залишаються постійними (вони називаються рівноважними).

У 1864 р. норвезькі вчені К. Гульдберг і П. Вааге сформулювали закон діючих мас (ЗДМ): *відношення добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції в ступенях, рівних стехіометричним коефіцієнтам, до добутку рівноважних концентрацій вихідних речовин (реагентів) у ступенях, рівних стехіометричним коефіцієнтам, при $T = const$, є величиною постійною.*

Наприклад, для зворотної реакції



закон діючих мас має вигляд

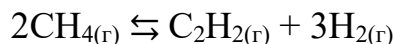
$$K_p = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

або, якщо речовини – гази,

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

де [A], [B, тощо – рівноважні концентрації речовин (моль/л); P_A, P_B, тощо. – парціальний тиск газів.

Наприклад, для реакції



закон діючих мас має вигляд

$$K_p = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_2} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4}^2} \text{ або } K_c = \frac{[\text{C}_2\text{H}_2][\text{H}_2]^3}{[\text{CH}_4]^2}$$

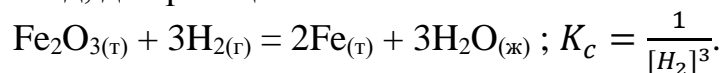
Якщо всі реагенти газоподібні та їх поведінка підпорядковується законам ідеальних газів, то зв'язок між K_p і K_c можна виразити рівнянням

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

де Δn – зміна числа молів газів у результаті реакції; так що для аналізованої реакції

$$\Delta n = (1 + 3) - 2 = 2 \text{ та } K_p = K_c (RT)^2$$

Константа рівноваги має ту властивість, що вона **не залежить від концентрації** реагентів та продуктів. Це означає, що збільшення концентрації однієї з речовин призводить до такої зміни концентрації інших речовин, що константа рівноваги залишається незмінною. В той же час константа рівноваги залежить від температури: зі збільшенням температури вона збільшується для ендотермічних та зменшується для екзотермічних реакцій У формулу закону діючих мас включаються лише концентрації розчинів, концентрації чи тиск газів; конденсовані речовини у власній фазі (H₂O_р, KCl_т тощо) у формулу не включаються. Наприклад, для реакції



Оскільки Fe₂O₃, Fe і H₂O – конденсовані речовини, то рівновага реакції залежить тільки від концентрації H₂.

Константа рівноваги – найважливіша термодинамічна характеристика реакції. За величиною константи рівноваги (K_p) можна судити про ступінь протікання реакції. При дуже великому значенні K рівновага реакції сильно здвигнута вправо (у бік продуктів), а при дуже низькому значенні K реакція протікає в дуже незначному ступені та рівноважна суміш містить переважно реагенти. Крім того, за величиною K можна обчислювати концентрації реагентів та продуктів при досягненні рівноваги та, як буде показано нижче, ΔG реакції.

2.3.2 Вільна енергія та константа рівноваги

Для будь-якого хімічного процесу загальне співвідношення між зміною вільної енергії за стандартних умов ΔG^0 і зміною вільної енергії за будь-яких інших умов визначається виразом

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln Q,$$

де $R = 8,31$ Дж/моль·К; Q – добуток концентрацій для нерівноважних концентрацій.

У стані рівноваги $\Delta G_T = 0$, а Q повинна збігатися з істинною константою рівноваги, тоді можна записати:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p \text{ або } \Delta G_T^0 = -2,3RT \lg K_p$$

Ці вирази мають назву рівнянь Вант-Гоффа.

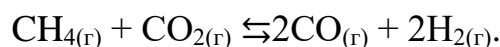
Якщо стандартний стан визначено за 298 К, тоді:

$$K_p = \exp - \frac{\Delta G_{298}^0}{RT}$$

Розрахувавши величину ΔG_{298}^0 хімічної реакції, можна визначити константу рівноваги. З рівнянь Вант-Гоффа можна зробити наступні висновки:

- якщо величина ΔG^0 негативна, то $\lg K$ має бути позитивним, і $K > 1$;
- якщо $G^0 > 0$, то $\lg K$ має бути негативним, і $K < 1$.

Приклад 13. Пряма або зворотна реакції перебігають в стандартних умовах в системі:



Запишіть закон діючих мас для цієї реакції.

Рішення. Для відповіді на питання треба розрахувати значення ΔG_{298}^0 або $K_c = \frac{[\text{CO}]^2[\text{H}_2]^2}{[\text{CH}_4][\text{CO}_2]}$ для прямої реакції. Останній вираз і є законом діючих мас.

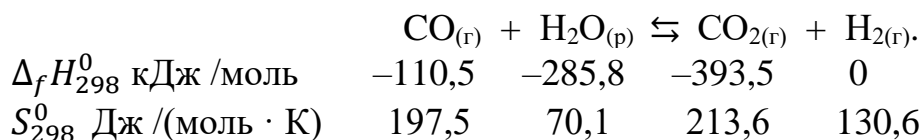
Знаючи, що значення $\Delta_f G_{298}^0$ для простих речовин, які знаходяться у стійких, при стандартних умовах агрегатних станах, дорівнюють нулю, а значення $\Delta_f G_{298}^0$ (в кДж/моль) для CO_2 (–394,3), CH_4 (–50,8) і CO (–137,1) можна розрахувати G_p^0 :
 $\Delta G_p^0 = 2\Delta_f G_{298}^0(\text{CO}) - \Delta_f G_{298}^0(\text{CH}_4) - \Delta_f G_{298}^0(\text{CO}_2) = 2 \cdot (-137,1) - (-50,8 - -394,3) = +170,9$ кДж

Тоді,

$$K_p = \exp - \frac{\Delta G_{298}^0}{RT} = \exp - \frac{170900}{8,31 \cdot 298} \approx 10^{-37}.$$

Те, що $\Delta G_p^0 > 0$, а $K_p \ll 1$, вказує на неможливість самовільного протікання прямої реакції при $T = 298$ К та рівності тисків взятих газів $1,013 \cdot 10^5$ Па. Розраховуємо. Самовільно в цих умовах буде протікати зворотна реакція, тому що для неї $\Delta G_p^0 = -170,9$ кДж, а $K_p \approx 10^{37}$.

Приклад 14. На підставі стандартних ентальпій освіти та абсолютних стандартних ентропій речовин необхідно обчислити ΔG_{298}^0 реакції, що протікає за рівнянням



Запишіть закон діючих мас і розрахуйте K_p .

Рішення. $\Delta G_p^0 = \Delta H_p^0 - T\Delta S_p^0$

$$\Delta H_p^0 = (-393,5 + 0) - (-110,5 - 285,8) = +2,80 \text{ кДж};$$

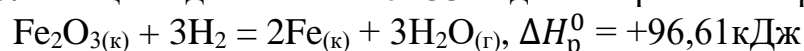
$$\Delta S_p^0 = (213,6 + 130,6) - (197,5 + 70,1) = 76,6 \text{ Дж/(моль · К)};$$

$$\Delta G_p^0 = +2,80 - 298 \cdot 0,0766 = -20,0 \text{ кДж};$$

$$K_p = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}]} = \exp - \frac{\Delta G_{298}^0}{RT} = \exp \frac{20000}{8,31 \cdot 298} = 10^{3,46}.$$

Концентрація $\text{H}_2\text{O}_{(p)}$ приймається рівною 1 та не включається до закону діючих мас, тому що це конденсований стан.

Приклад 15. Реакція відновлення Fe_2O_3 воднем перебігає за рівнянням



Запишіть закон діючих мас для цієї реакції. Чи можлива ця реакція за стандартних умов, якщо зміна ентропії $\Delta S_p^0 = 0,1387$ кДж/моль·К? За якої температури почнеться відновлення Fe_2O_3 ? Яке значення K_p при цій температурі?

Рішення. Розраховуємо ΔG_p^0 реакції:

$$\Delta G_p^0 = \Delta H_p^0 - T\Delta S_p^0 = 96,61 - 298 \cdot 0,1387 = 55,28 \text{ кДж}.$$

Закон діючих мас для цієї реакції, з урахуванням агрегатного стану речовин, $K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^3}{[\text{H}_2]^3}$.

З іншого боку,

$$K_p = \exp - \frac{\Delta G_p^0}{RT} = \exp - \frac{\Delta H_p^0}{RT} \cdot \exp \frac{\Delta S_p^0}{R} = \exp \frac{-96610}{8,31 \cdot 298} \cdot \exp \frac{138,7}{8,31} = 10^{-9,6}$$

Оскільки $\Delta G > 0$, то реакція за стандартних умов неможлива; навпаки, за цих умов йде зворотна реакція окиснення заліза (корозія). Знайдемо температуру, за якої $\Delta G_p^0 = 0$. При цьому $\Delta H_p^0 = T\Delta S_p^0$. Звідси

$$T = \frac{\Delta H_p^0}{\Delta S_p^0} = \frac{96,61}{0,1387} = 696,5 \text{ К}.$$

Отже, при температурі приблизно 696,5 К розпочнеться реакція відновлення Fe_2O_3 («приблизно» тому, що при розв'язанні задачі ми не враховуємо слабку залежність ΔH і ΔS від температури, а також ту обставину, що умова $K < 1$ означає не повну відсутність реакції, а лише низьку ступінь її протікання). Іноді цю температуру називають температурою початку реакції. Підставляючи у вираз для K значення $T = 696,5 \text{ К}$, переконуємося, що $K=1$.

Це означає, що за температуру початку реакції прийнята температура, відповідно до якої $[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_2]$.

Приклад 16. Константа рівноваги системи $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ при певній температурі дорівнює 40. Визначити, яка частина водню та йоду (%) перейде в **HI**, якщо вихідні концентрації цих речовин однакові і становлять 0,01 моль/л, а $[\text{HI}]_{\text{вих}} = 0$.

Рішення. При вирішенні подібних завдань використовується стехіометричне рівняння реакції. Позначимо через x витрати водню на момент настання рівноваги. Отже, рівноважна концентрація **H₂** становитиме

$$[\text{H}_2]_{\text{р}} = (0,01 - x).$$

Так як **I₂** витрачається стільки ж, скільки і **H₂** (за рівнянням на 1 моль **H₂** розходиться 1 моль **I₂**), то $[\text{I}_2]_{\text{р}} = (0,01 - x)$. З рівняння видно, що на момент рівноваги **HI** виходить у 2 рази більше, ніж витрачається **H₂**, отже, $[\text{HI}]_{\text{р}} = 2x$.

Підставимо числові значення рівноважних концентрацій у вираз для константи рівноваги:

$$K_{\text{с}} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(2x)^2}{(0,01 - x) \cdot (0,01 - x)} = 40.$$

Рівняння має два корені: $x_1 = 0,0146$; $x_2 = 0,0076$. З двох значень x слід вибрати те, що відповідає умові задачі. Вихідні концентрації **H₂** та **I₂** дорівнюють 0,01 моль/л. Таким чином, x не може мати значення більше 0,01 і рішення має одне значення – 0,0076 моль/л. Таким чином, з 0,01 моль **H₂** та **I₂** про реагувало 0,0076 моль, що становить 76 %.

Приклад 17. В системі $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$ рівноважні концентрації речовин становлять: $[\text{CO}]_{\text{р}} = 0,3$; $[\text{CO}]_{\text{р}} = 0,2$; $[\text{COCl}_2]_{\text{р}} = 1,2$ моль/л. Обчислити константу рівноваги системи та вихідні концентрації **CO** та **Cl₂**.

Рішення. Знайдемо константу рівноваги, підставивши числові значення рівноважних концентрацій у вираз для константи рівноваги:

$$K_{\text{с}} = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]} = \frac{1,2}{0,3 \cdot 0,2} = 20.$$

Вихідна концентрація реагенту дорівнює сумі рівноважної та витраченої на момент рівноваги. З рівняння реакції видно, що для утворення 1 моль **COCl₂** витрачається по 1 моль **CO** та **Cl₂**. Отже,

$$[\text{CO}]_{\text{вих}} = [\text{CO}]_{\text{р}} + [\text{CO}]_{\text{вит}} = 0,2 + 1,2 = 1,4 \text{ моль/л.}$$

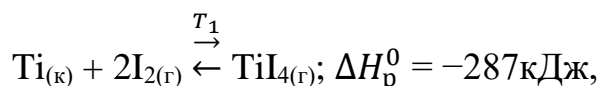
$$[\text{Cl}_2]_{\text{вих}} = [\text{Cl}_2]_{\text{р}} + [\text{Cl}_2]_{\text{вит}} = 0,3 + 1,2 = 1,5 \text{ моль/л}$$

2.3.3 Зміщення хімічної рівноваги. Принцип Ле Шательє

Хімічне рівновагу, що відповідає мінімуму енергії Гіббса ($\Delta G = 0$), є найбільш стійким станом системи за цих умов. Зміна умов рівноваги може її порушити, внаслідок чого реакція починає протікати у прямому чи зворотному напрямі (при цьому кажуть, що рівновага зміщується убік прямої чи зворотної реакції). Через деякий час система знову стає рівноважною з новими рівноважними концентраціями всіх реагуючих речовин. Напрямок зміщення рівноваги визначається принципом Ле Шательє: *якщо на систему, що знаходиться в рівновазі, подіяти ззовні, то рівновага зміщується в тому*

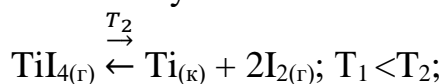
напрямку, яке послаблює цей вплив. Цей принцип впливає з рівнянь закону дії мас та Вант-Гоффа для константи рівноваги.

Вплив температури. Підвищення температури викликає зміщення рівноваги в тому напрямку, в якому зворотна хімічна реакція проходить з поглинанням енергії у вигляді теплоти, тобто в напрямку ендотермічної реакції. Зниження температури, навпаки, зміщує хімічну рівновагу в тому напрямку, в якому реакція проходить з виділенням енергії, тобто вона є екзотермічною. Цей висновок Я. Вант-Гоффа є окремим випадком принципу А. Ле Шательє. Так, в зворотній реакції:

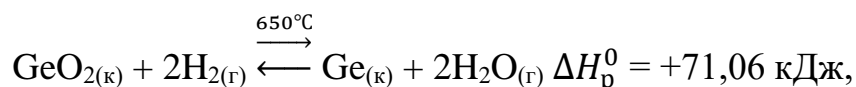


відбувається виділення енергії. Отже, підвищення температури буде зміщувати рівновагу вліво, в бік розкладу **титану(IV) іодиду**. На практиці при температурі нижче, ніж 200°C відбувається утворення тетраіодиду, але при $t > 200^\circ\text{C}$ здійснюється його розклад, що застосовується для отримання особливо чистого титану.

Вплив тиску. Зменшення тиску згідно з принципом Ле Шательє зміщує рівновагу в напрямку тієї реакції, яка пов'язана зі збільшенням об'єму системи. Наведена вище реакція синтезу **титану(IV) іодиду** здійснюється при $P=0,01$ Па, тобто у вакууму. Такий низький тиск сприяє, з одного боку, переходу молекулярного йоду з кристалічного стану в газоподібний, а з іншого – зміщенню рівноваги згаданої вище реакції в бік розкладу **титан(IV) іодиду**, що призводить до утворення чистого титану:



Що менша зміна об'єму системи у зворотній хімічній реакції, то меншим є вплив тиску на зрушення рівноваги. Коли об'єм системи в реакції не змінюється, тиск не чинить жодного впливу на зміщення хімічної рівноваги. Наприклад, в реакції:



зміна об'єму системи практично дорівнює нулю: $[\Delta n = 2n(\text{H}_2\text{O}) - 2n(\text{H}_2) = 0]$. Тому ні збільшення, ні зменшення тиску не зміщує цієї рівноваги.

Вплив концентрації. Введення в рівноважну систему додаткових кількостей будь-якого реагенту спричиняє зміщення рівноваги в тому напрямку, при якому концентрація введеного реагенту буде зменшуватися. Так додавання нітратної кислоти до рівноважної системи:

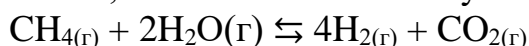


приведе до утворення нових кількостей нітрозил хлориду, молекулярного хлору і води. Ступінь зміщення рівноваги при даній кількості доданого реагенту залежить від його стехіометричного коефіцієнту: що він більше, то більша і ступінь зміщення рівноваги. Зокрема додавання хлоридної кислоти буде

зміщувати рівновагу більшою мірою, ніж додавання тієї ж кількості нітратної кислоти.

Вплив каталізатора. Каталізатор не впливає на значення константи рівноваги, не зміщує хімічну рівновагу, тому що він змінює швидкості прямої та зворотної реакцій однакою мірою. Каталізатор лише збільшує швидкість встановлення рівноваги. Він приведе реакцію до того ж стану рівноваги за менший проміжок часу, ніж це може зробити сама система без каталізатора. Каталізатор не є а ні реагентом, а ні продуктом зворотної хімічної реакції.

Вплив інертного газу. При введенні у рівноважну систему при постійному зовнішньому тиску інертного газу (газу, який не бере участі в реакції), всі парціальні тиски газоподібних речовин зменшуються. Наприклад, якщо в рівноважну систему додати гелій, то загальний тиск за умовою не зміниться:

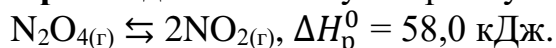


У ході прямої реакції відбувається збільшення кількості газоподібних речовин і об'єму, тому рівновага після додавання гелію зміститься праворуч.

Тому розведення інертним газом реакційної суміші доцільно тільки тоді, коли реакція протікає зі збільшенням об'єму (як це відбувається в нашому випадку) і зі збільшенням кількості газоподібних речовин, тобто додавання інертного газу, рівноцінне зменшенню тиску.

Якщо ж $\Delta n = 0$, то система буде нечутливою до наявності інертного газу. Принцип Ле Шательє має величезне практичне значення. Він дозволяє якісно визначити умови, при яких можна отримати максимально можливий вихід продуктів від даної реакції.

Приклад 18. У якому напрямку має зміщуватися рівновага реакції



при: а) додаванні N_2O_4 ; б) видаленні NO_2 ; в) підвищенні тиску; г) збільшенні температури?

Рішення. Відповідно до принципу Ле Шательє:

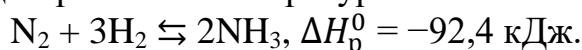
а) при додаванні N_2O_4 рівновага повинна зміститися у напрямку реакції, у результаті якої концентрація цієї речовини повинна зменшитися, тобто у бік прямої реакції (вправо \rightarrow);

б) при видаленні NO_2 із системи рівновага зміщуватиметься у напрямку того процесу, в результаті якого утворюється додаткова кількість NO_2 (вправо \rightarrow);

в) при підвищенні тиску рівновага зміщується у напрямку процесу, що йде зі зменшенням обсягу (зменшення числа молекул газу), тобто у бік зворотного процесу (вліво \leftarrow);

г) при підвищенні температури рівновага зміщується у напрямку реакції, що йде з поглинанням теплоти (ендотермічної, $\Delta H > 0$), тобто вправо (вправо \rightarrow).

Приклад 19. Визначте, як зміниться константа рівноваги розглянутої реакції при зміні температури:

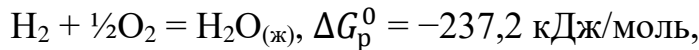


Рішення. Процес синтезу аміаку є екзотермічним ($\Delta H^0 < 0$). Отже, згідно з принципом Ле Шательє, при підвищенні температури рівновага зміститься у бік зворотної реакції, тобто у бік утворення додаткових кількостей реагентів (N_2 , H_2). При цьому K зменшується. При зниженні температури K зростає, а рівновага зміщується у напрямку збільшення концентрації аміаку.

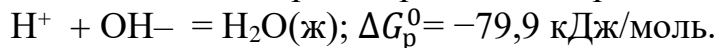
Ця обставина має важливе практичне значення. Для отримання аміаку з досить великою швидкістю необхідно вести процес при підвищених температурах. Однак при цьому K зменшується, що означає зменшення виходу аміаку. Щоб компенсувати цей недолік, доводиться вдаватися до високих тисків, оскільки підвищення тиску зміщує рівновагу у бік утворення аміаку (\rightarrow), що узгоджується з принципом Ле Шательє (оскільки зменшується кількість газу з чотирьох до двох молей).

3 ХІМІЧНА КІНЕТИКА

Термодинаміка вивчає тільки стан систем, вона не простежує детально шлях реакції, і тому визначає лише потенційну можливість її протікання у певному напрямку. Термодинамічні рівняння не мають такої величини, як час, тому вона неспроможна описати швидкості процесів. Швидкість реакції прямо не пов'язана зі значенням енергії Гіббса (ΔG). Наприклад, термодинамічна ймовірність реакції окислення водню до води



значно вища, ніж ймовірність реакції нейтралізації з утворенням води



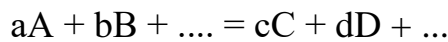
Однак перша реакція у звичайних умовах без каталізатора практично не йде, а друга реакція протікає миттєво.

Кінетика – наука про швидкості та механізми процесів. Хімічна кінетика вивчає швидкості та механізми хімічних реакцій.

Швидкість хімічної реакції (V) є зміна концентрації будь-якого реагенту або продукту в одиницю часу

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} (\Delta t \rightarrow 0) = \frac{dC}{dt}, \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \text{ або } \frac{1}{\text{см}^3} \cdot \text{с}.$$

При цьому швидкості зміни концентрацій усіх продуктів і реагентів однозначно пов'язані між собою (рис. 3.1.). Для реакції



$$-\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \dots = \frac{1}{c} \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dC_D}{dt}$$

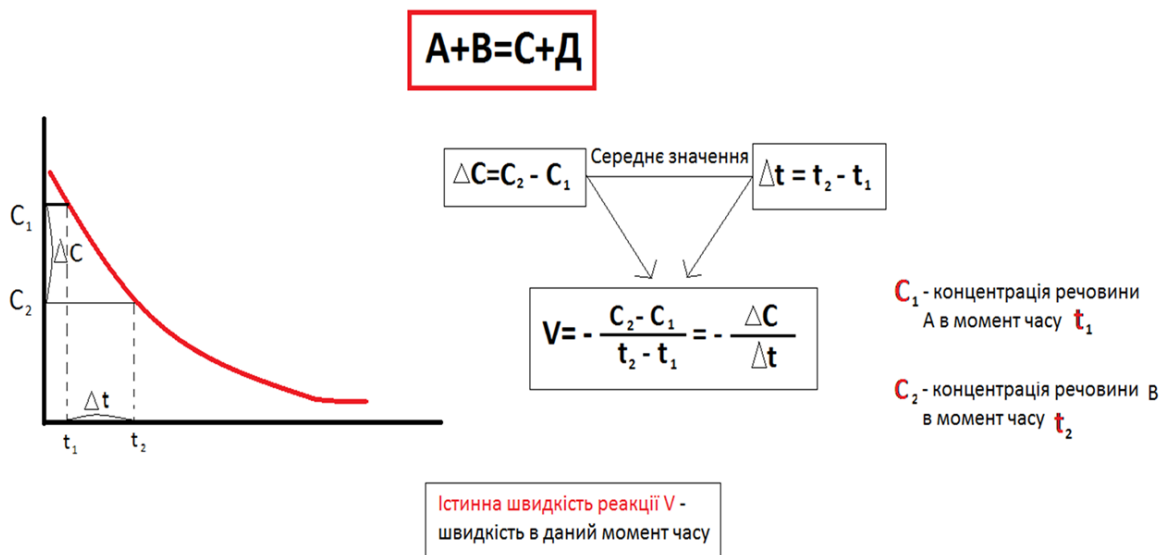


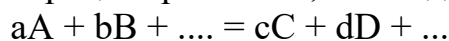
Рис. 3.1. Швидкість хімічної реакції

Під механізмом реакції у кінетиці розуміють шлях реакції, тобто детальна зміна координат всіх частинок у її ході, зближення та віддалення атомів та

радикалів, повороти молекул та їх частин, розрив та утворення нових хімічних зв'язків. У ході зміни координат атомів відбувається зміна енергії.

3.1 Залежність швидкості хімічної реакції від концентрації реагентів

Так як швидкість хімічної реакції залежить від зіткнень, а кількість зіткнень в одиниці об'єму, очевидно, пропорційна концентрації молекул, які стикаються, то можна припустити, що швидкість реакції пропорційна концентраціям реагентів, тобто для незворотної простої реакції



$$V = k[A]^a \cdot [B]^b.$$

(закон діючих мас для кінетики). Тут k – константа швидкості, тобто швидкість реакції при $[A] = [B] = 1$ моль/л.

Ці міркування відповідають дійсності лише в тому випадку, якщо реакція елементарна (в одному зіткненні беруть участь a молекул A , b молекул B) і при цьому відразу утворюються кінцеві продукти C , D і так далі. Якщо реакція складна, то швидкість залежить не тільки від $[A]$ і $[B]$, але і від концентрацій проміжних продуктів і швидкостей їх витрачання, так що зазвичай коефіцієнти у рівнянні реакції не збігаються з a і b (вони менше їх). У цьому випадку кінетичне рівняння записується:

$$V = k[A]^\alpha \cdot [B]^\beta.$$

Зазначені рівняння для швидкості реакцій називаються кінетичними рівняннями хімічних реакцій.

Коефіцієнти a і b називаються «молекулярністю» реакції по речовині A і B відповідно; сума $(a + b)$ – сумарна (загальна) молекулярність простої реакції. Поняття «молекулярність» застосовується лише до простої реакції. Обчислення та спостереження показують, що $(a + b)$ не може бути більше трьох. Якщо для будь-якої реакції ця сума більше трьох, то можна стверджувати, що реакція складна. По кількості молекул, які стикаються в одному елементарному акті реакції називають моно-, бі- та тримолекулярними.

Коефіцієнти α і β у кінетичному рівнянні зветься «частковий порядок» реакції за речовиною A та B відповідно, а сума $(\alpha + \beta)$ – загальний порядок реакції. Ці коефіцієнти знаходять експериментально, і вони можуть бути цілими, дробовими, негативними та рівними нулю.

Порядок і молекулярність не завжди збігаються і у разі простої реакції; якщо, наприклад, концентрація одного з реагентів набагато більша, ніж інших, то швидкість практично не залежить від цієї концентрації і, хоча в реакції беруть участь усі молекули, її порядок буде меншим від молекулярності. На цьому засновано знаходження порядків реакцій щодо речовин – метод зниження порядку реакції.

Константа швидкості (k) не залежить від концентрацій реагентів, але залежить від природи реагентів, напряму реакції (природи продуктів) та від

температури. Константу швидкості знаходять з експериментальних даних розрахунком (відомі V , $[A]$, $[B]$... α , β , ...):

$$k = \frac{V}{[A]^\alpha [B]^\beta \dots}$$

Як видно з цього виразу, розмірність k залежить від порядку реакції:

для реакції першого порядку ($\alpha + \beta + \dots = 1$) – с^{-1} ;

для реакції другого порядку – $\text{л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$;

для реакції третього порядку – $\text{л}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-2}$.

Особливості кінетики гетерогенних реакцій. Гетерогенні реакції йдуть на поверхні розділу фаз, тому особливістю кінетики цих реакцій є вплив площі реакційної поверхні (S) швидкість реакції, при цьому константа швидкості

$$k = k' \cdot S.$$

Якщо в реакції беруть участь тверді або рідкі речовини (не розчини), то їх концентрація в кінетичному рівнянні, як і в законі діючих мас, для рівноваги, не враховується. Наприклад, для реакції $\text{CaO}_{(к)} + \text{CO}_{2(г)} = \text{CaCO}_{3(к)}$ кінетичне рівняння має вигляд $V = k[\text{CO}_2]^\alpha = k'S[\text{CO}_2]^\alpha$.

3.2. Залежність швидкості від температури

Підвищення температури прискорює більшість хімічних реакцій. Спочатку Вант-Гофф експериментально встановив, що при збільшенні температури на кожні 10 градусів швидкість реакції зростає в 2÷4 рази (правило Вант-Гоффа). Це відповідає степеневій залежності швидкості від температури:

$$V = V_0 \cdot \gamma^{\frac{T-T_0}{10}},$$

де $T > T_0$, γ – температурний коефіцієнт Вант-Гоффа.

Однак це рівняння теоретично не обґрунтоване; експериментальні дані краще описуються експоненційною функцією (Рівняння Арреніуса)

$$V = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

де A – передекспоненційний множник, що не залежить від T ; E_a – енергія активації хімічної реакції (кДж/моль); R – універсальна газова постійна.

Рівняння Арреніуса зазвичай записують для константи швидкості:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

Це рівняння теоретично обґрунтовується методами статистичної фізики. Якісно це обґрунтування таке: так як реакції йдуть в результаті безладних зіткнень молекул, то ці зіткнення характеризуються практично безперервним набором енергій від найменших до дуже великих. Очевидно, що реакція відбудеться лише тоді, коли молекули стикаються з енергією, достатньою для розриву (або суттєвого розтягування) деяких хімічних зв'язків. Для кожної системи існує поріг енергії E_a , починаючи з якого енергії достатньо для

протікання реакції. Так як зіткнення відбуваються з частотою, яка залежить від температури за експоненціальним законом, тоді передекспоненційні множники A і k_0 представляють деяку характеристику повного числа зіткнень, а член $e \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ – частку результативних зіткнень.

Аналіз експериментальних даних проводять, користуючись логарифмічною формою рівнянь

$$\ln k = \ln k_0 \exp - \frac{E_a}{RT}$$

Графік будують в так званих ареніусівських координатах $(\ln k - \frac{1}{T})$ (рис. 3.2). З графіка знаходять значення k_0 та E_a .

За наявності експериментальних даних для двох температур k_0 та E_a легко теоретично знайти:

$$\ln k_1 = \ln k_0 \exp - \frac{E_a}{RT_1}; \ln k_2 = \ln k_0 \exp - \frac{E_a}{RT_2}$$

$$E_a = \frac{RT_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{2,3RT_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \lg \frac{k_1}{k_2}$$

Швидкість хімічної реакції значною мірою залежить від енергії активації. Для переважної більшості реакцій E_a лежить у межах від 50 до 250 кДж/моль. Реакції, для яких $E_a > 150$ кДж/моль, при кімнатній температурі практично не протікають.

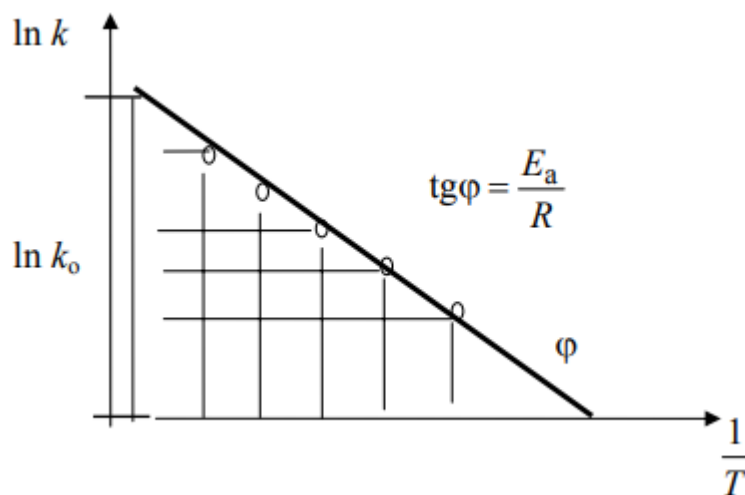


Рис. 3.2 Арреніусівська залежність для константи швидкості (точки – експериментальні дані)

Приклад 1. Складна незворотна реакція $2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2$ є реакцією першого порядку. Як зміниться її швидкість зі збільшенням тиску в 5 разів?

Рішення. Кінетичне рівняння цієї реакції у загальному вигляді – $V = k \cdot [N_2O_5]^a$. Оскільки реакція складна, то, можливо, що $a \neq 2$. За умовою порядок реакції $a = 1$. Для газових реакцій роль концентрації виконує тиск. Тому $V = k \cdot P$, і якщо $P_1 = 5P$, то $V_1 / V = 5$, тобто швидкість зростає у п'ять разів.

Приклад 2. Для реакції $2\text{NO} + \text{H}_2 = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ при 660 К було визначено швидкість при різних концентраціях NO та H_2 :

NO, моль/л	0,01	0,01	0,03
H_2 , моль/л	0,01	0,02	0,02
V , моль \cdot л ⁻¹ \cdot с ⁻¹	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$45 \cdot 10^{-3}$

Знайти константу швидкості, порядки за реагентами та записати кінетичне рівняння.

Рішення. Кінетичне рівняння для швидкості цієї реакції у загальному вигляді

$$V = k[\text{NO}]^\alpha \cdot [\text{H}_2]^\beta.$$

Дані таблиці дозволяють знайти порядки реакції за NO (α) і H_2 (β) методом зниження порядку реакції, тобто аналізуючи досліди, в яких один із реагентів має незмінну концентрацію. Так, $[\text{NO}] = 0,01$ у першому та другому стовпцях, при цьому $[\text{H}_2]$ змінюється:

$$V_1 = k \cdot 0,01^\alpha \cdot 0,01^\beta = 2,5 \cdot 10^{-3}; V_2 = k \cdot 0,01^\alpha \cdot 0,02^\beta = 5 \cdot 10^{-3};$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{2,5 \cdot 10^{-3}} = 2 = 2^\beta, \beta = 1 \text{ (порядок по } \text{H}_2\text{)}.$$

Для другого та третього стовбців, навпаки $[\text{H}_2]$ однакові, $[\text{NO}]$ різні, тому:

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{k \cdot 0,03^\alpha \cdot 0,02^\beta}{k \cdot 0,01^\alpha \cdot 0,02^\beta} = 3^\alpha; \frac{45 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-3}} = 9 = 3^\alpha; \alpha = 2 \text{ (порядок по } [\text{NO}]\text{)}.$$

Так як α і β збігаються зі стехіометричними коефіцієнтами, то реакція може бути простою. Константа швидкості може бути знайдена за даними кожного стовпця:

$$k = \frac{V}{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]} = \frac{2,5 \cdot 10^{-3}}{0,01^2 \cdot 0,01} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{0,01^2 \cdot 0,02} = \frac{45 \cdot 10^{-3}}{0,03^2 \cdot 0,02} = 2,5 \cdot 10^3 \text{ моль}^{-2} \cdot \text{л}^2 \cdot \text{с}^{-1}$$

Таким чином, кінетичне рівняння $V = 2,5 \cdot 10^3 [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]$.

Сумарний (загальний) порядок цієї реакції ($\alpha + \beta$) дорівнює 3.

Приклад 3. Швидкість реакції $\text{A} + 3\text{B} = \text{AB}_3$ визначається кінетичним рівнянням $V = k[\text{A}] \cdot [\text{B}]$. Визначте загальний порядок реакції. Яка це реакція – проста чи складна? У скільки разів збільшиться швидкість реакції зі збільшенням концентрацій у 3 рази?

Рішення. Порядок реакції визначається сумою показників ступенів реагентів у кінетичному рівнянні. Для цієї реакції загальний порядок дорівнює двом ($1+1$). Якби ця реакція була простою, то відповідно до закону діючих мас $V = k[\text{A}]^1 \cdot [\text{B}]^3$ і загальний порядок дорівнював $(1 + 3) = 4$, тобто показники ступенів у кінетичному рівнянні не збігаються зі стехіометричними коефіцієнтами, отже, реакція складна і відбувається у кілька стадій.

При збільшенні концентрацій реагентів у 3 рази $V_I = k \cdot 3[A] \cdot 3[B] = 3^2 V$, тобто швидкість збільшиться в $3^2 = 9$ разів.

Приклад 4. Визначити енергію активації реакції та її температурний коефіцієнт, якщо при 398 і 600 °С константи швидкості дорівнюють відповідно $2,1 \cdot 10^{-4}$ та $6,25 \cdot 10^{-1}$.

Рішення. Енергію активації можна розрахувати за формулою:

$$E_a = \frac{2,3 \cdot R T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \lg \frac{k_1}{k_2} = \frac{2,3 \cdot 8,31 \cdot 873 \cdot 671}{873 - 671} \cdot \lg \frac{6,25 \cdot 10^{-1}}{2,1 \cdot 10^{-4}} = 192633 \text{ кДж/моль.}$$

Температурний ефект знаходимо за формулою:

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}} = \frac{6,25 \cdot 10^{-1}}{2,1 \cdot 10^{-4}} = \gamma^{20,2}; 2,98 \cdot 10^3 = \gamma^{20,2}$$
$$\lg 2,98 \cdot 10^3 = 20,2 \cdot \lg \gamma; \frac{3,47}{20,2} = 0,17 = \lg \gamma; \gamma = 10^{0,17} = 1,49$$

4 РОЗЧИНИ

4.1 Основні характеристики розчинів та інших дисперсних систем

Розчини – це гомогенні системи, які складаються з двох або більше компонентів та продуктів їх взаємодії.

У навколишньому середовищі скрізь зустрічаємося з розчинами. Вивчення явищ, які супроводжують процес розчинення речовин, властивостей розчинів, та залежностей цих властивостей від природи розчинника і розчинених речовин – одне з найважливіших завдань неорганічної хімії.



Рис. 4.1. Класифікація розчинів

До складу розчину входять розчинник (*A*) як основний компонент системи та одна або кілька розчинених речовин (*B1*, *B2* ...). Наприклад, розчин ортофосфатної кислоти складається з розчинника H_2O , розчиненої речовини H_3PO_4 та продуктів їх взаємодії: гідратованих іонів H^+ , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} (для простішого запису в складі гідратованих іонів не вказується вода). Розчинником (*A*) вважається компонент, вміст якого складає більше 50% від загального об'єму розчину або агрегатний стан якого зберігається в розчині. За агрегатним станом розчини бувають рідкими, твердими та газоподібними. Звичайне повітря являє собою газоподібний розчин азоту (N_2 – 78,1%), кисню (O_2 – 20,9%), аргону (*Ar* – 0,9%), карбон(IV) оксиду (CO_2 – 0,03%) та незначної кількості інших речовин. «Срібні» монети є твердим розчином нікелю (*Ni*) та міді (*Cu*). Морська вода є розчином ряду речовин, серед яких переважають іони натрію (Na^+), калію (K^+), хлору (Cl^-) та сульфат-іони (SO_4^{2-}). Організм людини містить велику кількість різних розчинів, починаючи від простих розчинів солей

та кислот, і закінчуючи такими складними розчинами як кров. У житті, при вивченні хімічних, біологічних, геологічних та інших явищ, в технологічних процесах частіше всього доводиться мати справу з рідкими розчинами. Наприклад, дві тверді речовини можуть практично не вступати в реакцію одна з одною, але у розчині ці речовини здатні швидко реагувати між собою.

Розчинність – це здатність речовин розчинятися у розчиннику. Об'єм компоненту, що може бути розчинена в розчиннику, часто обмежена різними факторами: хімічною природою речовин та умовами (температура, тиск).

Гранична розчинність багатьох речовин у воді (або інших розчинниках) являє собою концентрацію насиченого розчину за даної температури. Мірою розчинності речовини за даних умов є концентрація насиченого розчину. Концентрація є кількісною характеристикою розчинності. Значення розчинності можна знайти у довідниках, вона визначається, зазвичай, у грамах речовини на 100 г розчинника (при визначеній температурі).

За розчинністю у воді речовини поділяються на добрерозчинні, малорозчинні та важкорозчинні (практично нерозчинні).

Існують кількісні характеристики вмісту розчиненої речовини у розчині:

– **гранично розведений розчин** – вміст розчиненої речовини дуже малий (менше 10^{-4} моль/л);

– **розведений розчин** – вміст розчиненої речовини малий ($10^{-2} \div 10^{-4}$ моль/л);

– **концентрований розчин** – вміст розчиненої речовини значний (більше 0,01 моль/л).

Якщо молекули або іони, розподілені в рідкому розчині, наявні у ньому в такій кількості, що не відбувається подальшого розчинення речовини при даних конкретних умовах, розчин називається насиченим. Наприклад, якщо спробувати розчинити 50 г натрій хлориду NaCl у 100 г води H_2O то при кімнатній температурі розчиняється лише 36 г солі.

Насиченим називають такий розчин, який знаходиться у динамічній рівновазі з надлишком розчиненої речовини. Під час розчинення у 100 г води кімнатної температури менше ніж 36 г солі, ми одержимо ненасичений розчин. При нагріванні суміші солі з водою до 100°C розчиниться вже 39,8 г NaCl у 100 г води. Якщо з гарячого розчину вивести нерозчинену сіль, а сам розчин обережно охолодити до кімнатної температури, надлишкова кількість солі не завжди випаде в осад. У цьому випадку ми маємо справу з пересиченим розчином. **Пересичений розчин** – це розчин, що утримує більше речовини, ніж насичений. Пересичені розчини нестійкі. Перемішування, струшування, додавання крихти солі може викликати кристалізацію надлишку солі та перехід розчину в насичений стійкий стан.

4.2 Способи вираження концентрації розчинів

Найважливішою характеристикою будь-якого розчину є концентрація. Концентрацією називається вміст розчиненої речовини в одиниці маси чи об'єму

розчину або розчинника. У хімії використовується кілька різних способів вираження концентрації.

Масова частка (відсоткова концентрація) (ω) – відношення маси розчиненої речовини до загальної маси розчину (виражається у відсотках або частках одиниці):

$$\omega = \frac{m_{\text{речовини}}}{m_{\text{р-на}}}, m_{\text{р-на}} = V \cdot \rho,$$

де V – об'єм розчину (мл); ρ – щільність розчину (г/мл).

Наприклад, є розчин будь-якої речовини з масовою часткою 5%. Це означає, що 5 % від загальної маси розчину припадає на розчинену речовину та 95 % – на розчинник. Масова частка речовини складає 0,05.

Приклад 1. 450 г води розчинили 50 г речовини. Знайти масову частку речовини в розчині.

Рішення. Загальна маса розчину становить 500 г (450+50).

$$\omega = \frac{m_{\text{речовини}}}{m_{\text{р-на}}} \cdot 100\% = \frac{50}{500} \cdot 100\% = 10\%.$$

Приклад 2. Скільки г Na_2SO_3 потрібно для приготування 5 л 8% розчину ($\rho = 1,075$ г/мл)?

Рішення. Знаходимо масу розчину $m_{\text{р-на}} = V \cdot \rho = 5000 \text{ мл} \cdot 1,075 \text{ г/мл} = 5375 \text{ г}$. Звідси

5375 г розчину – 100 %

x г речовини – 8 %; $x = (8 \cdot 5375) / 100 = 430 \text{ г Na}_2\text{SO}_3$.

Приклад 3. Скільки літрів газоподібного HCl (н. у.) потрібно розчинити в 250 г води для отримання 20%-ї соляної кислоти?

Рішення. 20% розчин – це 20 г HCl і 80 г води. Складаємо пропорцію:

20 г HCl – 80 г H_2O

X г – 250 г. Звідки, $X = 62,5$ г HCl .

Знайдемо об'єм HCl (н. у.), враховуючи, що 1 моль HCl (тобто 36,5 г) за цих умов займає об'єм 22,4 літра:

36,5 г HCl – 22,4 л

62,5 г – X л

$X = 38,4$ л.

Приклад 4. У якому обсязі води слід розчинити 10,0 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ для одержання розчину, що містить 10 % безводної солі?

Рішення. $M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 286$ г/моль. $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106$ г/моль. Знайдемо, скільки грамів безводної солі міститься в 10,0 г кристалогідрату:

в 286 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ міститься 106 г Na_2CO_3

10,0 г – X г

$X = 3,706 \text{ Na}_2\text{CO}_3$ г.

Відповідно до умови завдання маса безводної солі становить 10 % маси всього розчину, т. е. розчину має бути 37,06 г. Тоді маса води дорівнює 37,06 (розчину) – 10,0 г (кристалогідрату) = 27,06 г. Так як щільність води (ρ) становить 1,0 г/мл, тоді її потрібно 27,06 мл.

Приклад 5. 450 г води розчинили 50 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Обчислити процентний вміст кристалогідрату і безводної солі.

Рішення. Загальна маса розчину становить $(450 + 50) = 500$ г. Відсотковий вміст кристалогідрату знаходимо з пропорції

500 г розчину – 100 %

50 г розчинної речовини – X . Звідки, $X = 10$ %.

Знайдемо, скільки безводної солі міститься в 50 г кристалогідрату:

в 1 моль $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, т. е. в 250 г, міститься 1 моль, т. е. 160 г CuSO_4

50 г – X г

Звідки $X = 32$ г, що складає $\omega = \frac{m_{\text{речовини}}}{m_{\text{р-на}}} \cdot 100\% = \frac{32}{500} \cdot 100\% = 6,4\%$ від

загальної маси розчину.

Приклад 6. Скільки моль кристалогідрату $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ слід розчинити в 1 кг води, щоб отримати 4% розчин по чистій солі?

Рішення. Знайдемо, скільки грамів чистої солі треба розчинити в 1 кг води для отримання 4% розчину:

4 г Na_2HPO_4 – 96 г H_2O

X г – 1000 г. Звідки $X = 41,7$ г Na_2HPO_4 .

Розрахуємо масу кристалогідрату, в якій міститься 41,7 г безводної солі:

в 1 моль $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, т. е. в 178 г, міститься 1 моль, т. е. 142 г Na_2HPO_4

X г – 41,7 г. $X = 52$ г, що складає $n = \frac{m}{M} = \frac{52}{178} = 0,3$ моль $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Мольна частка (χ) – відношення кількості речовини одного розчиненого компонента розчину до загальної кількості всіх компонентів:

$$\chi_1 = \frac{n_1}{\sum n_i}; \sum n_i = n_1 + n_2 + \dots n_i.$$

Вона також може бути виражена у відсотках.

Мольну частку розчиненої речовини в розчині з відомою масовою часткою легко визначити. Наприклад, для 8% розчину Na_2SO_4 ($M = 142$ г/моль):

$$\chi_1 = \frac{8}{142} : \left(\frac{8}{142} + \frac{92}{18} \right) = \frac{0,056}{0,056 + 5,05} = 0,011 = 1,1\%.$$

Молярна концентрація або молярність (C_M або M) – число молей розчиненої речовини у 1 літрі розчину (моль/л).

Приклад 7. Скільки грамів КОН міститься у 500 мл 5 М розчину?

Рішення. 5 М розчин – це 5 моль КОН в 1 л розчину. $M_{\text{КОН}} = 56$ г/моль. Складаємо пропорцію:

1 л розчину – 5·56 г речовини

0,5 л – x г

$$x = 0,5 \cdot 5 \cdot 56 = 140 \text{ г КОН.}$$

Молярна концентрація еквівалента, або нормальність (C_n , або N) – кількість (моль) еквівалентів розчиненої речовини в 1 л розчину.

Молярна концентрація еквіваленту вимірюється у моль-екв/л і позначається за допомогою символу n . Вона широко використовується в хімії. Кількість речовини еквівалентів дорівнює:

$$n_{\text{ек}} = \frac{m_p}{M_{\text{ек}}},$$

де m_p – маса речовини, $M_{\text{ек}}$ – молярна маса еквіваленту речовини.

Молярна маса еквіваленту елементу – це така кількість елементу, яка сполучається з 1,008 ваговими частинами Гідрогену або з 8,0 ваговими частинами Оксигену чи заміщує їх у хімічних сполуках.

Молярна маса еквіваленту кислоти – це така кількість кислоти, яка містить один моль еквівалентів Гідрогену, здатного заміщатись металом, і дорівнює

$$M_{\text{ек}} = \frac{M_{\text{кислоти}}}{z},$$

де z – основність кислоти.

Молярна маса еквіваленту основи – це така кількість основи, яка містить один моль еквівалентів гідроксид-іонів, здатних заміщатись на кислотні залишки.

$$M_{\text{ек(основи)}} = \frac{M_{\text{основи}}}{z},$$

де z – кислотність основи.

Молярна маса еквіваленту солі:

$$M_{\text{ек(солі)}} = \frac{M_{\text{солі}}}{z},$$

де z – кількість атомів металу, помножена на валентність металу.

Приклад 8. Скільки грамів сульфату алюмінію потрібно взяти для приготування 200 мл 0,5Н розчину? (У даному випадку мається на увазі нормальність щодо реакцій повного обміну іонів).

Рішення. 0,5Н розчин – це означає, що в 1 літрі розчину міститься 0,5 моль еквівалента речовини:

$$M_{\text{ек(солі)}} = \frac{M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}}{\text{заряд катіону} \cdot \text{число катіонів}} = \frac{342}{3 \cdot 2} = \frac{57\text{г}}{\text{моль}}.$$

Складаємо пропорцію:

1 л розчину – 0,5 · 57 г

0,2 л – X г ,

$X = 0,2 \cdot 0,5 \cdot 57 = 5,7$ г $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Титр (Т) – маса розчиненої речовини в 1 мл розчину (г/мл):

$$T = \frac{m}{V}$$

Знаючи нормальність розчину, титр можна розрахувати за формулою:

$$T = \frac{C_H \cdot M_{\text{ек}}}{1000}$$

Моляльна концентрація, або моляльність (C_m), – кількість (моль) розчиненої речовини в 1000 г чистого розчинника (моль/кг).

Приклад 9. Знайти молярність, нормальність, моляльність та титр розчину H_2SO_4 з часткою кислоти 15 % ($\rho = 1,1$ г/мл).

Рішення. Щоб знайти молярність та нормальність розчину, треба знайти, скільки речовини розчинено у 1 л розчину. Маса розчину:

$$m_{\text{р-на}} = V \cdot \rho = 1000 \cdot 1,1 = 1100 \text{ г.}$$

1100 г розчину – 100 %

$$X_{\text{г}} - 15 \%, X = \frac{1100 \cdot 15}{100} = 165 H_2SO_4.$$

$M(H_2SO_4) = 98$ (г/моль);

$$M_{\text{ек}}(H_2SO_4) = \frac{M}{\text{число атомів H}} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль} - \text{екв.}$$

Відповідно,

$$C_M = m/M = 165/98 = 1,68 \text{ моль/л}$$

$$C_H = m/M_{\text{ек}} = 165/49 = 3,37 \text{ моль} - \text{екв/л}$$

$$T = m/V = 165/1000 = 0,165 \text{ моль/л}$$

Для знаходження моляльності розчину знайдемо масу H_2SO_4 , що припадає на 1000 г H_2O . 15% розчин – це:

85 г H_2O – 15 г H_2SO_4

1000 г H_2O – X

X = 176,5 г.

Відповідно, $C_m = m/M = 176,5/98 = 1,8$ (моль/кг розчинника).

Приклад 10. Для нейтралізації 42 мл H_2SO_4 потрібно додати 14 мл 0,3N розчину лугу. Визначити молярність розчину H_2SO_4 .

Рішення. Оскільки, згідно із законом еквівалентів, речовини взаємодіють в еквівалентних кількостях, то можна використовувати таку рівність:

$C_{H1} \cdot V_1 = C_{H2} \cdot V_2$ (де C_{H1} і C_{H2} – молярні еквівалентні концентрації розчинів, а V_1 та V_2 – об'єми).

Таким чином, $C_{\text{Hк-ти}} \cdot 42 = 0,3 \cdot 14$; звідси $C_{\text{Hк-ти}} = (0,3 \cdot 0,14) / 42 = 0,1$ N.

Оскільки $M_{\text{ек}}(H_2SO_4) = M/2$, тобто 0,5 моль, то молярність (C_M) кислоти становить $0,1 \cdot 0,5 = 0,05$ моль/л.

4.3 Термодинаміка розчинення та розчинність

Процес розчинення пов'язаний з дифузією, тобто з самовільним розподілом частинок однієї речовини між частинками іншої.

В результаті зміни структури компонентів, при переході з індивідуального стану в розчин, а також в результаті взаємодій, які при цьому відбуваються, має місце зміна властивостей системи. На це вказує, зокрема, наявність теплових (ΔH) та об'ємних (ΔV) ефектів при розчиненні.

Розчинення можна розглядати як сукупність фізичних і хімічних явищ, з яких можна виділити три основні процеси:

а) руйнування хімічних і міжмолекулярних зв'язків у газах, рідинах або твердих речовинах, що розчиняються, вимагає витрат енергії та відбуваються зі збільшенням хаосу ($\Delta H_1 > 0$, $\Delta S > 0$);

б) хімічна взаємодія розчинника з розчинною речовиною з утворенням нових сполук – сольватів (або гідратів) – що супроводжується виділенням енергії та зменшенням хаосу ($\Delta H_2 < 0$, $\Delta S < 0$);

в) самовільне перемішування розчину та рівномірний розподіл сольватів (гідратів) у розчиннику, пов'язане з дифузією та потребує витрати енергії ($\Delta H_3 > 0$, $\Delta S > 0$).

Сумарний тепловий ефект процесу розчинення

($-Q = \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$) може бути позитивним (ендотермічний розчинення) і негативним (екзотермічне розчинення), причому ΔH_3 зазвичай значно менше інших ефектів; ентропія також може зростати чи зменшуватися.

Таким чином, процес розчинення можна записати як



Розчинення протікає самовільно ($G < 0$) аж до насичення розчину. Коли $\Delta H = T\Delta S$ (тобто $\Delta G = 0$), система опиняється в стані істинної рівноваги. Розчин стає насиченим. В таких системах невизначено довго можуть співіснувати без будь-яких змін розчин і надлишок речовини, що розчиняється. Рівноважний стан може бути порушений тільки внаслідок зміни температури, тиску чи введення інших речовин.

Розчинність даної речовини дорівнює її концентрації у насиченому розчині.

Розчинення кристалічних речовин часто йде з поглинанням теплоти ($\Delta H > 0$ – витрата енергії на розрив хімічних зв'язків) і зазвичай супроводжується зростанням ентропії ($\Delta S > 0$ – збільшення числа частинок). Відповідно до рівняння Гіббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ самовільному перебігу процесу розчинення кристалічних речовин у воді сприяють високі температури. Однак розчинність деяких солей (наприклад: $FeSO_4 \cdot H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot H_2O$, Na_2SO_4) знижується зі збільшенням температури, оскільки $\Delta S < 0$ при утворенні гідратів.

Розчинення газів у воді йде із виділенням теплоти ($\Delta H < 0$) і зменшенням ентропії ($\Delta S < 0$), тому, згідно з рівнянням Гіббса, мимовільному перебігу процесу розчинення газів у воді сприяють низькі температури.

Наприклад, зменшення розчинності кисню у воді з підвищенням температури - один з небажаних ефектів, які називаються «тепловим забрудненням» озер та струмків. Цей ефект має особливо серйозне значення для глибоких озер. Щільність теплої води менша за щільність холодної, тому тепла вода залишається на поверхні і не перемішується з холодною. Це ускладнює розчинення кисню у глибоких шарах води і таким чином надає згубний вплив на всі форми життя у воді.

Розчинність газів у рідинах збільшується з підвищенням тиску. (Це знаходить практичне застосування у виробництві газованої води). Розчинність рідин у рідинах зазвичай збільшується з підвищенням температури та майже не залежить від тиску.

На розчинність впливає природа розчинника. Найбільша розчинність досягається тоді, коли «подібне розчиняється в подібному», – цей закон встановлений ще алхіміками. Так, наприклад, неполярні або малополярні сполуки добре розчиняються у неполярних або малополярних розчинниках і менш розчинні у високополярних розчинниках. Оксид вуглецю CO – малополярне з'єднання – добре розчиняється в бензолі, молекули якого неполярні, і обмежено розчиняється у воді – сильнополярному розчині тілі. Вода є добрим розчинником полярних сполук та з'єднань з іонним типом зв'язку.

Сторонні речовини також впливають на розчинність, оскільки зв'язують розчинник, зменшуючи його концентрацію. Цим пояснюється «ефект висолювання», що полягає в тому, що з насиченого розчину випадає осад при додаванні до нього сторонньої речовини.

4.4 Властивості розбавлених розчинів неелектролітів

Властивості розчину завжди відрізняються від властивостей кожного з компонентів. Це пов'язано з характером взаємодії між компонентами і, з іншого боку, зі зменшенням концентрації кожної з речовин при розподілі в ній іншої речовини. Вплив цих факторів посилюється зі зростанням концентрації розчинів.

Розведені розчини наближаються до ідеальних. Розчини називають **ідеальними**, якщо утворення таких розчинів не супроводжується тепловими та об'ємними ефектами ($\Delta H = 0$, $\Delta V = 0$), а процес йде ($\Delta G < 0$) за рахунок збільшення ентропії ($\Delta S > 0$). У таких розчинах частинки розчиненої речовини знаходяться на великій відстані один від одного та їх взаємний вплив відсутній, а розчинник не змінює своїх властивостей.

Ідеальних розчинів у природі немає, але багато з них наближаються за своїми властивостями до ідеальних. Показано, що властивості ідеальних рідких розчинів, аналогічно властивостям газових сумішей, виходять додаванням властивостей компонентів, тобто є адитивними.

Іншими словами, властивості ідеальних рідких розчинів залежать тільки від концентрації розчиненої речовини та природи розчинника і практично не залежать від природи розчинених речовин. Такі властивості зазвичай називають колігативними (колективними). Розглянемо чотири такі властивості.

1. Зниження тиску пари розчинника над розчином. Перший закон Рауля. Тиск насиченої пари є дуже важливою властивістю розчинів, з яким пов'язаний і ряд інших властивостей. У результаті природного випаровування над рідиною утворюється пара. Одночасно з ним протікає екзотермічний процес конденсації. За певних умов встановлюється рівновага ($\Delta G = 0$), яка при даній температурі характеризується тиском насиченого пара (рис. 4.1).

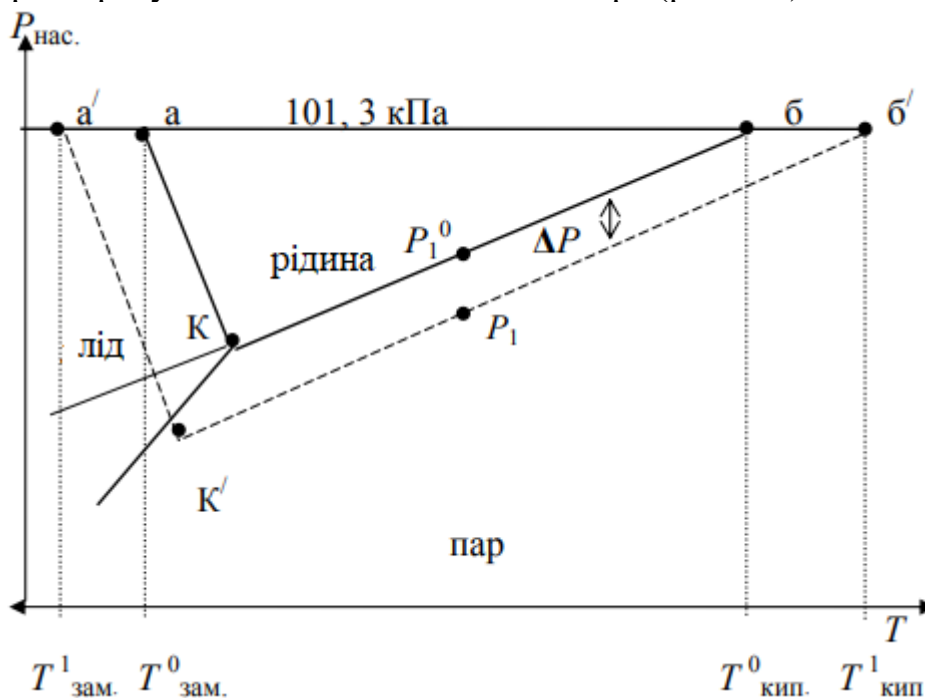


Рис. 4.1. Діаграма стану води (схема) та вплив на неї розчинення нелетючої речовини (переривчаста лінія)

При розчиненні нелетючого компонента в цьому розчиннику його концентрація зменшується, і в результаті зменшується число молекул розчинника, що переходять у пару. Це викликає порушення рівноваги рідина-пар у бік процесу конденсації, і тиск пара над розчином знижується.

Отже, тиск насиченої пари розчинника над розчином (P_1) завжди менше, ніж над чистим розчинником (P_1^0) (див. рис. 4.1).

Зниження тиску пари буде тим більше, чим більше концентрація (мольна частка χ_2) розчиненої речовини в розчині:

$$\Delta P = P_1^0 \cdot \chi_2 \text{ або } \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = \chi_2$$

де $\chi_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cdot \frac{M_1}{M_2}$, m_1 , m_2 – маси розчинника та розчиненої речовини (г) відповідно; M_1 та M_2 – молярні маси (г/моль).

Перший закон Рауля: відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином рівно мольної доле розчиненої речовини.

Приклад 11. Є 30% розчин глюкози ($C_6H_{12}O_6$). Наскільки знизиться тиск парів над розчином, якщо тиск чистої води при 25 °С дорівнює 23,8 мм рт. ст.?

Рішення. Згідно з першим законом Рауля відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює мольній частці розчиненого речовини у розчині. Знайдемо мольну частку речовини. Отже,

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{30}{180} = 0,17 \text{ моль } (C_6H_{12}O_6); n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{70}{18} = 3,37 \text{ моль } (H_2O)$$

(30% розчин – це 30 г розчиненої речовини і 70 г розчинника. Молярна маса глюкози дорівнює 180 г/моль, а молярна маса води – 18 г/моль);

$$\Delta P = 23,8 \cdot \frac{0,17}{0,17 + 3,37} = 2,7 \text{ мм. рт. ст.}$$

2. Температура кипіння ($T_{\text{кип}}$). $T_{\text{кип}}$ прямо пов'язана з тиском насиченої пари над рідиною. Будь-яка рідина починає кипіти при температурі, при якій тиск її насиченої пари досягає величини зовнішнього тиску На рис. 4.1 показано діаграму стану води. На ній у координатах **РТ** нанесені лінії, точки яких показують рівноважні Р і Т між фазами рідина-лід (**АК**), рідина-пар (**БК**) і пар-лід (**КК'**). Точка **К** – потрійна точка системи, яка вказує Р і Т, за яких у рівновазі перебувають усі три фази.

Оскільки тиск пари розчинів, відповідно до першого закону Рауля, знижується, то, як видно з рис. 4.1, лінія (**Кб**) зміщується вниз паралельно до самої себе; це призводить до зміщення точки кипіння від б до б' та температури кипіння до $T_{\text{кип}}^1$ пропорційно концентрації розчиненої речовини, т. е. розчин завжди кипить при вищій температурі, ніж чистий розчинник (**перше слідство із закону Рауля**).

Другий закон Рауля для кипіння розчину: підвищення температури кипіння розчину ($\Delta T_{\text{кип}}$) пропорційно моляльності розчину (C_m):

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_e \cdot C_m,$$

де $\Delta T_{\text{кип}} = (T^1 - T^0)$; C_m – моляльність; K_e – ебуліоскопічна постійна розчинника,

$$C_m = \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1},$$

де m_1 , m_2 – маси (г) розчинника та розчиненої речовини відповідно; M_2 – молярна маса розчиненої речовини, в г/моль.

Для води $K_e = 0,52$ (К · кг)/моль. Це означає, що розчини, що містять по 1 моль неелектроліту на 1 кг води, кипіли б при 100,52 °С, якби розчини такої концентрації були б ідеальними. Насправді такі концентровані розчини помітно відхиляються від **закону Рауля**, тому ебуліоскопічні постійні розчинників визначають методом екстраполяції.

3. Температура замерзання ($T_{\text{зам}}$). З діаграми стану води (див. рис. 4.1) видно, що зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином зміщує і потрійну точку в положення **К'**. Так як рівновага між рідиною і твердою фазою

майже залежить від концентрації, то лінія (Ка) зміщується паралельно самої собі і точка замерзання а перетворюється на точку а'. Відповідно температура замерзання $T_{\text{зам}}$ знижується пропорційно (як і $T_{\text{кип}}$) концентрації: зниження температури замерзання розчинів ($\Delta T_{\text{зам}}$) пропорційно концентрації розчинених речовин:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_k \cdot C_m,$$

де $\Delta T_{\text{зам}} = (T^1 - T^0)$; C_m – молярність; K_k – криоскопічна постійна розчинника, для води вона дорівнює 1,85 (К · кг)/моль. Криоскопічні постійні розчинники також знаходяться методом екстраполяції.

K_e і K_k залежать від природи розчинника і не залежать від природи реагуючих речовин (табл. 4.1).

Таблиця 4.1 – Криоскопічні та ебуліоскопічні постійні деяких розчинників

Розчинник		K_e	K_k	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{зам}}, ^\circ\text{C}$
Формула	Назва				
H ₂ O	Вода	0,52	1,85	100	0,0
C ₆ H ₆	Бензол	2,53	5,12	80,1	5,5
C ₂ H ₅ OH	Етанол	1,22	1,99	78,4	-11,4

Приклад 12. При якій температурі кипітиме і замерзатиме 30% розчин глюкози?

Рішення. Відповідно до виразів:

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_e \cdot \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1} = \frac{0,52 \cdot 30 \cdot 1000}{180 \cdot 70} = 1,23 \text{ } ^\circ\text{C};$$

$$t_{\text{кип}} = 100 + 1,23 = 101,23 \text{ } ^\circ\text{C};$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_k \cdot \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1} = \frac{1,86 \cdot 30 \cdot 1000}{180 \cdot 70} = 4,4 \text{ } ^\circ\text{C};$$

$$t_{\text{зам}} = 0 - 4,4 = -4,4 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Використовуючи рівняння **першого закону Рауля**, можна визначити молярну масу речовини. Для цього експериментально визначають підвищення температури кипіння або зниження температури замерзання розчину.

4. Четверта колігативна властивість відноситься до осмосу – явища односторонньої дифузії через напівпроникну перегородку, що розділяє розчин і чистий розчинник або два розчину різної концентрації. Такі перегородки (плівки) широко поширені в живій (стінки кишків та сечового міхура) та неживій природі (цеоліти); вони пропускають молекули або іони тільки певного розміру. Наприклад, тонкі біологічні мембрани, що відокремлюють клітини і розділяючи частини клітин, здатні пропускати молекули води, але не пропускають більші молекули цукру, білків та гідратовані іони.

Осмотичний осередок (див. рис. 4.2) являє собою два об'єми, розділені напівпроникною перегородкою. В одному з обсягів знаходиться розчинник (наприклад, вода), в іншому – розчин. Їх поділяє напівпроникна перегородка. В результаті односторонньої дифузії розчинник переходить в об'єм розчину, розбавляючи його. Це явище створює тиск, який можна визначити за висотою стовпа розчину h . Однак точне значення осмотичного тиску визначається в експерименті, в якому рівні об'єми 1 і 2 встановлюють однаковими за допомогою зовнішнього тиску P , який у цьому випадку точно дорівнює осмотичному тиску розчину цієї концентрації.

Осмотичний тиск зростає із збільшенням концентрації розчиненої речовини та температури, якщо через перегородку дифундує лише розчинник. Голландський фізико-хімік Вант-Гоффа припустив, що для осмотичного тиску можна застосувати рівняння стану ідеального газу, а саме: осмотичний тиск розчину дорівнює такому тиску, яке створювало б розчинена речовина в об'ємі розчину, якби воно знаходилося в газоподібному стані (**принцип Вант-Гоффа**):

$$P_{\text{осм}} = R \cdot T \cdot C_m,$$

де C_m – молярна концентрація розчину (число моль речовини на 1 л розчину); R – універсальна газова постійна; T – абсолютна температура.

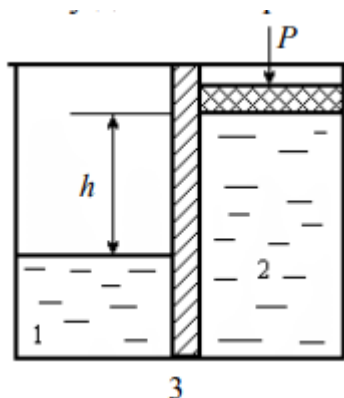


Рис. 4.2. Осмотичний осередок: 1 – розчинник (H₂O); 2 – розчин; 3 – напівпроникна перегородка

Осмоз відіграє дуже важливу роль у біологічних процесах, забезпечуючи надходження води в клітини та інші структури. Розчини з однаковим осмотичним тиском називаються ізотонічними.

Якщо осмотичний тиск вище внутрішньоклітинного, то він називається гіпертонічним, якщо нижче внутрішньоклітинного – гіпотонічним.

У техніці використовують зворотний осмос, що відбувається при застосуванні до розчину тиску, що перевищує осмотичний. Тоді через підлозі проникну перегородку видавлюється чистий розчинник. Зворотний осмос застосовується для очищення стічних вод і опріснення морської води.

Приклад 13. Чому дорівнює при температурі $-7,5$ °C осмотичний тиск розчину, 1,5 л якого містить 276 г гліцерину C₃H₈O₃?

Рішення. Відповідно принципу Вант-Гоффа

$$P_{\text{осм}} = R \cdot T \cdot C_m$$

Знайдемо, скільки г гліцерину міститься в 1 л розчину:

в 1,5 л розчину міститься 276 г гліцерину

$$\frac{1 \text{ л}}{1,5} - X \text{ г}$$

$$X = \frac{276}{1,5} = 184 \text{ г/л, що складає } C_m = \frac{184}{92} = 2 \frac{\text{моль}}{\text{л}} = 2 \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3$$

(92 г/моль – це молярна маса гліцерину). Звідси

$$P_{\text{осм}} = 8,31 \cdot 265,5 \cdot 2 \cdot 10^3 = 4413 \cdot 10^3 \text{ Па.}$$

Зміна колігативних властивостей розчинів зі зміною концентрації використовується на практиці: для зниження температури за мерзання рідин (наприклад, антифриз – розчин-теплоносіє для охолодження двигунів), а також для розрахунку деяких властивостей розчинів, розчинників та розчинених речовин. Наприклад, за будь-яким із чотирьох властивостей можна визначити молекулярну масу розчиненої речовини. Із **першого закону Рауля** отримуємо:

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_e \cdot \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1}, \text{ звідки } M_2 = \frac{K_e \cdot m_2 \cdot 1000}{\Delta T_{\text{кип}} \cdot m_1} \left(\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right);$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_k \cdot \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1}, M_2 = \frac{K_k \cdot m_2 \cdot 1000}{\Delta T_{\text{зам}} \cdot m_1} \left(\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right);$$

$$P_{\text{осм}} = R \cdot T \cdot C_m = \frac{m}{M \cdot V} RT, M = \frac{m}{P_{\text{осм}} \cdot V} RT \left(\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right);$$

$$\Delta P = P_1^0 \cdot \chi_2, \quad M_2 = \frac{(P_1^0 - \Delta P) \cdot m_2}{\Delta P \cdot \chi_2} \left(\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right),$$

де m_2 та m_1 – маси речовини та розчинника (г); M_2 – молярна маса розчиненої речовини; V – об'єм розчину (л). Слід, однак, відзначити, що знайдені за цими формулами величини не є точними, оскільки формули вірні для ідеальних розчинів (подібних до газових розчинів); насправді розчини відхиляються від ідеальних, причому тим більше, чим більша їхня концентрація.

Приклад 14. 0,25 г нелетючого неелектроліту з невідомою молекулярною масою розчинили в 40 г чотирихлористого вуглецю CCl_4 . Температура кипіння отриманого розчину на $0,357^\circ\text{C}$ вище, ніж у розчинника (CCl_4). Обчисліть молекулярну масу розчиненої речовини ($K_e(\text{CCl}_4) = 5,3$).

Рішення. Оскільки йдеться про підвищення температури кипіння розчину, скористаємось рівнянням

$$M_2 = \frac{K_e \cdot m_2 \cdot 1000}{\Delta T_{\text{кип}} \cdot m_1} = \frac{5,3 \cdot 0,25 \cdot 1000}{0,357 \cdot 40} = 92,78 \left(\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right).$$

4.5 Властивості розчинів електролітів

4.5.1 Характеристики розчинів електролітів та їх колігативні властивості

Якщо розчин має більшу електропровідність, ніж чистий розчинник, то це – розчин електроліту. Електроліти - це речовини, розчини яких, на відміну від

розчинів неелектролітів, проводять електричний струм, оскільки в розчинах електролітів є рухомі заряджені частинки (іони). Процес розпаду речовини на іони при розчиненні називається електролітичною дисоціацією.

Основні положення теорії електролітів описуються **теорією електролітичної дисоціації** (С. Арреніус, 1887) і **теорією сильних електролітів**:

1) при розчиненні речовина повністю або частково розпадається на іони, що і збільшує електропровідність розчинів у порівнянні з розчинником;

2) іони в розчині утворюють іоносольвати (іоногідрати) за допомогою сил різної природи – від донорно-акцепторних до вандерваальсових; при цьому концентрація вільного розчинника у розчині зменшується;

3) сильно розведені розчини електролітів у багатьох випадках поведуться як ідеальні, їх властивості визначаються переважно числом частинок у розчині та не залежать від природи цих частинок;

4) в концентрованих розчинах має місце відхилення від властивостей ідеальних розчинів через сильну взаємодію протилежно заряджених іонів, які утворюють складні частинки – нею тральні та заряджені, що зменшує кількість частинок у порівнянні з тим, що вийшло при дисоціації.

Провідність розведених розчинів та розчинів слабких електролітів пропорційна концентрації іонів. Тому, вимірюючи електропровідність розчинів, судять про їх властивості, що залежать від концентрації іонів.

Кількісною характеристикою процесу дисоціації є **ступінь електролітичної дисоціації (α)**:

$$\alpha = \frac{\text{Кількість молекул, які розпалтєся на іони}}{\text{загальна кількість розчинених молекул}}$$

Ступінь дисоціації виражається в долях одиниці або у відсотках. При повній дисоціації $\alpha = 1$, при частковій дисоціації $0 < \alpha < 1$ і для неелектролітів $\alpha = 0$. Залежно від значення ступеню дисоціації всі електроліти умовно поділяють на три групи:

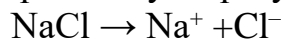
- 1) сильні електроліти, якщо $\alpha > 30\%$;
- 2) електроліти середньої сили, якщо $3 < \alpha < 30\%$;
- 3) слабкі електроліти, якщо $\alpha < 3\%$.

Ступінь електролітичної дисоціації залежить від ряду факторів:

- природи розчиненого компоненту; – природи розчинника;
- концентрації;
- температури;
- наявності однойменних іонів.

Для пояснення впливу природи розчиненої речовини і розчинника на проходження електролітичної дисоціації розглянемо механізм цього процесу для сполук із різним типом хімічного зв'язку, зокрема, речовин з іонним і ковалентним полярним зв'язком. При розгляді електролітичної дисоціації іонних сполук, наприклад NaCl, потрібно врахувати, що між іонами, розташованими на

поверхні кристалу, і диполями води виникає більш сильна взаємодія ніж взаємодія між іонами речовини в кристалічній решітці. Внаслідок цього іони дифундують у розчинник, цілком при цьому гідратуючись (рис. 4.3).



У розчинниках менш полярних, ніж вода, взаємодія диполів розчинника з іонами розчиненої речовини набагато слабша. Тому розклад молекул на іони в малополярних розчинниках (ефірі, бензолі) не спостерігається. Для розгляду можливості перебігу зворотнього процесу – моляризації (утворення з іонів недисоційованих молекул) – рекомендується скористатися законом Кулона, за яким сила взаємодії між частинками (F) залежить від діелектричної проникності середовища (ϵ):

$$F = \frac{q_1 q_2}{\epsilon r^2},$$

де q_1 і q_2 – заряди частинок, а r – відстань між ними. Для води $\epsilon = 81$, це значить, що у водному розчині сили притягання між іонами Na^+ та Cl^- у 81 раз менше, ніж у кристалі, де $\epsilon = 1$. Звідси висновок: у водних розчинах іонних сполук утворення молекул (кристалічних структур) практично неможливе. Всі іонні сполуки відносять до сильних електролітів, їх електролітична дисоціація протікає майже повністю.

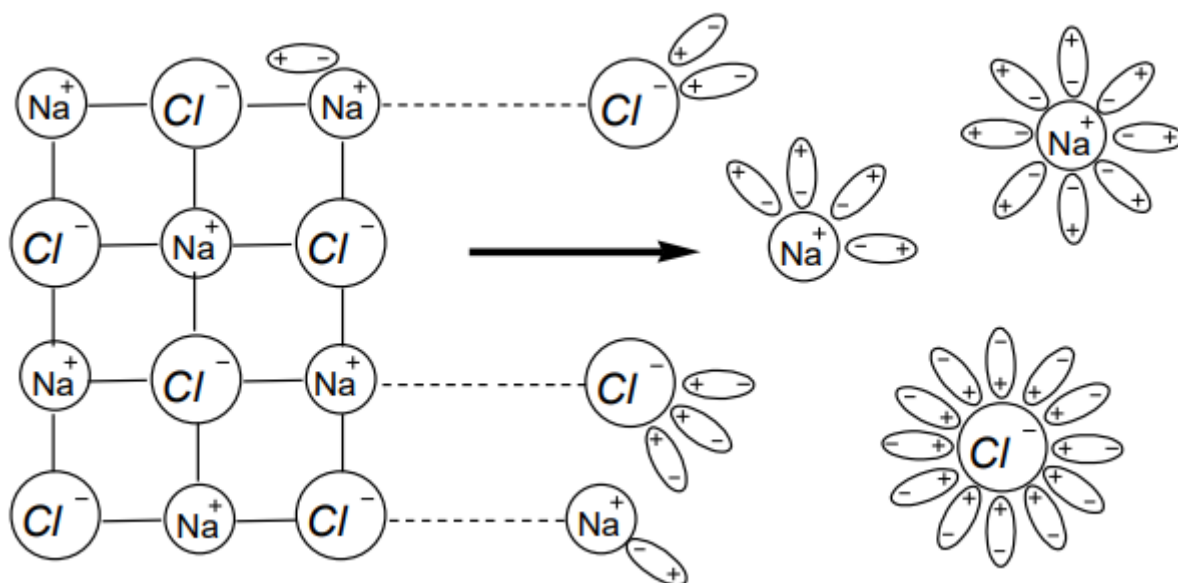
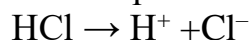


Рис 4.3 Схеми процесу електролітичної дисоціації NaCl

На рисунку 4.3 зображена схема процесу електролітичної дисоціації, яка виражається наступним рівнянням:

Розглянемо електролітичну дисоціацію сполук з ковалентним полярним хімічним зв'язком на прикладі молекули HCl , в якій при розчиненні під впливом диполів води міцність зв'язків $\text{H}-\text{Cl}$ буде зменшуватися; утвориться перехідний стан, що включає в себе диполь HCl з послабленим зв'язком $\text{H}-\text{Cl}$ і орієнтовані

навколо нього молекули води. Далі зв'язок **H–Cl** розривається і утворюються гідратовані іони **H⁺** і **Cl⁻**. Рівняння електролітичної дисоціації:



У випадку сполук з ковалентним полярним зв'язком необхідно врахувати можливість процесу моляризації. Ймовірність його буде тим більшою, чим міцніше зв'язані іони у вихідній молекулі, тобто чим менш полярний зв'язок у речовині, що розчиняється. У більшості випадків положення рівноваги між молекулярною формою речовини і його іонами у розчині залежить від співвідношення двох величин:

- 1) енергії зв'язку між атомами в молекулі (**E₁**)
- 2) енергії сольватацій цих молекул (**E₂**)

Якщо **E₁ < E₂** то переважає процес моляризації, тобто речовина в розчині знаходиться переважно у виді молекул і відноситься до слабких електролітів. Наприклад, при розчиненні **HCl** у воді переважає процес дисоціації, **HCl** – сильний електроліт; при розчиненні оцтової кислоти **CH₃COOH** у воді переважає процес моляризації, тому **CH₃COOH** – слабкий електроліт:

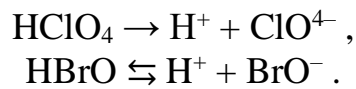


При написанні рівняння дисоціації після формули речовини для сильного електроліту пишемо \rightarrow , вказуючи на повноту проходження розкладу на іони, для слабого електроліту пишемо \rightleftharpoons , що вказує на зворотність такого процесу.

Ступінь дисоціації залежить від природи розчиненої речовини і визначається типом хімічного зв'язку: **чим більше полярність зв'язку, тим у більший мірі дисоціює речовина, тим більший ступінь її дисоціації.**

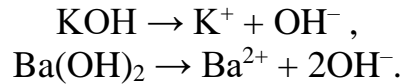
Речовини з іонним і ковалентним полярним зв'язком відносяться до сильних електролітів, з ковалентним малополярним зв'язком – до слабких електролітів, а речовини з неполярним зв'язком – до неелектролітів. Переважна більшість солей як неорганічних, так і органічних кислот відносяться до сильних електролітів. Виняток складають галогеніди меркурію(II) і кадмію, меркурій(II) ціанід, ферум(III) роданід. Кислоти й основи в залежності від природи хімічного зв'язку належать як до сильних, так і до слабких електролітів (табл. 4.2).

При складанні рівняння електролітичної дисоціації, необхідно звернути увагу на характер хімічного зв'язку в речовині. При розчиненні речовин у воді електролітична дисоціація відбувається в першу чергу за місцем іонного або сильно полярного зв'язку, розрив мало полярних або не полярних зв'язків не відбувається. З цього виходить, що встановлення характеру зв'язку в такій сполуці є важливим. У гідроксидах, що містять угруповання **E–O–H**, при електролітичній дисоціації може відбуватися розрив зв'язку **E–O** або зв'язку **O–H**. Напрямок дисоціації залежить від відносної полярності цих зв'язків, а полярність зв'язку визначається природою елементу **E**. Якщо елемент утворює багатозарядні іони з малим радіусом, то в гідроксиді зв'язок **E — O** є малополярним, а зв'язок **O — H** більш полярним. Тому при дисоціації гідроксиду такого типу відривається протон **H⁺**, і даний гідроксид виявляє кислотні властивості, наприклад:

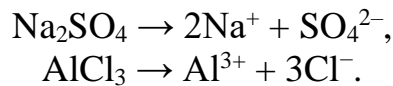


Гідроксиди такого характеру утворюють елементи VII, VI та V груп періодичної системи, виявляючи високий ступінь окиснення.

Навпаки, у випадку елементів, що утворюють низькозарядні іони з великим радіусом, полярність зв'язку **O — H** виявляється більшою, у порівнянні з полярністю зв'язку **E — O**. При дисоціації гідроксидів цих елементів відривається група **OH⁻**, тобто дані гідроксиди виявляють основні властивості, наприклад:



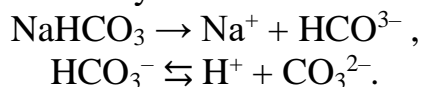
Гідроксиди основного характеру утворюють лужні та лужноземельні елементи, а також деякі метали в низьких ступенях окиснення. При дисоціації середніх солей, де найбільший полярний зв'язок між іонами металу та кислотним залишком, у розчинах утворюються катіони металу й аніони кислотних залишків, наприклад:



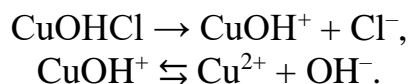
Таблиця 4.2. Залежність типу електроліту від характеру хімічного зв'язку

Тип хімічного зв'язку		
Іонний, ковалентний полярний	Ковалентний малополярний	Ковалентний неполярний
Електроліти		Неелектроліти
Сильні електроліти $\alpha > 30\%$	Слабкі електроліти $\alpha < 3\%$	Неелектроліти $\alpha = 0$
а) Водорозчинні солі б) Сильні кислоти (HCl, HBr, HI, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄ та ін.) в) Луги (LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, FrOH, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂, TlOH)	а) Деякі солі (HgCl₂, PbCl₂, Hg(CN)₂, Fe(CSN)₃) б) Слабкі кислоти (HClO, H₂S, H₂SO₃, H₂SiO₃, CH₃COOH, HCN та ін.) в) Слабкі основи (NH₄OH, Fe(OH)₃, Al(OH)₃ та ін.)	а) Прості речовини б) Більшість органічних сполук (крім органічних кислот, основ, спиртів).

При дисоціації кислих і основних солей, крім катіонів металу й аніонів кислотного залишку, в розчинах утворюються ще, протони H^+ і гідроксильні іони OH^- відповідно. Наприклад, у розчині кислої солі натрій гідрокарбонату спочатку відбувається повна дисоціація за місцем іонного зв'язку, потім часткова дисоціація за місцем полярного зв'язку:



Дисоціацію основної солі – купрум(II) гідроксохлориду можна зобразити такими рівняннями:



В усіх рівняннях електролітичної дисоціації сума зарядів іонів у продуктах дорівнює сумі зарядів у вихідних речовинах.

4.5.2 Вплив природи розчинника, концентрації і температури на ступінь дисоціації

Варто враховувати вплив природи розчинника на ступінь дисоціації, бо поведінка розчиненої в ньому речовини змінюється залежно від вибору розчинника. Що менша діелектрична проникність розчинника, то більші сили притягання між іонами (**закон Кулона**) і менша енергія сольватації. Отже, зменшення діелектричної проникності розчинника зменшує ступінь дисоціації. Наприклад, гідроген хлорид, розчинений у воді ($\epsilon = 81$) – сильний електроліт, в етиловому спирті ($\epsilon = 27$) – слабкий електроліт, а в CS_2 ($\epsilon = 2,6$) – неелектроліт.

Для з'ясування впливу концентрації на ступінь електролітичної дисоціації розглянемо дисоціацію слабого електроліту – оцтової кислоти CH_3COOH :



У цій рівноважній системі наявні молекули та іони. Якщо розбавити розчин, то в перший момент концентрація всіх частинок (молекул та іонів) зменшиться. Але за принципом Ле Шательє при зміні умов у рівноважній системі повинна відбутися зміна рівноваги в напрямку процесу зменшення такого впливу. Тому при розведенні рівновага зміститься в бік процесу, що йде зі збільшенням концентрації частинок, тобто в напрямку процесу дисоціації. Отже, при розведенні ступінь дисоціації електролітів збільшується. Розглядаючи вплив температури на ступінь дисоціації, варто врахувати, що розрив хімічних зв'язків при дисоціації, потребує затрати енергії, а при утворенні гідратів енергія виділяється. Тому тепловий ефект процесу дисоціації буде дорівнювати сумі цих двох теплових ефектів. У більшості випадків енергія гідратації менша за енергію зв'язку, тому електролітична дисоціація є ендотермічним процесом, а при збільшенні температури ступінь дисоціації збільшується. На дисоціацію слабких електролітів впливають однойменні іони.

У результаті дисоціації слабкого електроліту в розчині встановлюється рівновага (між молекулами та іонами), яку можна зсунути, змінюючи концентрацію іонів: збільшення концентрації одного з іонів утворених за рахунок дисоціації даного електроліту, призводить до зсуву рівноваги у бік недисоційованих молекул і одночасного зменшення концентрації іншого іона. Наприклад, якщо в розчин оцтової кислоти CH_3COOH , у якому встановлена рівновага, додати відповідну натрієву сіль CH_3COONa , то в розчині різко зросте концентрація іонів CH_3COO^- (це пов'язано з тим, що CH_3COONa – сильний електроліт). Рівновага дисоціації кислоти, у відповідності з принципом Ле Шательє, зміститься у бік недисоційованих молекул. Таким чином, якщо в розчин слабкого електроліту додати сильний електроліт з однойменним іоном, то ступінь дисоціації слабкого електроліту зменшується.

4.5.3 Константа дисоціації

Крім ступеня дисоціації (α) для електролітів є інша кількісна характеристика процесу дисоціації – константа дисоціації (K_d), яка є по суті константою рівноваги. Наприклад, для реакції дисоціації оцтової кислоти у водному розчині встановлюється рівновага



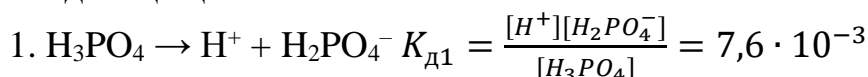
яке кількісно характеризується константою рівноваги (у цьому у випадку її називають константою дисоціації – K_d):

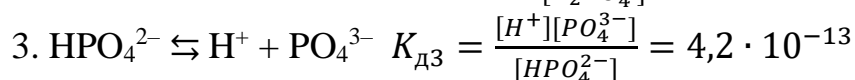
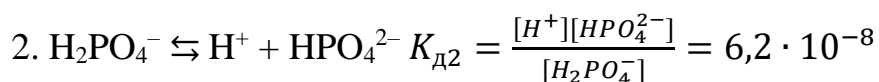
$$K_d = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

У чисельнику цього виразу – концентрації іонів, а в знаменнику – концентрація недисоційованих молекул. Як наслідок, що слабший даний електроліт, то меншою повинна бути рівноважна концентрація його іонів у розчині, і меншим значення константи дисоціації. Навпаки, що сильніший електроліт, то більше значення K_d .

Константа дисоціації є найважливішою характеристикою електролітів бо на відміну від ступеня дисоціації при будь-якій температурі не залежить від концентрації. Значення констант дисоціації різних електролітів наводяться в довідниках. Для визначення сили електроліту потрібно відшукати в довідника константу дисоціації цієї сполуки. Умовно вважають: якщо $K_d > 10^{-3}$, то даний електроліт сильний, якщо $K_d < 10^{-5}$, то електроліт слабкий. В інтервалі між цими значеннями знаходяться розміри констант дисоціації електролітів середньої сили.

Багатоосновні слабкі кислоти й багатокислотні слабкі основи дисоціюють за стадіями і кожна стадія характеризується своєю константою дисоціації. Наприклад, для трьохосновної ортофосфатної кислоти необхідно записати три рівняння дисоціації:





Перша константа дисоціації завжди більша, ніж наступні, бо відрив заряджених частинок (H^+ від кислот та OH^- від основ) відбувається легше від нейтральної молекули, ніж від протилежно зарядженого іона.

4.5.4 Зв'язок ступеня дисоціації та константи дисоціації (закон розведення В.Оствальда)

Між ступенем дисоціації та константою дисоціації існує залежність, що виражена в законі розведення. Якщо позначити загальну концентрацію слабкого електроліту, наприклад кислоти HA , через C (моль/л), то концентрація іонів H^+ і A^- дорівнює: $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = \alpha \cdot C$, а концентрація недисоційованої частини електроліту дорівнює $C - \alpha C$ (моль/л). Тоді константа дисоціації:

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1 - \alpha)} = \frac{C \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha)}$$

тоді при $\alpha \ll 1$, $K_{\text{д}} = C \cdot \alpha^2$, звідки $\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C}}$.

Ці вирази являють собою закон розведення Оствальда. Внаслідок цього закону зменшенні концентрації слабкого електроліту в 100 разів його ступінь дисоціації збільшується приблизно в 10 разів.

Закон розведення може бути застосований тільки для розведених розчинів слабких електролітів.

4.5.5 Електролітична дисоціація води. Водневий показник

Іонний добуток води. Особлива роль води в хімії визначається, зокрема, тим, що вона широко використовується для приготування розчинів та як середовище для проведення реакцій. Тому важливе значення має власна дисоціація води на іони:



Для цієї реакції $K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$.

Оскільки $[\text{H}_2\text{O}]$ – величина стала ($[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 55,56$ моль/л) і мало відрізняється від концентрації всіх (дисоціюючих і недисоціюючих) молекул води, її включають до константи, яку називають іонним добутком води ($K_{\text{в}}$)

$$K_{\text{д}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{в}}, \quad K_{\text{д}} = \frac{K_{\text{в}}}{55,56}.$$

Іонні добутки (ID) відрізняються від константи рівноваги на постійну величину і тому мають всі властивості константи рівноваги. Наприклад, ID не

залежать від концентрацій іонів: якщо концентрація одного з них збільшується, то іншого зменшується так, що ІД залишається незмінним. При 295 К іонний добуток води дорівнює 10^{-14} . Звідси

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_B} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Іонний твір, як і будь-яку константу рівноваги, можна знайти за термодинамічних даних ($\Delta G_{\text{дис}}^0$):

$$K_d = \exp \frac{-\Delta G_{\text{дис}}^0}{RT}.$$

Приклад 15. Яка концентрація OH^- -іонів в 0,01 М розчині HCl .

Рішення. У 0,01 М розчині сильного електроліту HCl міститься 0,01 моль/л іонів H^+ . Використовуючи вираз для ІД отримуємо

$$0,01 \cdot [OH^-] = 10^{-14},$$

$$\text{звідки } [OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

Водневий показник рН. Відповідно до теорії електролітичної дисоціації іони H^+ є носіями кислотних властивостей, а іони OH^- – основних. Кислотність або лужність водних розчинів може бути охарактеризована концентрацією іонів $[H^+]$ або $[OH^-]$. Для зручності замість концентрацій використовують їх від'ємні логарифми:

$$pH = -\lg [H^+] \text{ і } pOH = -\lg [OH^-]$$

Для чистої води $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ і $pH = pOH = 7$. Це нейтральне середовище і нейтральні розчини. Якщо у розчині $[H^+] > [OH^-]$, то $pH < 7$, а $pOH > 7$ – це кислі розчини; якщо $[H^+] < [OH^-]$, то $pH > 7$, а $pOH < 7$ – це лужні розчини. Очевидно, що

$$pH + pOH = 14.$$

Таким чином, можна сказати, що в шкалі рН від 0 до 7 кислі, а від 7 до 14 – лужні розчини (рис. 4.4.).

Концентрації іонів H^+ та OH^- , кислотність і лужність розчинів визначають або за допомогою хімічних індикаторів – органічних речовин, які змінюють своє забарвлення в певному інтервалі рН, або за допомогою спеціальних приладів – рН-метрів. Наприклад, лакмус має червоне забарвлення при $pH < 5$, а синє – при $pH > 8$; від 5 до 8 – діапазон переходу рН.

Приклад 16. Визначити рН та рОН 0,005 М розчину $Ca(OH)_2$.

Рішення. Оскільки луг двохосновний, то $[OH^-] = 2C_{\text{луги}} = 0,01$ моль/л. Знайдемо $[H^+]$ за формулою

$$K_B = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}, [H^+] = \frac{K_B}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

$pH = -\lg[H^+] = -\lg 10^{-12} = 12$, $pOH = K_B - pH = 14 - 12 = 2$.
Розчин лужний.

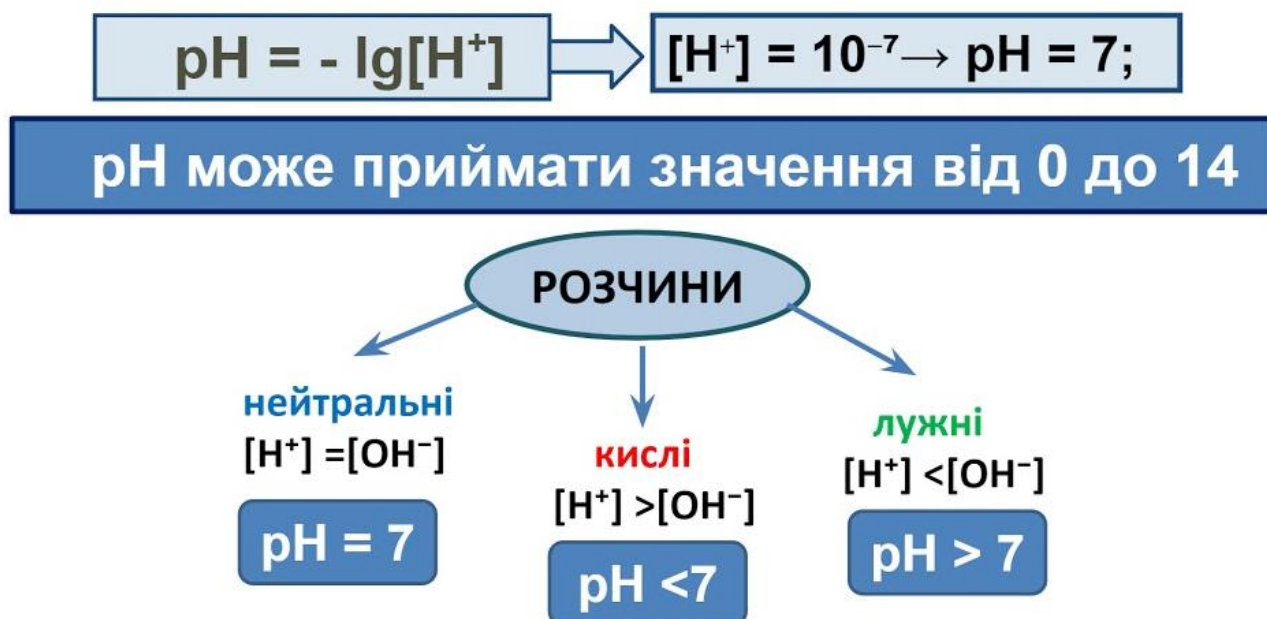
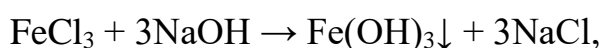


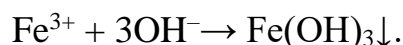
Рис. 4.4. Водний показник.

4.5.6 Іонообмінні реакції

Згідно з теорією електролітичної дисоціації, всі реакції у водних розчинах електролітів є реакціями між іонами. Вони мають назву іонних реакцій, а рівняння цих реакцій – іонних рівнянь. Вони простіші, ніж рівняння реакцій, записаних у молекулярній формі, і мають більш загальний характер. Наприклад, реакція взаємодії ферум(III) хлориду з натрій гідроксидом у молекулярній формі має вигляд:

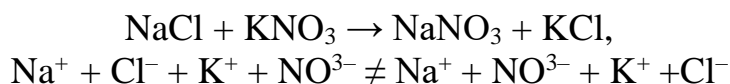


а у скороченому вигляді:



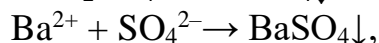
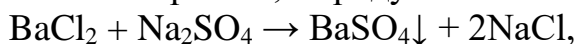
Як видно з цього рівняння, суть такої реакції зводиться до взаємодії іонів Fe^{3+} і OH^- , внаслідок чого утворюється осад ферум(III) гідроксиду.

Наступну реакцію записати в скороченому іонному вигляді не виявляється можливим, тому що з точки зору електролітичної дисоціації ця реакція не відбувається:

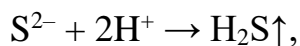
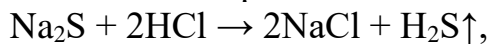


Однак внаслідок випарювання цього розчину виникатимуть нові хімічні зв'язки між іонами і утвориться суміш чотирьох солей: хлориди і нітрати натрію і калію.

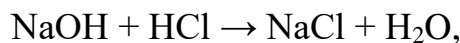
Якщо при проходженні іонних реакції не відбувається зміна зарядів іонів, то реакції мають назву іонно-обмінних. Такі реакції стають незворотними, якщо у взаємодію вступають сильні електроліти, а продуктами їх взаємодії є або осад:



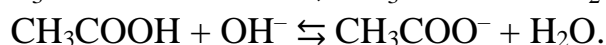
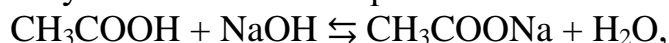
або малорозчинні у воді газоподібні речовини:



або слабкі електроліти:



Іонно-обмінні реакції можуть бути і зворотними, якщо у взаємодію зі слабким електролітом вступає сильний електроліт:



У цьому випадку після досягнення рівноваги в розчині одночасно будуть існувати чотири речовини: оцтова кислота, натрій ацетат, натрій гідроксид і вода.

4.5.7 Добуток розчинності

Переважає більшість речовин має обмежену розчинність у воді та інших розчинниках. Тому на практиці часто доводиться мати справу із системами, в яких у стані рівноваги знаходяться осад та насичений розчин електроліту.

Важкорозчинні електроліти при розчиненні повністю дисоціюють на іони (у розчині немає нейтральних молекул).

Наприклад, для важкорозчинної сполуки Ag_2CO_3 можна записати наступний оборотний процес:



а відповідна йому константа рівноваги буде називатися **добуток розчинності (ДР)**:

$$K = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = \text{ДР}_{\text{Ag}_2\text{CO}_3}.$$

Цей процес є гетерогенним, тому константа рівноваги визначається тільки добутком концентрацій іонів у розчині і залежить від концентрації твердого компонента.

Правила запису виразів для твору розчинності нічим не відрізняються від правил запису будь-яких виразів для K_p .

Добуток розчинності дорівнює добутку молярних концентрацій іонів, що беруть участь у рівновазі, кожна з яких зведена в ступінь, рівний стехіометричному коефіцієнту, при відповідному іоні в рівнянні рівноваги.

ДР тісно пов'язане з розчинністю (S , моль/л). Так, для електролітів, що мають катіони та аніони однакового заряду (AgCl , PbS та інші), вочевидь

$$S = \sqrt{\text{ДР}}, \text{ а } \text{ДР} = S^2.$$

У випадку різних зарядів катіона (n^+) та аніону (m^-)

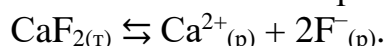
$$S = \sqrt[m+n]{\frac{ДР}{m^m \cdot n^n}}$$

Очевидно, що ПР, крім того, можна знайти по термодинамічних даними, оскільки

$$ДР = K_p = \exp - \frac{\Delta G_{298}^0}{RT}$$

Приклад 17. $ДР(\text{CaF}_2) = 3,9 \cdot 10^{-11}$. Яка розчинність CaF_2 у воді (у грамах на літр і моль на літр)?

Рішення. Рівновага розчинення описується рівнянням



З кожного моля CaF_2 , що розчинився, в розчині з'являються 1 моль іонів Ca^{2+} та 2 моль іонів F^{-} . Тому, позначаючи розчинність фториду кальцію, виражену в моль на літр через X , молярні концентрації Ca^{2+} і F^{-} у розчині можна записати так: $[\text{Ca}^{2+}] = X$ та $[\text{F}^{-}] = 2X$. Вираз для творення розчинності в даному випадку має вигляд $ДР = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^{-}]^2$.

Підставляючи до нього $[\text{Ca}^{2+}] = X$ і $[\text{F}^{-}] = 2X$, знаходимо $ДР = X \cdot (2X)^2 = 4X^3 = 3,9 \cdot 10^{-11}$.

Звідки,

$$X = \sqrt[3]{\frac{ДР_{\text{CaF}_2}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{3,9 \cdot 10^{-11}}{4}} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ М.}$$

Отже, розчинність CaF_2 , виражена моль/л, дорівнює $2,1 \cdot 10^{-4}$.

Оскільки молярна маса CaF_2 дорівнює 78,1 г/моль, то розчинність CaF_2 , виражена в г/літр, становитиме $2,1 \cdot 10^{-4}$ (моль/л) \cdot 78,1 (г/моль) = $1,6 \cdot 10^{-2}$ г/л.

Приклад 18. Яка розчинність (S) Ag_2CO_3 , якщо $ДР(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = 8,2 \cdot 10^{-12}$? Як зміниться розчинність при додаванні до 1 літра насиченого розчину 10,6 г Na_2CO_3 ? Яка кількість Ag_2CO_3 припаде при цьому в осад?

Рішення. Розчинність знайдемо за формулою:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{ДР}{m^m \cdot n^n}} = \sqrt[3]{\frac{8,2 \cdot 10^{-12}}{2^2 \cdot 1^1}} = 1,27 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

При розчиненні 10,6 г Na_2CO_3 в 1 л розчину додається $10,6/106 = 0,1$ моль іонів CO_3^{2-} . Якщо вважати, що об'єм розчину при цьому не змінюється, та врахувати, що концентрація CO_3^{2-} до розчинення Na_2CO_3 зневажливо мала, то рівноважна значення $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,1$ моль/л. Звідси можна знайти нову концентрацію Ag^+ :

$$[\text{Ag}^+]^2 \cdot 0,1 = 8,2 \cdot 10^{-12}; [\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{8,2 \cdot 10^{-12}}{0,1}} = 9,1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Це відповідає вдвічі меншій концентрації Ag_2CO_3 , тобто розчинність стала $S = 4,1 \cdot 10^{-6}$ моль/л, а з 1 л розчину випало в осад $1,27 \cdot 10^{-4} - 4,1 \cdot 10^{-6} = 1,239 \cdot 10^{-4}$ моль, або 0,32 г Ag_2CO_3 .

Отримані результати показують, що при додаванні в насичений розчин однойменного іона в концентрації, що значно перевищує початкову, важкорозчинну речовину практично повністю випадає в осад. Цей ефект (випадання осаду з насиченого розчину при додаванні однойменного іона) зветься «висолювання». Він використовується для отримання цінних компонентів із розчинів.

З виразу для ДР випливає, що зі збільшенням концентрації одного з іонів електроліту в його насиченому розчині (наприклад, шляхом введення іншого електроліту, що містить той же іон) вироблення концентрацій іонів електроліту стає більше ДР. При цьому рівновага між твердою фазою і розчином зміщується у бік утворення осаду, так як величина ДР не залежить від концентрації. Таким чином, умовою утворення осаду є перевищення твори концентрацій іонів малорозчинного електроліту над його добутком розчинності.

Приклад 19. Чи утворюватиметься осад при змішуванні 0,1 л розчину нітрату свинцю з концентрацією $3,0 \cdot 10^{-3}$ М та 0,4 л розчину сульфату натрію з концентрацією $5,0 \cdot 10^{-3}$ М? Якщо так, то скільки грамів?

Рішення. Можливими продуктами реакції є PbSO_4 та NaNO_3 . Солі натрію відносяться до добре розчинних сполук, однак PbSO_4 має ДР = $1,6 \cdot 10^{-8}$. Щоб визначити, чи відбуватиметься осадження PbSO_4 , слід обчислити добуток концентрацій іонів Pb^{2+} та SO_4^{2-} і зіставити отриманий результат із ДР.

При змішуванні двох розчинів повний об'єм стає рівним $01 + 04 = 05$ л. Число моль Pb^{2+} , що містяться в 0,1 л розчину $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ з концентрацією $3,0 \cdot 10^{-3}$ М, дорівнює

$$0,1 \text{ л} \cdot (3,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}) = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

Концентрація Pb^{2+} в 0,5 л суміші розчинів повинна дорівнювати $[\text{Pb}]^{2+} = \frac{3,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}}{0,5 \text{ моль}} = 6,0 \cdot 10^{-4}$ М. Число моль SO_4^{2-} в 0,4 моль у вихідному розчині Na_2SO_4 дорівнює $0,4 \text{ л} \cdot (5,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}) = 2,0 \cdot 10^{-4}$ моль.

Таким чином, $[\text{SO}_4^{2-}]$ в 0,5 л суміші розчинів повинна дорівнювати

$$[\text{SO}_4]^{2-} = \frac{2,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}}{0,5 \text{ моль}} = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ М.}$$

Знаходимо добуток концентрацій іонів:

$$[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 6,0 \cdot 10^{-4} \cdot 4,0 \cdot 10^{-3} = 2,4 \cdot 10^{-6}$$

Оскільки добуток концентрацій іонів $2,4 \cdot 10^{-6}$ більший за ДР, у суміші розчинів має відбуватися осадження PbSO_4 .

Для того, щоб визначити, яка кількість PbSO_4 випаде в осад, визначимо концентрацію іонів Pb^{2+} в розчині:

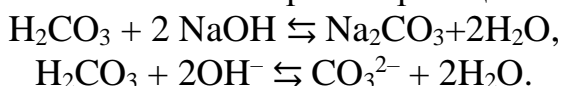
$$[\text{Pb}]^{2+} = \frac{\text{ДР}}{[[\text{SO}_4]^{2-}]} = \frac{1,6 \cdot 10^{-8}}{4,0 \cdot 10^{-3}} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ М.}$$

У 0,5 л міститься в 2 рази менше – $2 \cdot 10^{-4}$ моль. Отже, в осад випаде $3 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-4} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль чи $m = n \cdot M = 10^{-4} \cdot 393 \approx 4 \cdot 10^{-2}$ г.

4.5.8 Гідроліз солей

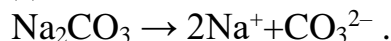
Досвід показує, що розчини середніх солей мають лужну, кислу або нейтральну реакцію, хоча до складу цих солей не входять ні водневі, ні гідроксильні іони. Пояснення цього факту слід шукати у взаємодії іонів солі з водою.

Гідроліз – це взаємодія солей з водою. Гідроліз є окремим випадком процесу сольволізу – обмінного розкладу розчиненої речовини та розчинника. Крім того, гідроліз можна визначити як зворотню реакцію нейтралізації:



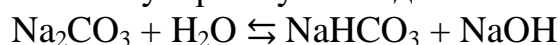
Гідроліз завжди проходить за іоном слабого електроліту. Розглянемо механізм гідролізу різних типів солей.

1. Гідроліз солі, утвореної слабкою кислотою та сильною основою, проходить за аніоном кислоти.

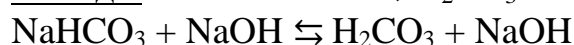


I стадія $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ лужне середовище ($\text{pH} > 7$)

В молекулярному вигляді:

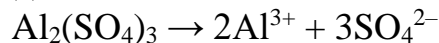


II стадія $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$



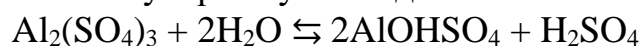
Зазвичай друга та всі наступні стадії гідролізу проходять лише за наявності додаткових чинників. Сильніше гідролізує сіль більш слабкої кислоти. Що менше K_d кислоти, то більш слабким електролітом є ця речовина і більш сильно гідролізує відповідна сіль.

2. Гідроліз солі, утвореної сильною кислотою та слабкою основою, проходить за катіоном основи.

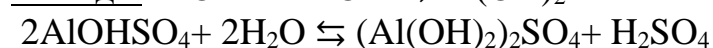


I стадія $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+$ середовище кисле ($\text{pH} < 7$)

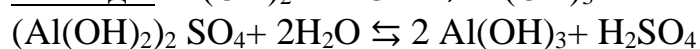
У молекулярному вигляді:



II стадія $\text{AlOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$



III стадія $\text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}^+$



Сильніше гідролізує сіль більш слабкої основи. Щоб визначити, яка основа є більш слабким електролітом, порівнюємо ДР основ. Чим менше ДР, тим слабшим електролітом є основа, тим сильніше проходить процес гідролізу відповідної солі.

3. Гідроліз солі, утвореної сильною кислотою та сильною основою, не відбувається

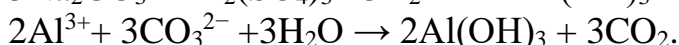
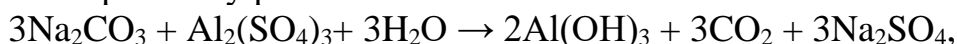
$\text{NaCl} + \text{HON} \neq$ немає реакції, $\text{pH}=7$ середовище нейтральне.

4. Гідроліз солі, утвореної слабкою кислотою та слабкою основою. Наприклад, $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$. Такі солі гідролізують націло одразу (в одну стадію). Цей процес є незворотнім



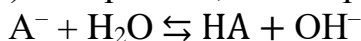
У цьому випадку середовище залежить від того, який електроліт є сильнішим: кислота чи основа.

Оскільки гідроліз відбувається майже миттєво, то такі солі зазвичай не можливо отримати у розчині:



Якщо у таблиці розчинності біля певної солі стоїть прочерк, це переважно означає, що таку сіль не можна отримати в розчині, тому що вона підлягає миттєвому гідролізу. Продуктами такої реакції будуть відповідні основа та кислота, від яких мала б утворитися ця сіль.

Кількісні характеристики гідролізу. Гідроліз, як і дисоціацію, можна охарактеризувати ступенем α_r (частка гідролізованих одиниць) і константою K_r . При цьому K_r можна визначити через K_b і K_d слабкої кислоти ($K_{d,к-ти}$) чи основи ($K_{d,осн}$). Наприклад, для гідролізу аніону



$$K_r = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = \frac{K_b}{K_{d,к-ти}};$$

для катіону:

$$K_r = \frac{K_b}{K_{d,осн}};$$

Для солі слабкої основи та слабкої кислоти:

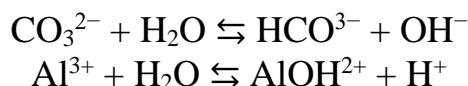
$$K_r = \frac{K_b}{K_{d,к-ти} \cdot K_{d,осн}}.$$

Між K_r та α_r існує такий самий зв'язок, як між K_d та α_d :

$$\alpha_r \approx \sqrt{\frac{K_r}{C}}.$$

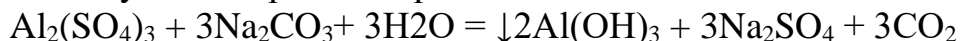
Приклад 20. При змішуванні розчинів $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ та Na_2CO_3 випадає осад та виділяється газ. Складіть іонне та молекулярне рівняння процесів, що відбуваються.

Рішення. У розчинах $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ і Na_2CO_3 , взятих нарідно, встановлюється рівновагу:



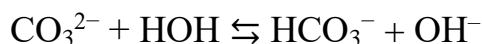
та гідроліз цих солей обмежується практично цією першою стадією.

Якщо змішати розчини цих солей, то йде взаємне посилення гідролізу кожною з них, тому що іони H^+ і OH^- утворюють молекулу слабого електроліту H_2O , рівновага зміщується вправо і гідроліз йде до кінця:



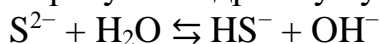
Приклад 21. Додаванням якихось наведених речовин можна зменшити гідроліз солі Na_2CO_3 : а) HCl , б) NaOH , в) Na_2S ?

Рішення. Запишемо іонне рівняння гідролізу:



Оскільки процес гідролізу є оборотним, то відповідно до закону дії мас можна змістити рівновагу в ту чи іншу сторону введено в розчин кислоти або основи. У присутності луку концентрація OH^- іонів зростає, рівновага зміщується вліво і гідроліз пригнічується. При додаванні кислоти відбувається зв'язування OH^- та H^+ -іонів у воду і рівновагу зміщується праворуч, гідроліз посилюється.

Отже, зменшити гідроліз Na_2CO_3 можна додаванням NaOH та Na_2S (оскільки розчин солі Na_2S має за рахунок гідролізу лужне середовище):

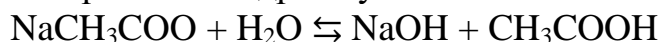


Приклад 22. Вказати, не роблячи обчислень, яка з двох солей – Na_2SO_3 чи Na_2CO_3 сильніше гідролізується?

Рішення. Щоб відповісти на це питання, необхідно порівняти константи дисоціації кислот – H_2SO_3 та H_2CO_3 . Зі довідкових даних витікає, що H_2SO_3 є більш сильною кислотою ($K = 1,7 \cdot 10^{-2}$), ніж H_2CO_3 ($K = 4,5 \cdot 10^{-7}$). Отже, Na_2CO_3 гідролізується більшою мірою, ніж Na_2SO_3 .

Приклад 26. Визначити α_r , K_r та pH 0,01N розчину $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$, якщо константа дисоціації оцтової кислоти дорівнює $1,8 \cdot 10^{-5}$.

Рішення. Напишемо рівняння гідролізу



Так як NaOH – сильна основа, а CH_3COOH – слабка кислота, то середовище буде лужне. Знайдемо константу гідролізу за формулою

$$K_r = \frac{K_B}{K_{\text{дк-ти}}} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 0,556 \cdot 10^{-9}.$$

Знайдемо ступінь гідролізу за формулою

$$\alpha_r = \sqrt{\frac{K_r}{C}} = \sqrt{\frac{0,556 \cdot 10^{-9}}{0,01}} = 2,36 \cdot 10^{-4}$$

Для знаходження pH розрахуємо концентрацію іонів OH^- :

$$[\text{OH}^-] = \alpha_r \cdot C_M = 2,36 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-2} = 2,36 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/л)}.$$

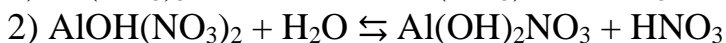
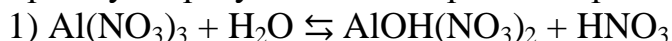
$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 2,36 \cdot 10^{-6} = 2,24.$$

Визначимо, далі, за формулою (6.24) кислотність

$$pH = 14 - pOH = 14 - 2,24 = 11,76.$$

Середовище дійсно дуже лужне.

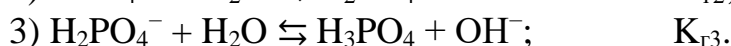
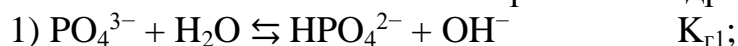
У разі гідролізу солей багатовалентних кислот і основ, в принципі, потрібно враховувати гідроліз по другій, третій, і т. д. ступеням. Наприклад, у разі гідролізу нітрату алюмінію процес гідролізу йде за трьома ступенями:



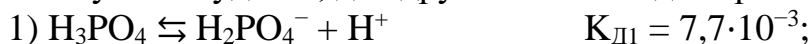
Однак зазвичай достатньо обліку гідролізу по першому ступені, так як $K_{д\text{ к-ти}}$ та $K_{д\text{ осн}}$, відрізняються для послідовних ступенів дисоціації у десятки та сотні тисяч разів.

Приклад 27. Розрахувати константи та ступеня гідролізу для **0,1М** розчину K_3PO_4 . Чи потрібно враховувати 2-й і 3-й ступені гідролізу? Визначити **pH** розчину.

Рішення. Дана сіль сильної основи та слабкої кислоти, отже, гідроліз йде лише аніоном. Запишемо іонні рівняння гідролізу для всіх ступенів гідролізу:



Роль слабкої кислоти для першого ступеня відіграє іон HPO_4^{2-} , для другої – $H_2PO_4^-$ і для третьої – H_3PO_4 ; відповідно константа дисоціації кислоти для першого ступеня буде K_3 , для другого – K_2 та для третього – K_1 .



Тоді,

$$K_{r1} = \frac{K_B}{K_{д3}} = \frac{10^{-14}}{1,3 \cdot 10^{-12}} = 7,7 \cdot 10^{-3}; \quad K_{r2} = \frac{K_B}{K_{д2}} = \frac{10^{-14}}{6,2 \cdot 10^{-8}} = 1,6 \cdot 10^{-7};$$

$$K_{r3} = \frac{K_B}{K_{д1}} = \frac{10^{-14}}{7,7 \cdot 10^{-3}} = 1,3 \cdot 10^{-12}.$$

Розрахуємо ступінь гідролізу, враховуючи, що $C_1 = C(PO_4^{3-}) = 0,1$; $C_2 = C(HPO_4^{2-}) = \alpha_r 1 \cdot C_1$; $C_3 = C(H_2PO_4^-) = \alpha_r 2 \cdot C_2$;

$$\alpha_r^1 = \sqrt{\frac{K_{r1}}{C_1}} = \sqrt{\frac{7,7 \cdot 10^{-3}}{0,1}} = 2,8 \cdot 10^{-2}, \text{ т. е. } 2,8\%;$$

$$C_2 = \alpha_r^1 \cdot C_1 = 0,49 \cdot 0,1 = 0,049.$$

Звідси

$$\alpha_r^2 = \sqrt{\frac{K_{r2}}{C_2}} = \sqrt{\frac{1,6 \cdot 10^{-7}}{0,049}} = 1,25 \cdot 10^{-3}, \text{ т. е. } 0,13\%;$$

$$C_3 = \alpha_{\Gamma}^2 \cdot C_2 = 1,25 \cdot 10^{-3} \cdot 0,049 = 6,1 \cdot 10^{-5}.$$

Звідси

$$\alpha_{\Gamma}^3 = \sqrt{\frac{K_{\Gamma 3}}{C_3}} = \sqrt{\frac{1,3 \cdot 10^{-11}}{6,1 \cdot 10^{-5}}} = 1,46 \cdot 10^{-7}, \text{ т. е. } 1,46 \cdot 10^{-9}\%.$$

Проведені розрахунки показують, що справді вклад другої та третьої ступенів незначний. Тому при розрахунку використовуємо дані за першим ступенем:

$$[\text{OH}^-] = \alpha_{\Gamma}^1 \cdot C_1 = 2,8 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 = 2,8 \cdot 10^{-3}, \text{ звідси } \text{pOH} = -\lg 2,8 \cdot 10^{-3} = 2,55.$$

Остаточно отримуємо $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11,45$.

5. ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ (ОВР)

К окисно-відновленим відносяться реакції, що перебігають зі зміною ступеню окислення атомів, що входять до складу реагуючих речовин.

Ступінь окислення – умовний заряд, який розраховано виходячи з припущення, що речовина складається з іонів.

Враховуючи, що таке припущення є умовним, поняття ступінь окислення носить також умовний характер і є величиною формальною, що не відображає реального розподілу зарядів між атомами. Однак, це поняття широко використовується при складанні окисно-відновних реакцій.

Ступені окислення елементів приймають значення від -4 до $+8$ у відповідності з правилами:

1. Ступінь окислення елементів в простих речовинах дорівнює 0 , наприклад O_2^0 , K^0 , S_8^0 .

2. Ступінь окислення Гідрогену в більшості сполуках дорівнює $+1$. Однак, в сполуках з лужними та лужноземельними металами він проявляє ступінь окислення -1 , наприклад, NaH^{-1} , BaH_2^{-1} .

3. Оксиген в більшості випадків знаходиться в ступені окислення -2 , наприклад, CaO^{-2} , HNO_3^{-2} . В пероксидах він проявляє ступінь окислення -1 , наприклад $H_2O_2^{-1}$, BaO_2^{-1} . Позитивний ступінь окислення Оксиген проявляє лише у сполуках зі фтором, наприклад, $O^{+2}F_2$.

4. Фтор у сполуках завжди проявляє одну ступінь окислення, що дорівнює -1 .

5. Елементи групи I-A (лужні метали) в сполуках завжди проявляють ступінь окислення $+1$.

6. Елементи групи II-A (Be, Mg, лужноземельні метали), а також Zn та Cd в сполуках проявляють ступінь окислення $+2$.

7. Алюміній в сполуках проявляє ступінь окислення $+3$.

Ступеня окислення інших елементів мають перемінні значення і розраховуються, виходячи з того, що сума ступенів окислення в молекулі або у формульній одиниці дорівнює 0 , а в іоні його заряду.

Приклад. Розрахувати ступінь окислення фосфору в ортофосфаті кальцію $Ca_3(PO_4)_2$.

Рішення. Позначимо ступінь окислення фосфору через x . Враховуючи число атомів кожного елементу в формульній одиниці і значення ступенів їх окислення, складемо рівняння:

$$3 \cdot (+2) + 2 \cdot x + 8 \cdot (-2) = 0, \text{ звідки } x = +5.$$

В ході будь якої окисно-відновної реакції одночасно перебігають два процеси – окислення і відновлення. З точки зору електронної теорії, окислення – процес віддачі електронів, в результаті чого ступінь окислення збільшується, а

відновлення – процес приєднання електронів, в результаті чого ступінь окислення атому зменшується.

Частки, які в ході реакції віддають електрони, називають відновниками. Частки, які в ході реакції приєднують електрони, називаються окисниками.

Таким чином, в ході окисно-відновних реакцій відновник, віддавав електрони окислюється, а окисник прийняв електрони, відновлюється. При цьому кількість електронів, які віддано відновником, завжди дорівнює кількості електронів, які прийнято окисником.

Окисно-відновні властивості речовин можна визначити, виходячи із значень ступенів окислення елементів, які входять до їх складу:

1. Якщо до складу речовини входять атоми елемента в мінімальному ступені окислення, то вона може проявляти лише відновні властивості.

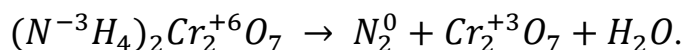
2. Якщо до складу речовини входять атоми елемента в максимальному ступені окислення, то вона може проявляти тільки оксидаційні властивості.

3. Якщо до складу речовини входять атоми елемента в проміжному ступені окислення, то вона може проявляти як оксидаційні, так відновні властивості.

Класифікація окисно-відновних реакцій

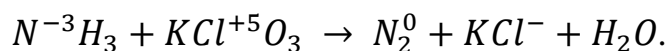
1. Класифікація по вмісту відновника та окисника в одному або декількох вихідних речовинах:

а) якщо відновник або окисник міститься в одній вихідній речовині, то ОВР відносяться до реакцій внутрішньомолекулярного окислення-відновлення, наприклад:



В даній реакції окисник (Cr^{+6}) та відновник (N^{-3}) містяться в одній речовині;

б) якщо відновник та окисник містяться в різних вихідних речовинах, то ОВР відносяться до реакцій міжмолекулярного окиснення-відновлення, наприклад:



В цій реакції окисник (Cl^{+5}) та відновник (N^{-3}) знаходиться в різних сполуках.

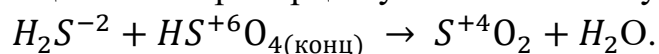
2. Класифікація по характеру зміни ступеня окислення атомів одного елемента:

а) якщо у вихідній сполуці атоми елемента знаходяться в одному ступеню окислення, а в продуктах реакції – в двох інших (більш високому та більш низькому по відношенню до вихідного ступеня окислення), то відповідні ОВР відносяться до реакцій диспропорціонування або дисмутації, наприклад:



б) якщо у вихідних сполуках один і той же елемент знаходиться в двох різних ступенях окислення, а в продуктах окислення тільки в одному

(проміжному по відношенню до вихідного ступеню окислення), то відповідні ОВР відносяться до реакцій компопропорціонування або конмутації, наприклад:



5.1. Розташування коефіцієнтів у рівняннях ОВР методом електронного балансу

Необхідно звернути увагу на те, що у випадку реакцій окислення-відновлення розташування коефіцієнтів проводиться зліва направо (приклад 1), а у випадку внутрішньомолекулярного окислення-відновлення – з права наліво (приклад 2).

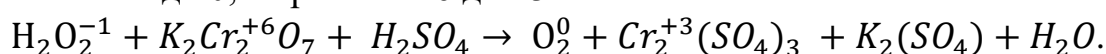
Приклад 1. Методом електронного балансу розташувати коефіцієнти в рівнянні реакції, що перебігає за схемою:



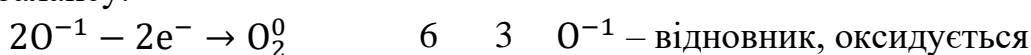
Рішення.

1. Дана ОВР відноситься до реакцій міжмолекулярного окислення-відновлення, тому коефіцієнти розставляються зліва направо.

2. Визначаємо елементи, атоми яких в ході реакції змінюють ступінь окислення. В даному випадку це Оксиген та хром. Оксиген змінює ступінь окислення з -1 до 0 , а хром – з $+6$ до $+3$.



3. Напишемо електронні рівняння процесів окислення і відновлення. В цих рівняннях число атомів кожного елементу дорівнює їх числу у формулах відповідних вихідних речовин. Знаходимо найменше загальне кратне числа відданих та числа прийнятих електронів і складаємо схему електронного балансу:



4. Знаходимо число атомів Оксигену та хрому, помножив кожне з рівнянь на відповідний множник (перше рівняння – на 3, друге – на 1). Отримуємо число атомів Оксигену, які змінили ступінь окислення рівним $2 \cdot 3 = 6$, а число атомів хрому – $2 \cdot 1 = 2$.

5. Розташування коефіцієнтів проводимо в наступному порядку:

а) зрівнюємо число атомів хрому, поставив перед формулами $K_2Cr_2O_7$ та $Cr_2(SO_4)_3$ коефіцієнт «1»;

б) зрівнюємо числа атомів Оксигену, що змінили свій ступінь окислення, поставив перед формулами O_2 та H_2O_2 коефіцієнти «3»;

в) зрівнюємо числа атомів калію, поставив перед формулою K_2SO_4 коефіцієнт «1»;

г) зрівнюємо числа кислотних залишків SO_4^{2-} , поставив перед формулою сульфатної кислоти коефіцієнт «4»;

д) зрівнюємо числа атомів Гідрогену, поставив перед формулою води коефіцієнт «7».

6. Перевіряємо, чи однакові числа атомів Оксигену в лівій та правій частинах рівняння:



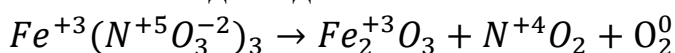
Приклад 2. Методом електронного балансу необхідно розставити коефіцієнти в рівнянні реакції:



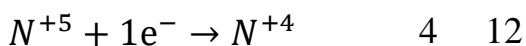
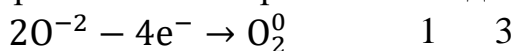
Рішення.

1. Дана ОВР відноситься до реакцій внутрішньомолекулярного окислення-відновлення, тому коефіцієнти необхідно розставляти з права наліво.

2. Визначаємо елементи, атоми яких змінили ступінь окислення. В даному випадку це Нітроген та Оксиген. Нітроген змінив ступінь окислення з +5 до +4, Оксиген – від -2 до 0.



3. Напишемо електронні рівняння процесів окислення і відновлення. В цих рівняннях число атомів кожного елемента дорівнює їх числу в формулах продуктів реакції. Знаходимо найменше загальне кратне числа відданих та прийнятих електронів та складаємо схему електронного балансу:



4. Знаходимо число атомів Нітрогену та Оксигену, помножив кожне з електронних рівнянь на відповідний множник: перше рівняння множимо на 1, друге – на 4. Получаємо, що число атомів Гідрогену, по поміняли ступінь окислення дорівнює $2 \cdot 1 = 2$, а відповідне число атомів Нітрогену дорівнює $1 \cdot 4 = 4$. Но враховуючи, що у формульній одиниці $Fe(NO_3)_3$ міститься 3 атоми Нітрогену, то перед формулою треба ставити коефіцієнт $4/3$, що не дуже зручно. Тому, знайдені числа атомів Нітрогену та Оксигену множимо на 3. Таким чином, ступінь окислення змінився у 6 атомів Оксигену та у 12 атомів Нітрогену.

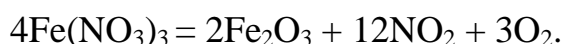
5. Розстановку коефіцієнтів проводимо в наступній послідовності:

а) зрівнюємо числа атомів Нітрогену, поставив перед формулою $Fe(NO_3)_3$ коефіцієнт «4», а перед формулою NO_2 – коефіцієнт «12»;

б) зрівнюємо числа атомів феруму, поставив перед формулою Fe_2O_3 коефіцієнт «2»;

в) зрівнюємо числа атомів Оксигену поставив перед формулою O_2 коефіцієнт «3».

6. Перевіряємо, чи однакові числа атомів Оксигену в лівій та правій частинах рівняння:

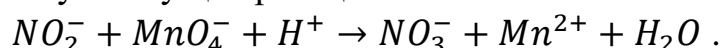


Приклад 3. Складіть рівняння окисно-відновної реакції, що протікає у водному розчині за схемою:

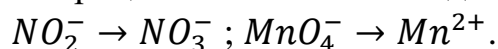


Рішення. Іонно-електронний метод. У цьому випадку доцільно користуватися методом складання рівнянь, який враховує зміни, що відбуваються з реальними іонами у розчині. Цей метод називається електронно-іонним методом або методом напівреакцій.

1. Напишемо іонну схему цієї реакції:



2. Складемо іонні схеми процесів окислення та відновлення:



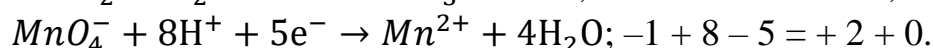
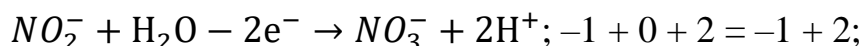
3. Доповнимо схеми певним числом молекул або іонів, що знаходяться в даному розчині та визначають реакцію середовища.

Це можуть бути молекули води та іони Гідрогену, якщо реакція протікає у кислому середовищі; молекули води та гідроксид-іони, якщо реакція протікає у лужному середовищі.

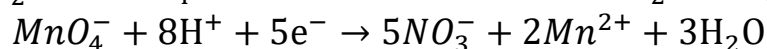
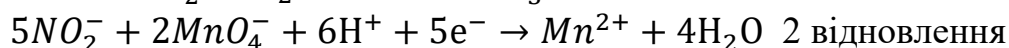
Для даної реакції, що протікає в кислому середовищі, електронно-іонні схеми процесів окислення та відновлення набудуть вигляду:



4. Для того, щоб від схем перейти до рівняння, необхідно зробити рівними сумарні заряди обох частин схеми:



5. Зрівнюючи кількість відданих та прийнятих електронів, перше рівняння множимо на 5, а друге – на 2. Підсумовуючи отримані електронно-іонні рівняння, складаємо рівняння окисно-відновної реакції в іонній формі:



та в молекулярній:



5.2. Електродні і окисно-відновні потенціали та їх використання

Кількісною характеристикою окисно-відновних властивостей речовин у водному середовищі є значення електродних або окисно-відновних потенціалів відповідних полуреакцій. Електродний потенціал представляє собою різницю

потенціалів, що виникає на кордоні поділу електрод – розчин електроліту. Абсолютні значення потенціалів експериментально визначити неможливо, тому на практиці використовують їх відносні значення, які вимірюють по відношенню до стандартного водневого електроду, потенціал якого умовно дорівнює 0. *Потенціали, які виміряні при стандартних умовах називають стандартними електродними або окисно-відновними потенціалами і позначають символом E^0 .* Їх значення використовують для характеристики реакцій, що перебігають в стандартних умовах. Якщо реакція реалізується в інших умовах, то для її опису використовуються рівноважні потенціали E , що розраховуються за рівнянням Нернста:

$$E = E^0 - \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \lg \frac{c(\text{відновник})}{c(\text{окисник})},$$

де – 2,303 коефіцієнт переходу від натуральних логарифмів до десятинних;

R – універсальна газова стала;

T – абсолютна температура;

n – число електронів, які приймають участь у напівреакції;

F – стала Фарадея, яка дорівнює приблизно 96500 Кл/моль;

c (відновник) – концентрація відновленої форми елемента, в якій він знаходиться в більш низькому ступеню окислення;

c (окисник) – концентрація окисленої форми елемента, в якій він знаходиться в більш високому ступеню окислення.

З рівняння Нернста випливає, що величина потенціалу залежить від концентрації відновленої та окисленої форм елемента.

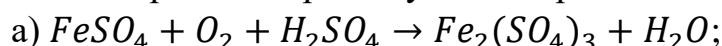
Використовуючи значення електродних або окисно-відновних потенціалів напівреакцій, можна виконати наступні дії:

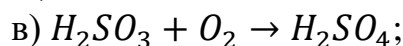
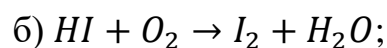
1. Оцінити окисно-відновні властивості відповідних речовин.
2. Передбачити принципову можливість перебігу реакції у вказаному напрямі.
3. Визначити напрям перебігу реакції.
4. Вибрати найбільш вірогідну реакцію з кількох можливих.
5. Розрахувати значення константи хімічної рівноваги даної реакції.

Формулювання відповідних правил та їх розгляд на конкретних прикладах наведено нижче.

Більш сильні відновлювальні властивості має речовина, якій відповідає напівреакція з більш низьким значенням потенціалу. Більш сильні окисдаційні властивості має речовина, якій відповідає напівреакція з більш високим значенням потенціалу.

Приклад 1. Визначте, який з відновників проявляє більш сильніші відновлювальні властивості при стандартних умовах в реакціях:





Рішення. 1. Визначаємо, які речовини в даних реакціях є відновниками. В реакції «а» відновником є FeSO_4 , оскільки у заліза ступінь окислення зростає з +2 до +3 у відповідності з рівнянням напівреакції: $\text{Fe}^{+2} - \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{+3}$.

В реакції «б» відновником є HI , оскільки у йоду ступінь окислення зростає у відповідності з рівнянням полуреакції: $\text{I}^- - \text{e}^- \rightarrow \text{I}^0$.

В реакції «в» відновником є H_2SO_3 , оскільки у йоду ступінь окислення зростає у відповідності з рівнянням полуреакції: $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}^+$.

2. Знаходимо значення стандартних потенціалів відповідних напівреакцій:

а) $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77 \text{ В}$; б) $E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = 0,54 \text{ В}$; в) $E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_4}^0 = 0,17 \text{ В}$.

3. Знаходимо найбільш сильний відновник. Враховуючи, що саме низьке значення потенціалу у напівреакції окислення сульфітної кислоти, то ця речовина і буде найбільш сильним відновником.

Перебіг окисно-відновної реакції в даному напрямку можливий лише тоді, коли потенціал відновлення окисника більше потенціалу окислення відновника.

Приклад 2. Визначити, чи можливо використовувати в стандартних умовах солі заліза(III) для окислення іонів F^- , Br^- та I^- до простих речовин? Відповідь підтвердити розрахунками.

Рішення. 1. Знаходимо значення E^0 напівреакцій:

$E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = 0,54 \text{ В}$; $E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^0 = 1,08 \text{ В}$;

$E_{\text{F}^0/\text{F}^-}^0 = 2,85 \text{ В}$; $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77 \text{ В}$.

Оскільки значення $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$ більше значення $E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0$, то іони Fe^{3+} здатні окислити іони I^- до простої речовини I_2 . Відповідно, всі інші іони не будуть окисуватися іонами Fe^{3+} .

Будь яка окисно-відновна реакція завжди буде йти в тому напрямі, якому відповідає позитивне значення різниці потенціалів окисника і відновника.

Однак, слід пам'ятати, що в зазначеному напрямі реакція є практично незворотною при різниці потенціалів ΔE , більшою або рівною 0,4 В. Якщо, різниця потенціалів ΔE менше за 0,4 В, то окисно-відновна реакція є зворотною і її напрям визначається умовами проведення реакції.

Приклад 3. Встановите, в якому напрямі можливе самовільний перебіг реакції:



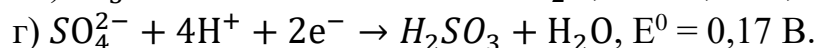
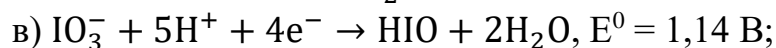
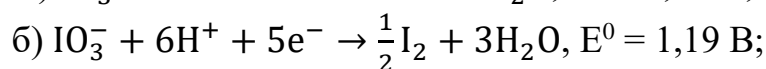
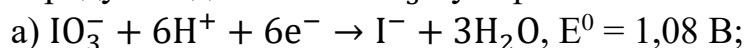
Рішення. 1. Знаходимо значення E^0 напівреакцій:

$$E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0 = 0,15 \text{ В}, E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,77 \text{ В}.$$

2. Враховуючи, що значення E^0 напівреакцій за участю іонів заліза, будуть вище значень E^0 напівреакцій за участю іонів олова, то іони Fe^{3+} , окисляти Sn^{2+} з утворенням Fe^{3+} та Sn^{4+} , що відповідає перебігу реакції з права наліво.

З усіх можливих окисно-відновних реакцій найбільш вірогідною буде та реакція, якій відповідає максимальне значення різниці потенціалів окисників та відновників, що використовуються.

Приклад 4. Використовуючи значення E^0 напівреакцій, визначити найбільш ймовірний продукт відновлення IO_3^- сульфитною кислотою:



Рішення. 1. Враховуючи, що значення потенціалу напівреакції «г» менше значень потенціалів реакцій «а», «б», «в», то сульфит-іони є відновниками по відношенню до IO_3^- .

2. Для кожної з напівреакцій «а», «б» та «в» необхідно знайти різницю між її потенціалом та потенціалом напівреакції «г»:

$$E^0(a) - E^0(г) = 1,08 \text{ В} - 0,17 \text{ В} = 0,91 \text{ В};$$

$$E^0(б) - E^0(г) = 1,19 \text{ В} - 0,17 \text{ В} = 1,02 \text{ В};$$

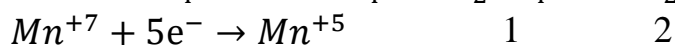
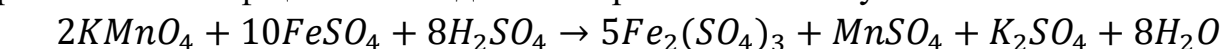
$$E^0(в) - E^0(г) = 1,14 \text{ В} - 0,17 \text{ В} = 0,97 \text{ В}.$$

3. З розрахунків видно, що максимальне значення ΔE^0 відповідає різниці між потенціалами напівреакцій «в» та «г». Таким чином, сульфитна кислота буде відновлювати IO_3^- до вільного йоду.

Чим більше значення ΔE реакції, тим більше значення константи хімічної рівноваги і тим сильніше воно зміщене в бік утворення продуктів.

Приклад 5. Розрахувати величину константи хімічної рівноваги для реакції окисації сульфату заліза (II) перманганатом калію в розчині сульфатної кислоти, в якому концентрація всіх потенціал визначних іонів дорівнює 1,0 моль/л.

Рішення. 1. Необхідно скласти рівняння даної окисно-відновної реакції, розставити коефіцієнти методом електронного балансу та знайти значення n .



З рівняння електронного балансу видно, що число електронів, які віддано відновником та прийнятих окисником, тобто число n , дорівнює 5.

Знайдемо значення потенціалів напівреакцій окислення іонів заліза (а) та відновлення перманганат-іонів в кислому середовищі (б):

а) $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,77 \text{ В};$

б) $E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 = 1,51 \text{ В}.$

2. Розрахуємо значення ΔE для реакції:

$$\Delta E = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 1,51 - 0,77 = 0,74 \text{ В}.$$

3. Розрахуємо значення константи рівноваги:

$$K_{\text{рівн}} = 10^{\frac{\Delta E \cdot n}{0,059}} = 10^{\frac{0,74 \cdot 5}{0,059}} = 5 \cdot 10^{62}.$$

Таке велике значення константи свідчить про те, що дана реакція перебігає з ліва направо практично незворотно.

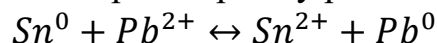
5.3. Вплив різних факторів на напрям перебігу окисно-відновних реакцій

Окисно-відновна реакція протікає в тому напрямі, в якому відбувається напівреакція с більш високим значенням потенціалу. Тому фактори, що впливають на величину потенціалу, будуть здійснювати вплив і на напрям окисно-відновної реакції. До таких факторів відносяться:

- 1) концентрація потенціал визначальних іонів;
- 2) величина рН розчину;
- 3) температура розчину;
- 4) величина добутку розчинності (ДР) малорозчинного продукту реакції;
- 5) величина константи нестійкості комплексного іону, що утворюється.

Вплив концентрації потенціал визначальних іонів. Змінюючи значення концентрації іонів в розчині, можна змінити напрям окисно-відновної реакції.

Приклад 6. Визначити напрям перебігу реакції:



При наступних значеннях концентрацій іонів:

а) $c(Pb^{2+}) = 1 \text{ моль/л}; c(Sn^{2+}) = 1 \text{ моль/л};$

б) $c(Pb^{2+}) = 0,15 \text{ моль/л}; c(Sn^{2+}) = 1,5 \text{ моль/л}.$

Рішення. 1. Розрахуємо значення рівноважних електродних потенціалів для випадку «а» та визначимо напрям реакції:

$$E_{Pb^{2+}/Pb^0} = E_{Pb^{2+}/Pb^0}^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{c(Pb^{2+})} = -0,13 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{1} = -0,13 \text{ В}.$$

Аналогічно розраховуємо значення потенціалу олова:

$$E_{Sn^{2+}/Sn^0} = -0,14 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{1} = -0,14 \text{ В.}$$

Оскільки, значення електродного потенціалу свинцю більше, ніж у олова, то іони свинцю будуть окисниками по відношенню до олова і вказана реакція буде йти зліва направо.

2. Розрахуємо значення рівноважних електродних потенціалів для випадку «б» та визначимо напрям реакції:

$$E_{Pb^{2+}/Pb^0} = E_{Pb^{2+}/Pb^0}^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{c(Pb^{2+})} = -0,13 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{0,15} = -0,15 \text{ В;}$$

$$E_{Sn^{2+}/Sn^0} = -0,14 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{1,5} = -0,13 \text{ В.}$$

В даному випадку електродний потенціал більше у олова, тому його іони будуть окисниками по відношенню до свинцю і зазначена реакція в цих умовах буде йти справа наліво.

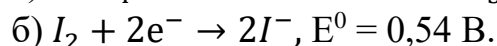
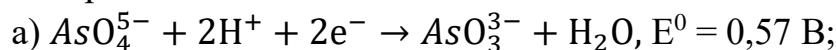
5.3.1. Вплив величини рН розчину на напрям перебігу ОВР

Змінюючи рН розчину, можна змінити напрям перебігу реакції, якщо в ній приймають участь іони OH^- або H^+ .

Приклад 7. Чи зміниться напрям перебігу реакції в системі

$K_3AsO_4 + KI + H_2SO_4 \leftrightarrow K_3AsO_3 + I_2 + K_2SO_4 + H_2O$ при варіюванні рН розчину від 0 до 8, якщо концентрації AsO_4^{5-} , AsO_3^{3-} , I^- и молекули I_2 в розчині дорівнюють 1 моль/л?

Рішення. Дана окисно-відновна реакція відбувається завдяки наявності двох напівреакцій:



Враховуючи, що в напівреакції «а» приймають участь іони Гідрогену, то її потенціал залежить від величині рН розчину. В напівреакції «б» іони H^+ не приймають участі, тому її потенціал не залежить від величині рН.

2. Розрахуємо значення потенціалу полуреакції «а» при рН, що дорівнює 0, і визначимо напрям окисно-відновної реакції.

Якщо рН розчину дорівнює 0, то концентрація іонів Гідрогену становить 1 моль/л. Тоді:

$$E_{AsO_4^{5-}/AsO_3^{3-}} = 0,57 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{1 \cdot 1^2} = 0,57 \text{ В.}$$

Враховуючи, що при рН = 0, потенціал напівреакції «а» більше потенціалу напівреакції «б», арсенат-іони будуть проявляти окисдаційні, а I^- – відновні властивості. Тому реакція буде, в цілому, буде перебігати зліва направо.

3. Розрахуємо значення потенціалу напівреакції «а» при рН = 8 та визначемо напрям окисно-відновної реакції.

Якщо рН розчину дорівнює 8, то концентрація іонів Гідрогену становить $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Тоді:

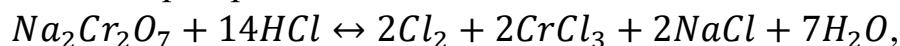
$$E_{AsO_4^{5-}/AsO_3^{3-}} = 0,57 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{1 \cdot (10^{-8})^2} = 0,098 \text{ В.}$$

Враховуючи, що при рН = 8, потенціал напівреакції «а» менше потенціалу напівреакції «б», то іони AsO_3^{3-} будуть проявляти відновні, а I^- – окисдаційні властивості. Тобто, в цих умовах вказана реакція перебігає справа наліво.

5.3.2. Вплив температури на напрям перебігу ОВР

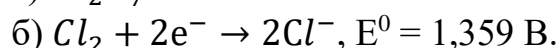
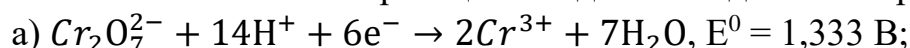
З рівняння Нернста видно, що величина електродного потенціалу залежить від значення температури. Тому, змінюючи температуру розчину, можна змінювати напрям перебігу деяких окисно-відновних реакцій.

Приклад 8. Продемонструвати, як впливає зміна температури від 25 °С до 90 °С на напрям реакції:



якщо концентрація $Cr_2O_7^{2-}$, Cr^{3+} дорівнює 1 моль/л, концентрація $[HCl] = 1,32$ моль/л, а парціальний тиск Cl_2 – 101,325 кПа.

Рішення. 1. Зазначена реакція складається з двох напівреакцій:



2. Розрахуємо потенціали напівреакцій «а» і «б» при температурі 25 °С та визначим напрям окисно-відновної реакції:

$$\begin{aligned} \text{а) } E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} &= E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^0 - \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \lg \frac{c^2(Cr^{3+})}{c(Cr_2O_7^{2-}) \cdot c^{14}(H^+)} = \\ &= 1,333 - \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298}{6 \cdot 96500} \lg \frac{1}{1 \cdot 1^{14}} = 1,35 \text{ В.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{б) а) } E_{Cl_2^0/Cl^-} &= E_{Cl_2^0/Cl^-}^0 - \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \lg \frac{c^2(Cl^-)}{p(Cl_2^0)} = \\ &= 1,359 - \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \lg \frac{1,32^2}{1} = 1,352 \text{ В.} \end{aligned}$$

Враховуючи, що в даному випадку різниця потенціалів ΔE склала величину, яка менше за 0,4 В, в системі має місце хімічна рівновага. Но враховуючи, що більш високе значення потенціалу має напівреакція «б», можна

зробити висновок, що при 25 °С більш сильні окисаційні властивості має Cl_2 і рівновага зміщена вліво.

3. Розрахуємо потенціали напівреакцій «а» і «б» при температурі 90 °С та визначим напрям окисно-відновної реакції:

$$\begin{aligned} \text{а) } E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} &= E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^0 - \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \lg \frac{c^2(Cr^{3+})}{c(Cr_2O_7^{2-}) \cdot c^{14}(H^+)} = \\ &= 1,333 - \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 363}{6 \cdot 96500} \lg \frac{1}{1 \cdot 1^{14}} = 1,353 \text{ В.} \end{aligned}$$

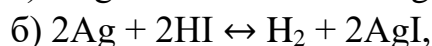
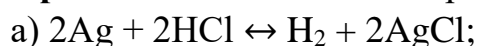
$$\begin{aligned} \text{б) } E_{Cl_2^0/Cl^-} &= E_{Cl_2^0/Cl^-}^0 - \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \lg \frac{c^2(Cl^-)}{p(Cl_2^0)} = \\ &= 1,359 - \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 363}{2 \cdot 96500} \lg \frac{1,32^2}{1} = 1,350 \text{ В.} \end{aligned}$$

Таким чином, при температурі 90 °С більш високе значення потенціалу у напівреакції «а». Тобто, більш сильні окисаційні властивості має $Cr_2O_7^{2-}$ і рівновага зміщена вправо.

5.3.3. Вплив величини ДР (доданок розчинності) малорозчинного продукту на напрям перебігу ОВР

Якщо в результаті окисно-відновної реакції утворюється малорозчинний продукт, то концентрація іонів, які його утворюють, в розчині швидко зменшується. В результаті цього змінюється потенціал напівреакцій, що може привести до зміни напрямку окисно-відновної реакції.

Приклад 9. Визначити напрям реакції при 25 °С в системах:



якщо концентрації HCl та HI в розчині складає 1 моль/л, а тиск водню дорівнює 101,325 кПа.

Рішення. 1. Розрахуємо концентрацію іонів срібла в розчині над осадом $AgCl$, припустив, що концентрація хлорид-іонів в розчині дорівнює концентрації HCl і складає 1 моль/л:

$$c(Ag^+) = \frac{ДР(AgCl)}{c(Cl^-)} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{1} = 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

2. Розрахуємо значення рівноважного потенціалу срібла в даному розчині

$$E_{Ag^+/Ag^0} = E_{Ag^+/Ag^0}^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{c(Ag^+)} =$$

$$= 0,8 - \frac{0,059}{1} \lg \frac{1}{1,8 \cdot 10^{-10}} = 0,225 \text{ В.}$$

3. Визначимо напрям реакції «а»:

Оскільки в означеній реакції потенціал водню дорівнює 0, а потенціал срібла 0,225 В, то іони срібла проявляють оксидаційні властивості по відношенню H_2 і рівновага реакції «а» зміщена вліво. Тому металеве срібло не розчиняється в розчині HCl .

4. Розрахуємо концентрацію іонів срібла в розчині над осадом AgI , припустив, що концентрація I^- в розчині дорівнює концентрації HI і складає 1 моль/л:

$$c(Ag^+) = \frac{DP(AgCl)}{c(I^-)} = \frac{8,3 \cdot 10^{-17}}{1} = 8,3 \cdot 10^{-17} \text{ моль/л.}$$

5. Розрахуємо значення рівноважного потенціалу срібла в даному розчині

$$\begin{aligned} E_{Ag^+/Ag^0} &= E_{Ag^+/Ag^0}^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{c(Ag^+)} = \\ &= 0,8 - \frac{0,059}{1} \lg \frac{1}{8,3 \cdot 10^{-17}} = -0,14 \text{ В.} \end{aligned}$$

6. Визначимо напрям реакції «б»:

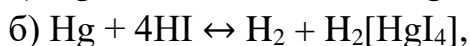
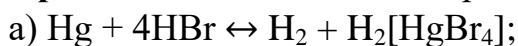
Оскільки в розчині HI потенціал срібла менше потенціалу водню (дорівнює 0), то срібло буде окислюватися іонами Гідрогену і рівновага реакції «б» буде практично повністю зміщена вправо.

Таким чином, металеве срібло витісняє водень з розчину HI .

5.3.4. Вплив комплексоутворення на напрям ОВР

Якщо в результаті окисно-відновної реакції утворюються комплексні сполуки, в яких роль комплексоутворювача відіграють потенціал визначальні іони, то концентрація цих іонів в розчині різко зменшується. В результаті цього змінюється потенціал напівреакцій, що може привести до зміни напрямку окисно-відновної реакції.

Приклад 10. Визначити напрям перебігу реакцій при $25^\circ C$ в системах:



якщо концентрації HBr та HI в розчині складає 2 моль/л, а тиск водню дорівнює 101,325 кПа.

Рішення. 1. Розрахуємо концентрацію іонів Hg^{2+} , що утворюються в результаті дисоціації іонів $[HgBr_4]^{2-}$. При цьому допускається, що концентрація іонів Br^- в розчині дорівнює концентрації HBr і складає 2 моль/л:

$$K_{(нест)} [HgBr_4]^{2-} = \frac{c(Hg^{2+}) \cdot c^4(Br^-)}{c([HgBr_4]^{2-})} = 2 \cdot 10^{-22}.$$

Звідки:

$$c(\text{Hg}^{2+}) = \frac{K_{(\text{нест})} \cdot c([\text{HgBr}_4]^{2-})}{c^4(\text{Br}^-)} = \frac{2 \cdot 10^{-22} \cdot 1}{2^4} = 1,25 \cdot 10^{-23} \text{ моль/л.}$$

2. Розрахуємо значення рівноважного потенціалу $E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0}$ при даній концентрації іонів Hg^{2+} :

$$\begin{aligned} E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0} &= E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0}^0 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{c(\text{Hg}^{2+})} = \\ &= 0,85 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{1,25 \cdot 10^{-23}} = 0,174 \text{ В.} \end{aligned}$$

3. Розрахуємо значення потенціалу $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2^0}$, припустив, що концентрація іонів H^+ дорівнює концентрації HI і складає 2 моль/л:

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2^0} = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2^0}^0 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{c^2(\text{H}^+)} = 0 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{2^2} = 0,18 \text{ В.}$$

4. Визначимо напрям реакції «а». Оскільки в цьому випадку більш високе значення має потенціал ртуті, то іони Hg^{2+} окисляють молекулу водню і реакція «а» протікає справа наліво.

5. Розрахуємо концентрацію іонів Hg^{2+} , що утворюються в результаті дисоціації іонів $[\text{HgI}_4]^{2-}$. При цьому допускається, що концентрація іонів I^- в розчині дорівнює концентрації HI і складає 2 моль/л:

$$K_{(\text{нест})}[\text{HgI}_4]^{2-} = \frac{c(\text{Hg}^{2+}) \cdot c^4(\text{I}^-)}{c([\text{HgI}_4]^{2-})} = 1,48 \cdot 10^{-30}.$$

Звідки

$$c(\text{Hg}^{2+}) = \frac{K_{(\text{нест})} \cdot c([\text{HgI}_4]^{2-})}{c^4(\text{I}^-)} = \frac{1,48 \cdot 10^{-30} \cdot 1}{2^4} = 9,25 \cdot 10^{-32} \text{ моль/л.}$$

6. Розрахуємо значення рівноважного потенціалу $E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0}$ при даній концентрації іонів Hg^{2+} :

$$\begin{aligned} E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0} &= E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0}^0 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{c(\text{Hg}^{2+})} = \\ &= 0,85 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{9,25 \cdot 10^{-32}} = -0,65 \text{ В.} \end{aligned}$$

7. Визначимо напрям реакції «б». Оскільки в цьому випадку більш високе значення має потенціал водню, то іони H^{2+} окисляють ртуть і реакція «б» протікає зліва направо.

Література

1. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія: Підручник для студентів вищ. навч. закладів. - Київ; Ірпінь: ВТФ «Перун», 1998. – 480 с.
2. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Ключєва Р.Г. Загальна та неорганічна хімія. Вінниця: НОВА КНИГА, 2003. – 468 с.
3. Загальна хімія: підручник / Панасенко О. І. [та ін.]. – Запоріжжя, 2015. - 422 с.
4. Раскола Л. А., Загальна хімія. Теорія та практика: навчальний посібник / Л. А. Раскола, Т. О. Кіосе. – Одеса: Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2019. – 212 с.
5. Григор'єва, В. Загальна хімія [Текст] / В.В. Григор'єва, В.М. Самійленко, А.М. Сич. – К. : Вища школа, 1991. – 431 с
6. Яворський В.Т. Основи теоретичної хімії: підручник – Л. : Львівська політехніка, 2010. – 348 с.
7. Скопенко В.В. Найважливіші класи неорганічних сполук: навч. посіб. / В.В. Скопенко, В.В. Григор'єва. – К. : Либідь, 1996. – 152 с.
8. Тихонов В.І., Третяк С.Ю., Хмарська Л.О. Основи загальної хімії: навчальний посібник – Дніпропетровськ: ДВНЗ УДХТУ, 2013 – 177 с.
9. Хімія. Підручник. Частина І. Загальна хімія. За ред. акад. УАН Голубєва А.В. – К.: Кондор-Видавництво., 2016. – 264 с.

ЗМІСТ

ВСТУП	3
1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ І ЗАКОНИ ХІМІЇ	5
1.1 Найважливіші поняття хімії	5
1.1.1 Атом	6
1.1.2 Молекула	9
1.1.3 Хімічний елемент	11
1.1.4 Прості та складні речовини	16
1.1.5 Кількісні характеристики	17
1.2 Основні закони хімії	24
1.2.1 Стехіометричні закони	24
1.2.1.1 Закон збереження маси і енергії	24
1.2.1.2 Закон сталості складу	25
1.2.1.3 Закон простих і кратних відношень	25
1.2.1.4 Закон еквівалентів	25
1.2.1.5 Закон об'ємних співвідношень Гей-Люссака	26
1.2.1.6 Закон Авогадро	27
1.2.1.7 Основні газові закони	29
2 ХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ	34
2.1 Класифікація хімічних реакцій	35
2.1.1 Класифікація за ознакою зміни кількості і складу речовин	35
2.1.2 Класифікація за валентним станом атомів	37
2.1.3 Класифікація за напрямком перебігу реакції	37
2.1.4 Класифікація за фазовим станом	38
2.1.5 Класифікація за енергетичними ефектами	38
2.1.6 Класифікації за іншими ознаками	39
2.1.7 Основні закономірності перебігу хімічних реакцій. Термодинамічні параметри (функції) стану системи	40
2.1.7.1 Перший закон термодинаміки	41
2.1.7.2 Тепловий ефект хімічної реакції	42
2.1.8 Термохімічні рівняння	43
2.1.9 Теплові ефекти деяких перетворень	48
2.2 Напрями хімічних реакцій	48
2.2.1 Ентропія	49
2.2.2 Ентальпійний та ентропійний фактори. Енергія Гіббса	51
2.3 Хімічна рівновага	53
2.3.1 Константа рівноваги	54
2.3.2 Вільна енергія та константа рівноваги	56
2.3.3 Зміщення хімічної рівноваги. Принцип Ле Шательє	58
3 ХІМІЧНА КІНЕТИКА	62
3.1 Залежність швидкості хімічної реакції від концентрації реагентів	63
3.2 Залежність швидкості від температури	64
4 РОЗЧИНИ	68

4.1	Основні характеристики розчинів та інших дисперсних систем	68
4.2	Способи вираження концентрації розчинів	69
4.3	Термодинаміка розчинення та розчинність	74
4.4	Властивості розбавлених розчинів неелектролітів	75
4.5	Властивості розчинів електролітів	80
4.5.1	Характеристики розчинів електролітів та їх колігативні властивості	80
4.5.2	Вплив природи розчинника, концентрації і температури на ступінь дисоціації	85
4.5.3	Константа дисоціації	86
4.5.4	Зв'язок ступеня дисоціації та константи дисоціації (закон розведення В.Оствальда)	87
4.5.5	Електролітична дисоціація води. Водневий показник	87
4.5.6	Іонообмінні реакції	89
4.5.7	Добуток розчинності	90
4.5.8	Гідроліз солей	93
5	ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ (ОВР)	98
5.1	Розташування коефіцієнтів у рівняннях ОВР методом електронного балансу	100
5.2	Електродні і окисно-відновні потенціали та їх використання	102
5.3	Вплив різних факторів на напрям перебігу окисно-відновних реакцій	106
5.3.1	Вплив величини рН розчину на напрям перебігу ОВР	107
5.3.2	Вплив температури на напрям перебігу ОВР	108
5.3.3	Вплив величини ДР (доданок розчинності) малорозчинного продукту на напрям перебігу ОВР	109
5.3.4	Вплив комплексоутворення на напрям ОВР	110
	Література	112